



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

*«Απορρόφηση εδαφικού σεληνίου σε φυτικά είδη καλλιέργειας  
τριφυλλιού και μαρουλιού υπό διαφορετικές συνθήκες εδαφικής  
οξύτητας»*



**ΤΣΙΟΥΜΠΡΗ ΜΥΡΤΩ**

Επιβλέπουσα: Μαρία Οικονόμου, Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ 2014



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**«Απορρόφηση εδαφικού σεληνίου σε φυτικά είδη  
καλλιέργειας τριφυλλιού και μαρουλιού υπό διαφορετικές  
συνθήκες εδαφικής οξύτητας»**

**Εξεταστική Επιτροπή**

ΟΙΚΟΝΟΜΟΥ ΜΑΡΙΑ: Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΓΑΣΠΑΡΑΤΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ: Λέκτορας Τμήματος Γεωπονίας ΑΠΘ

ΜΗΤΣΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ: Λέκτορας ΕΚΠΑ

ΑΘΗΝΑ 2014

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες.....	3
Abstract.....	4
Περίληψη.....	6-7
Εισαγωγή.....	7-10
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</u></b> .....	<b>11</b>
1.1 Χημικό στοιχείο.....	12-13
1.1.2 Προέλευση.....	13-15
1.1.3 Χρήσεις.....	16
1.2 Χημικές μορφές και διαθεσιμότητα.....	17
1.2.1 Έδαφος.....	17-34
1.2.2 Φυτά.....	35-41
1.2.3 Άνθρωπος.....	42-50
1.2.4 Ζώα.....	51-56
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</u></b> .....	<b>57</b>
2.1 Περιγραφή ποικιλιών.....	57
2.1.1 Ψυχανθή-Τριφύλλι.....	57-65
2.1.2 Σύνθετα-Μαρούλι.....	66-74
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</u></b> .....	<b>75</b>
3.1 Πειραματική εργασία.....	75
3.1.1 Περιγραφή πειράματος.....	75-82
3.2 Εργαστηριακή εργασία.....	83
3.2.1 Υλικά και μέθοδοι.....	83-89
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4</u></b> .....	<b>90</b>
4.1 Εδαφολογικά χαρακτηριστικά.....	90-100
4.2 Περιεκτικότητες σεληνίου σε εδάφη και φυτά.....	101-105

<b>4.3 Στατιστική Επεξεργασία Δεδομένων.....</b>	<b>105-117</b>
<b>4.4. Συμπεράσματα – Προτάσεις.....</b>	<b>118-123</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>124-134</b>

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

---

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πρωτίστως, την κα. Οικονόμου Μαρία, καθηγήτρια του τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος ΕΚΠΑ, για την εμπιστοσύνη ανάθεσης του θέματος και την αμέριστη βοήθεια και κατανόηση που έδειξε όλο το χρονικό διάστημα του πειράματος και της συγγραφής. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης, τον κ. Γασπαράτο Διονύσιο, λέκτορα του Τμήματος Γεωπονίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, για τη σημαντική συμβολή του στην υλοποίηση του πειραματικού σκέλους και τη βοήθειά του στην εξαγωγή επιστημονικών συμπερασμάτων. Στη συνέχεια, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Μήτση Ιωάννη, λέκτορα του τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος ΕΚΠΑ, για την άμεση και συνεχή βοήθειά του στο πειραματικό στάδιο καύσης των φυτικών δειγμάτων, καθώς ήταν πάντα πρόθυμος να λύσει κάθε πιθανή απορία μου. Τέλος, από τον Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την κα. Μεγρέμη Ιφιγένεια, μέλος ΕΔΙΠ, για τη συμμετοχή της στο Χημείο, όταν χρειαζόμουν τη γνώση και βοήθειά της σε απαιτητικές στιγμές έντονης εργασίας της. Σημαντική επιπροσθέτως, κρίνεται κατά τη γνώμη μου, η συμβολή της κα. Γκιντώνη Ελένης, διευθύντρια ΔΥΠΟΓΕ του ΙΓΜΕΜ, για τη βοήθειά της στον προσδιορισμό συγκέντρωσης σεληνίου των φυτικών εκχυλισμάτων. Επίσης, εκφράζονται ευχαριστίες προς τον ΕΛΚΕ του ΕΚΠΑ (ΚΕ 11078) για την οικονομική υποστήριξη (κάλυψη των εξόδων χημικών αναλύσεων).

Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω τον κ. Μουστάκα Νικόλαο, καθηγητή Εδαφολογίας του τμήματος Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την άμεση συγκατάθεσή του στη διεξαγωγή των πειραματικών αναλύσεων στον χώρο του εργαστηρίου Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας, με το ανάλογο κόστος αντιδραστηρίων.

Κλείνοντας αυτή την ενότητα, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Δάλλα Στέλιο, υπεύθυνο χημικό του εργαστηρίου Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας, διότι μου προσέφερε την αμέριστη επιστημονική βοήθειά του, κατά τη διάρκεια όλων των εδαφικών αναλύσεων και μετρήσεων.

# ABSTRACT

---

This present study is part of the Master of Science (MsC) titled "Applied Environmental Geology" of the National University of Athens.

Selenium belongs to metalloids with characteristic chemical and physical properties which are intermediate metals and non-metals, which occurs at 4 oxidation states: selenate ( $6^+$ ), selenite ( $2^+$ ), selenide ( $2^-$ ) and elemental form (0).

Selenium is characterized by a wide range of applications in industry, mainly in elemental form. It finds application in improving the machinability and porosity in steel, the discoloration and staining glass, it is used as catalyst in chemical reagents, lubricants and medicaments. Because of its unique properties of the semiconductor, the high purity selenium is used in xerography, in photoelectric cells, rectifiers and solar cells.

The antioxidant capacity of selenium makes it essential to human health. Trace amounts of selenate or sodium selenite are added to poultry feed, pigs, cattle and dairy cattle, in order to secure the daily nutritional requirements in selenium.

Because the mobility and uptake of selenium by plants and animal organisms are significantly determined by soil factors that contribute to bioavailability, the cultivation of two plant species (alfalfa and lettuce) in acidic and alkaline environment in order to study the soil acidity as one of the most critical indicators of interaction between soil solution and plant species, was the main subject of this study.

Cultivation was carried out in a greenhouse under controlled environmental conditions, of the Agricultural University of Athens. In these cultivations was added selenium (sodium selenate  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  1 M) in two installments stages, concentration 5 ppm each one, with an interval of about two months to investigate the selenium absorption by plant tissue suitable for human and animal use.

The plant samples were separated according to their soil growth substrate, in acidic and alkaline environment. In order to the better comparison between selenium values in soil and plant tissues, as well as to achieve reliable results, all samples of two cultivations contain samples as controls and replicates. The measurements, which are derived from soils and plant tissues, showed remarkable selenium absorption difference depending on the crop. Specifically, the cultivation of clover (shoots and

roots) scored the highest selenium levels in acidic soil conditions, contrary to the seedlings of lettuce, which absorbed bioavailable selenium in alkaline conditions.

By combining the experimental procedure and selenium values, which were determined in all the samples of plants, showed that the acidic soil substrate is suitable for the absorption of selenium in the cultivation of clover. In contrast to the clover, the cultivation of lettuce plants, showed that optimal range field pH values are the alkaline range, to achieve higher selenium accumulation performance.

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Η παρούσα διπλωματική διατριβή εντάσσεται στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος ειδίκευσης με τίτλο «Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία» του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Το σελήνιο ανήκει στα μεταλλοειδή με χαρακτηριστικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, οι οποίες είναι ενδιάμεσες μετάλλων και αμετάλλων, το οποίο συναντάται σε 4 οξειδωτικές καταστάσεις με σθένη  $6^+$ ,  $4^+$ ,  $2^-$  και  $0$  (στοιχειακή μορφή). Το σελήνιο διαθέτει μεγάλο εύρος εφαρμογών στη βιομηχανία, κυρίως στη στοιχειακή του μορφή. Βρίσκει εφαρμογή στη βελτίωση της μηχανικής επεξεργασίας και πορώδους στο χάλυβα, στον αποχρωματισμό και χρώση γυαλιού, καταλύτης, χημικά αντιδραστήρια, λιπαντικά και φάρμακα. Λόγω των μοναδικών ημιαγωγικών ιδιοτήτων του, το σελήνιο υψηλής καθαρότητας χρησιμοποιείται στη ξηρογραφία, σε φωτοηλεκτρικά κύτταρα, ανορθωτές και ηλιακά κύτταρα.

Η αντιοξειδωτική ικανότητα του σεληνίου το καθιστά απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία. Ποσότητες ίχνους σεληνικού (selenate) ή σεληνιτών (selenite) νατρίου, προστίθενται σε ζωοτροφές πουλερικών, χοίρων, βοοειδών και γαλακτοπαραγωγικών βοοειδών, προς κάλυψη των ημερήσιων διατροφικών απαιτήσεων σε σελήνιο. Δεδομένου ότι η κινητικότητα και πρόσληψη του σεληνίου από τα φυτά και τους ζωικούς οργανισμούς καθορίζεται σημαντικά από εδαφικούς παράγοντες, οι οποίοι συμβάλλουν στη βιοδιαθεσιμότητά του, η καλλιέργεια δύο φυτικών ειδών (τριφύλλι και μαρούλι) σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον, ώστε να μελετηθεί η εδαφική οξύτητα ως ένας από τους κρισιμότερους δείκτες αλληλεπίδρασης μεταξύ εδαφικού διαλύματος και φυτικού είδους, απετέλεσε αντικείμενο της παρούσας έρευνας. Η καλλιέργεια έγινε σε θερμοκήπιο υπό ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος, του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Στις καλλιέργειες αυτές έγινε προσθήκη σεληνίου (sodium selenate  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  1 M) σε δύο στάδια δόσεων, συγκέντρωσης 5 ppm η καθεμία, με χρονική διαφορά δύο μηνών περίπου, ώστε να διερευνηθεί η απορρόφηση σεληνίου μέσω φυτικών ιστών καλλιιεργειών, κατάλληλες προς ανθρώπινη και ζωική χρήση.



Τα δείγματα καλλιεργειών διαχωρίστηκαν ανάλογα με το εδαφικό υπόστρωμα ανάπτυξής τους, σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον. Για την καλύτερη σύγκριση τιμών σεληνίου σε έδαφος και φυτικούς ιστούς, όπως επίσης την επίτευξη αξιόπιστων αποτελεσμάτων, το σύνολο των δειγμάτων κάθε καλλιέργειας περιείχε δείγματα ως μάρτυρες και ως επαναλήψεις. Οι μετρήσεις οι οποίες προήλθαν από έδαφη και φυτικούς ιστούς, έδειξαν αξιοσημείωτη διαφορά απορρόφησης σεληνίου ανάλογα την καλλιέργεια. Συγκεκριμένα η καλλιέργεια τριφυλλίου (βλαστοί και ρίζες) σημείωσε τα υψηλότερα ποσοστά σεληνίου, σε όξινες εδαφικές συνθήκες, αντίθετα προς τα φυτάρια μαρουλιού, τα οποία απορρόφησαν το βιοδιαθέσιμο σελήνιο σε αλκαλικές συνθήκες.

Από τον συνδυασμό της πειραματικής διαδικασίας και των τιμών του σεληνίου που προσδιορίστηκαν στο σύνολο των δειγμάτων φυτών συνάγεται ότι το όξινο εδαφικό υπόστρωμα είναι καταλληλότερο για την απορρόφηση του σεληνίου κατά την καλλιέργεια του τριφυλλίου. Αντίθετα, από την καλλιέργεια του μαρουλιού, συνάγεται ότι βέλτιστο φάσμα πεδίου τιμών pH είναι η αλκαλική περιοχή, ώστε να επιτευχθεί υψηλότερη απόδοση συσσώρευσης σεληνίου.

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

Το σελήνιο αποτελεί χημικό στοιχείο της VI<sub>A</sub> Ομάδας του Περιοδικού Πίνακα και συμπεριλαμβάνεται στα αμέταλλα με ατομικό αριθμό ( $Z$ )  $\approx 79$ . Χαρακτηρίζεται από παρόμοιες χημικές ιδιότητες με το θείο (S) και το οξυγόνο (O), λόγω του ίδιου αριθμού ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας (ηλεκτρονιακό σθένος).

Σε βιοτικό επίπεδο, το σελήνιο συγκαταλέγεται στα ιχνοστοιχεία (μικροστοιχεία), εξαιτίας της μειωμένης παρουσίας του σε φυτικούς και ζωικούς ιστούς, γεγονός το οποίο οφείλεται, στο ανεπαρκές εύρος συγκέντρωσής του στην παγκόσμια εδαφική διαστρωμάτωση. Το σελήνιο συναντάται στο μανδύα και στο γήινο φλοιό σε συγκεντρώσεις 0,09 mg/kg και από 0,03 έως 4,08 mg/kg, αντίστοιχα, ενώ χαρακτηρίζεται από άνιση γεωλογική και εδαφική κατανομή, γεγονός το οποίο δικαιολογεί την παρουσία σεληνιούχων και μη εδαφών ανά τις ηπείρους (*Broadley et al., 2006*). Έχει παρατηρηθεί πως οι διάφορες μορφές σεληνίου (οργανικές και ανόργανες ενώσεις) τείνουν να συσσωρεύονται σε μητρικά πετρώματα ανθρακικής προέλευσης όπως, θραύσματα ψαμμίτη, σχιστόλιθου, γρανίτη και φωσφορικών πετρωμάτων (*Exponent, 2010*). Στην παγκόσμια διαβάθμιση τιμών περιεκτικότητας εδαφικού σεληνίου, οι χώρες οι οποίες διαθέτουν πλούσια εδαφικά υποστρώματα του στοιχείου είναι η Κίνα, η Ν. Ζηλανδία, ο Καναδάς, οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (Η.Π.Α.), η Αυστραλία και η Ινδία. Σε ορισμένες από τις παραπάνω έχουν παρουσιασθεί προβλήματα σε οικόσιτα ζώα και πληθυσμούς, λόγω υπερεπάρκειας του στοιχείου σε όρια τοξικότητας.

Κύρια πηγή τροφοδοσίας του συστήματος με σελήνιο, αποτελεί το μητρικό πέτρωμα, το οποίο μέσω των διεργασιών εδαφογένεσης (υδρόλυση, ενυδάτωση, οξείδωση, διάλυση) απελευθερώνει στο εδαφικό διάλυμα ποσότητες του στοιχείου, το οποίο πλέον καθίσταται υδατοδιαλυτό και άμεσα προσλήψιμο από τα φυτά. Σημαντική συμβολή στην παγκόσμια τροφοδοσία των οικοσυστημάτων, αποτελεί η ηφαιστειακή δραστηριότητα, μέσω της οποίας απελευθερώνονται τεράστιες ποσότητες πτητικών ενώσεων θείου και σεληνίου στην ατμόσφαιρα, οι οποίες στη συνέχεια καθιζάνουν στην γήινη επιφάνεια και εισέρχονται στον κύκλο δημιουργίας και ανακύκλωσης του στοιχείου (*Ralston et al., 2008*). Στις περιβαλλοντικές πηγές

σεληνίου συγκαταλέγονται τέλος, τα θαλάσσια οικοσυστήματα, τα οποία σύμφωνα με μελέτες, συμβάλλουν στην παραγωγή πτητικών ενώσεων σεληνίου στην ατμόσφαιρα, μέσω εξάτμισης και ατμοσφαιρικής μεταφοράς. Έχει παρατηρηθεί σημαντική παρουσία ποσοτήτων αέριων μορφών σεληνίου σε επιφανειακά ωκεάνια ύδατα, ενώ η παραγωγή τους είναι στενά συνδεδεμένη με τον κύκλο του θείου (*Amouroux et al., 2001*). Αντίθετα με τις φυσικές πηγές προέλευσης του σεληνίου, η ανθρωπογενής δραστηριότητα παράγει και εισάγει στο περιβαλλοντικό οικοσύστημα το μεγαλύτερο μελετώμενο ποσοστό του στοιχείου μέσω διεργασιών, όπως η καύση ορυκτών καυσίμων, η αποτέφρωση αστικών αποβλήτων, η έκπλυση εδάφους, η τήξη μετάλλων και η εφαρμογή λιπασμάτων (*Dhillon, 2003*).

Στο έδαφος το σεληνίο συναντάται σε οργανική και ανόργανη μορφή, φαινόμενο το οποίο ελέγχεται κυρίως από εξωγενείς συνθήκες του εδαφικού διαλύματος, όπως η παρουσία οργανικής ύλης, η εδαφική οξύτητα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η κλάση του εδάφους και η επίδραση στοιχείων ανταγωνισμού. Το σύνηθες φάσμα περιεκτικότητας σεληνίου σε εδαφικά προφίλ κυμαίνεται από 0,1 έως 2 ppm, με εξαίρεση εδάφη τα οποία χαρακτηρίζονται ως σεληνιούχα, υπερβαίνοντας όρια συγκέντρωσης εδαφοδιαλύματος άνω των 1000 ppm. Στις ανόργανες ενώσεις σεληνίου περιλαμβάνονται ο σεληνίτης (selenite), ο οποίος αποτελεί το ανιόν του ασθενούς σεληνικού οξέος ( $H_2SeO_3$ ) και το σεληνικό (selenate) ανιόν του ισχυρού σεληνικού οξέος ( $H_2SeO_4$ ). Την οργανική του υπόσταση αντιπροσωπεύουν το σεληνίδιο (selenide) και μεγαλομοριακές ενώσεις σεληνομεθειονίνης και σεληνοκυστεΐνης, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στη δημιουργία πρωτεϊνικών δομών σε κυτταρικό περιβάλλον. Επίσης, το σεληνίο δύναται να εμφανισθεί υπό στοιχειακή μορφή σε συνθήκες χαμηλού οξειδοαναγωγικού περιβάλλοντος, με την εμφάνιση ερυθρού κρυσταλλικού ή μαύρου άμορφου κόκκου, ο οποίος είναι ελάχιστα διαλυτός (*Broadley et al., 2006, Funwie, 2012, Keskinen, 2012*).

Το εδαφικό διάλυμα αποτελεί τον πρωταρχικό ταμιευτήρα σεληνίου για την εισροή αυτού, εντός του φυτικού σώματος, μέσω του ριζικού συστήματος. Τα φυτά προσλαμβάνουν το στοιχείο είτε με τη μορφή σεληνίτη είτε σεληνικού, με διαφορετική διαδικασία απορρόφησης και στη συνέχεια είτε το αποθηκεύουν σε συγκεκριμένους ιστούς, είτε χρησιμοποιείται προς δημιουργία μεγαλομοριακών βιολογικών ενώσεων. Ανάλογα με την ικανότητά τους στη συσσώρευση σεληνίου, οι φυτικές οικογένειες διαχωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: τα φυτά υπερσυσσωρευτές, με όρια συγκέντρωσης από 1000 έως 10000 mg/kg ξηρής ουσίας

και βασικούς εκπροσώπους τα γένη, *Astragalus*, *Stanleya*, *Machaerothera*, *Oenopsis* και *Xylorhiza*, τα φυτά δείκτες ή δευτερεύοντες συσσωρευτές, τα οποία σε σπάνιες περιπτώσεις ξεπερνούν τα 100 ppm περιεκτικότητας στον ξυλώδη ιστό και τα φυτά μη-συσσωρευτές, τα οποία βιοσυσσωρεύουν λιγότερο ποσοστό σεληνίου από τις προαναφερθείσες κατηγορίες και αποτελούν τα πλέον ευαίσθητα φυτικά είδη σε τοξικότητα σεληνίου. Το σελήνιο δεν θεωρείται απαραίτητο χημικό στοιχείο για την ομαλή λειτουργία και ανάπτυξη των φυτών, ωστόσο αποτελούν το συνδετικό κρίκο μεταξύ εδάφους και ανώτερων οργανισμών (άνθρωπος, ζώα), για τους οποίους διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην διασφάλιση και θωράκιση βιοτικών λειτουργιών (*Wilhelm 2010, Hasanuzzaman et al., 2010, Ralston et al.2008, Dhillon 2003*).

Σε επίπεδο ανθρώπινου και ζωικού οργανισμού, το σελήνιο συμβάλλει σημαντικά στην ισορροπημένη λειτουργία του αντιοξειδωτικού συστήματος του κυττάρου, όντας βασικό δομικό συστατικό της υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης, ένζυμο το οποίο ανήκει στο πρωτεύον σύστημα άμυνας κατά των ελεύθερων ριζών, οι οποίες παράγονται σε συνθήκες οξειδωτικού στρες και η ελλιπής καταστροφή τους οδηγεί σε διάλυση των φωσφολιπιδικών μεμβρανών και κυτταρικό θάνατο (*Πατίκας Δ., 2012, Kumar and Priyadarsini 2014, Cobo-Angel et al., 2014, Moghadaszadeh and Beggs, 2006*). Στον άνθρωπο, η επαρκής ημερήσια τροφοδοσία του οργανισμού μέσω διατροφής ή συμπληρωμάτων, αποτρέπει από ασθένειες όπως, καρδιαγγειακές παθήσεις, εγκεφαλική δυσλειτουργία, μυϊκές διαταραχές, μορφές καρκίνου, εμφάνιση διαβήτη Τύπου 2, AIDS, καθώς επίσης συμβάλλει στην αύξηση της ανδρικής γονιμότητας. Ασθένειες λόγω ανεπάρκειας του στοιχείου έχουν καταγραφεί στο παρελθόν κυρίως σε περιοχές με εδάφη φτωχά σε σελήνιο, με κρισιμότερη την νόσο Keshan, ενώ αντίθετα έχουν παρουσιασθεί περιπτώσεις τοξικότητας σεληνίου (Ινδία) με τη μορφή σελήνωσης.

Τέλος, στα ζώα η έλλειψη σεληνίου οξύνει τη γέννηση ασθενικών νεογνών, τη μείωση παραγωγικότητας, ασθένειες του μυοκαρδίου, μειωμένη παραγωγή γάλακτος και μαλλιού, ενώ σε σοβαρές καταστάσεις χρόνιας ανεπάρκειας του στοιχείου έχει σημειωθεί μεγάλο ποσοστό ζώων (*Ghany Hefnawy and Tortora-Pirez J.L., 2010, Robson and Plant 2007*). Στα μειωμένα πλαίσια χορήγησης σεληνίου, υπάγεται η νόσος των λευκών μυών ή «white muscle disease (WMD)», με μεγαλύτερο ρυθμό εμφάνισης συγκριτικά με λοιπές νόσους, όπως η «ill-thrift», η οποία ενώ δεν συνδέεται με την νόσο λευκών μυών, εμφανίζεται σε κοινές περιοχές προσβολής ζώων.

Για το βιοτικό ρόλο του σεληνίου σε πληθώρα έμβιων οργανισμών, κρίθηκε σημαντική η υλοποίηση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής βασιζόμενη στη συσχέτιση διαφορετικού τύπου εδαφών και τη συμβολή τους στον εμπλουτισμό φυτικών ειδών με σελήνιο, το οποίο προστέθηκε μέσω χημικού αντιδραστηρίου. Συγκεκριμένα, δόθηκε βαρύτητα στην επιλογή δύο τύπων εδάφους με διαφορετικό εύρος εδαφικής οξύτητας (όξινο και βασικό) και τη χρήση τους ως υπόστρωμα ανάπτυξης καλλιέργειας μαρουλιού και αλεξανδρινού τριφυλλιού.

Αντικείμενο της εργασίας αποτέλεσε η συσχέτιση της επίδρασης του εδαφικού pH στην απορρόφηση του σεληνίου από τους φυτικούς βλαστούς των καλλιεργούμενων ειδών, όπως επίσης η πιθανή διαφοροποίηση στη βιοσυσσώρευσή του ανάμεσα στις δύο φυτικές ποικιλίες, λόγω διαφορετικών βοτανικών ιδιοτήτων. Απώτερος σκοπός κρίνεται η μελέτη και η παράθεση συμπερασμάτων, σύμφωνα με τα οποία επιλέγεται το αποδοτικότερο φάσμα τιμών εδαφικής οξύτητας για κάθε καλλιέργεια και την υψηλότερη δυνατή συσσώρευση σεληνίου, προς μελλοντική χρήση.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

---

## 1.1. Χημικό Στοιχείο

Το σελήνιο (Se) ανήκει στην VI<sub>A</sub> Ομάδα του Περιοδικού Πίνακα με ατομικό βάρος 78,96 ( $\approx 79$ ), ενώ διαθέτει παρόμοιες χημικές ιδιότητες με το οξυγόνο (O), το θείο (S), το τελλούριο (Te) και το πολόνιο (Po) όντας στοιχεία της ίδιας ομάδας του Π.Π. (*Broadley et. al, 2006*).

Το σελήνιο θεωρείται μεταλλοειδές με χαρακτηριστικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, οι οποίες είναι ενδιάμεσες μετάλλων και αμετάλλων (Εικόνα 1).

Periodic position	Group VIA, Period 4
Atomic number	34
Atomic weight	78.96
Atomic radius (uncharged)	215 pm
Stable isotopes	6
Radioactive isotopes	14
Hardness (relative units)	2
Allotropic forms	Trigonal (grey), $\alpha$ monoclinic (red), $\beta$ monoclinic (red), red amorphous, black amorphous, vitreous (black)
Melting point (amorphous)	323 K
Boiling point	958 K
Oxidation states	-2, 0, +4, +6
Electronic configuration	2-8-18-6
Electronegativity (Pauling scale)	2.54
Entropy	10.15 cal g atom <sup>-1</sup>
Enthalpies	
Fusion	5.10 kJ mol <sup>-1</sup>
Vapourization	26.32 kJ mol <sup>-1</sup>
Bond energy (Se-Se)	44 kcal mol <sup>-1</sup>
Self-diffusion coefficients (Trigonal)	$3.8 \times 10^{-12}$ cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> at 308 K
Standard reduction potentials	
Se + 2e <sup>-</sup> = Se <sup>2-</sup>	0.78 V
Se + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> Se (aq)	0.36 V

**Εικόνα 1:** Ιδιότητες σεληνίου (Πηγή: Zingaro and Cooper 1974)

Στο φυσικό περιβάλλον, το σελήνιο συναντάται σε 4 οξειδωτικές καταστάσεις με σθένη  $6^+$ ,  $2^+$ ,  $2^-$  και 0 (στοιχειακή μορφή). Διαθέτει έξι φυσικά και σταθερά ισότοπα με διαφορετικό βαθμό αφθονίας:  $^{74}\text{Se}$  (0,9%),  $^{76}\text{Se}$  (9,0%),  $^{77}\text{Se}$  (7,6%),  $^{78}\text{Se}$  (23,5%),  $^{80}\text{Se}$  (49,7%) και  $^{82}\text{Se}$  (9,2%). Ένας αριθμός ραδιενεργών ισωτόπων σεληνίου με χρόνο ημιζωής κυμαινόμενος από μερικά δευτερόλεπτα έως 104 έτη, έχουν χαρακτηριστεί και περιλαμβάνουν το  $^{77}\text{Se}$  (17,7 s),  $^{75}\text{Se}$  (120 days) και  $^{79}\text{Se}$  ( $6,5 \cdot 10^4$  έτη) (Dhillon, 2003).

Το σελήνιο συναντάται σε ίχνη στον γήινο φλοιό και μανδύα, ενώ χαρακτηρίζεται από άνιση κατανομή παγκοσμίως. Το εύρος τιμών συγκέντρωσης σε φλοιό και μανδύα κυμαίνεται από 0,03 έως 4,08 mg/kg και 0,09 mg/kg, αντίστοιχα. Εξαιτίας της χημικής συγγενείας του με το θείο, στην πλειονότητα των περιπτώσεων το αντικαθιστά σε θειούχα ορυκτά, όπως πυρίτης, χαλκοπυρίτης, σφαλερίτης και πυροτίτης. Σπάνια σχηματίζει ορυκτά, όπως ο crookesite ((Cu,Tl,Ag) $_2$ Se), ο berzelianite (CuSe $_2$ ) και ο tiemannite (HgSe) (Broadley et. al, 2006).

Σε γεωλογικούς σχηματισμούς, το σελήνιο τείνει να συσσωρεύεται σε ανθρακικά θραύσματα ψαμμίτη, σχιστόλιθου, γρανίτη και φωσφορικών πετρωμάτων. Ορισμένες από τις υψηλότερες περιεκτικότητες σεληνίου έχουν εντοπισθεί σε κοιτάσματα άνθρακα και αποθέσεις ουρανίου ψαμμιτικού τύπου (Exponent, 2010).

### 1.1.2. Προέλευση

Κύρια πηγή εμπλουτισμού με σελήνιο αποτελεί το μητρικό πέτρωμα, το οποίο υπό συνθήκες αποσάθρωσης (μηχανική, χημική, βιολογική), απελευθερώνει στο φυσικό γεωλογικό περιβάλλον ποσότητες από το στοιχείο. Ωστόσο, μία από τις σημαντικότερες φυσικές διαδικασίες παροχής σεληνίου στο περιβάλλον, είναι η ηφαιστειακή δραστηριότητα.

Κατά την παραπάνω διαδικασία, το σελήνιο σε συνδυασμό με το θείο, εξατμίζεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και απελευθερώνεται σε αέρια μορφή σε κάθε ηφαιστειακή έκρηξη. Με το πέρας της ψύξης, συμπυκνώνεται σχηματίζοντας ένα

στρώμα από ιονισμένα μικροσωματίδια, τα οποία με τη βοήθεια των κατακρημνισμάτων εισέρχονται εκ νέου στο εδαφικό σύστημα (*Ralston et al., 2008*). Υψηλές συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικού σεληνίου εισρέουν στο υδάτινο σύστημα κατά την περίοδο της ενεργούς ηφαιστειακής δραστηριότητας και συναντάται άφθονο σε ιζηματογενή πετρώματα των γεωλογικών περιόδων του Λιθανθρακοφόρου, Τριαδικού, Ιουρασικού, Κρητιδικού και Τριτογενούς.

Τα μεταλλεύματα σουλφιδίων του αργύρου (Ag), χαλκού (Cu), μολύβδου (Pb), υδραργύρου (Hg) και νικελίου (Ni) τείνουν, επίσης, να είναι πλούσια σε σελήνιο, το οποίο είναι δυνατό να απελευθερωθεί μαζί με το θείο, κατά τη διαδικασία τήξης των παραπάνω μεταλλευμάτων. Τα μεταλλεύματα ουρανίου είναι πιθανό να περιέχουν έως 600 mg Se/kg, τα οποία σε συνθήκες υψηλών πιέσεων και θερμοκρασίας (αντίστοιχες ηφαιστειακής έκρηξης), απελευθερώνουν ποσότητες εξατμιζόμενου σεληνίου και θείου στην ατμόσφαιρα (*Ralston et al., 2008*).

Η περιεκτικότητα του σεληνίου σε διάφορους πετρολογικούς τύπους ποικίλλει ανάλογα τον τρόπο δημιουργίας τους. Συγκεκριμένα, τα ιζηματογενή πετρώματα αποτελούν πλουσιότερη πηγή σεληνίου συγκριτικά με τα πυριγενή, εκ των οποίων οι σχιστόλιθοι υπερτερούν σε ποσοστό συγκέντρωσης του στοιχείου, από ψαμμίτες, ασβεστόλιθο και φωσφορικά πετρώματα. Σύμφωνα, με τον Krauskopf (1995), οι διαδικασίες οι οποίες ευθύνονται για τον εμπλουτισμό σεληνίου στα ιζηματογενή πετρώματα και λοιπούς γεωλογικούς σχηματισμούς, είναι ο μηχανικός εμπλουτισμός, όπως η καθίζηση, η προσρόφηση, η υποκατάσταση και η παρουσία οργανικής ύλης στις αποθέσεις.

Οι ψαμμίτες, λόγω φυσικών ιδιοτήτων, είναι περισσότερο διαπερατοί από ασβεστόλιθους και σχιστόλιθους, ενώ η σύνθεσή τους μεταβάλλεται πιο εύκολα. Τοπικός εμπλουτισμός του ψαμμίτη είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί, εξαιτίας καθίζησης σεληνίου από υπόγεια ύδατα μετακινούμενα μεταξύ των στρωμάτων του πετρώματος, αρκετό χρονικό διάστημα μετά την εναπόθεσή τους. Από το συνολικό ποσοστό σεληνίου στους ψαμμίτες, περίπου το 80% αποτελεί τη διαλυτή φάση του, ενώ στα πυριτικά φωσφορικά πετρώματα μόνο το 0,6% καθίσταται διαλυτό (*Dhillon, 2003*).

Επίσης, σημαντική παράμετρο αποτελούν τα θαλάσσια οικοσυστήματα, τα οποία συμβάλλουν στην παραγωγή πτητικών ενώσεων σεληνίου στην ατμόσφαιρα. Ο τρόπος μεταφοράς σεληνίου από το ωκεάνιο περιβάλλον, μέσω εξάτμισης και ατμοσφαιρικής μεταφοράς, δεν είναι πλήρως κατανοητός, λόγω έλλειψης πολλών



αντίστοιχων μελετών, ωστόσο, ίσως επηρεάζει τη παγκόσμια κατανομή σεληνίου σε θαλάσσια και χερσαία οικοσυστήματα.

Σύμφωνα με ερευνητική μελέτη (*Amouroux et al., 2001*) αέριες ενώσεις σεληνίου προσδιορίστηκαν στο βόρειο Ατλαντικό Ωκεανό, κατά τη διάρκεια ενός «Spring Bloom» σε είδη φυτοπλαγκτόν, τα οποία είναι γνωστό πως αποτελούν σημαντική πηγή ατμοσφαιρικού θείου. Αποτελέσματα μελετών αποδεικνύουν πως αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις αέριων μορφών σεληνίου συναντώνται στα επιφανειακά ωκεάνια ύδατα, ενώ η παραγωγή τους είναι στενά συνδεδεμένη με τον κύκλο του θείου.

Η παραπάνω μελέτη επικεντρώθηκε στην συμβολή των κοκκολιθοφόρων, του γένους *Emiliana huxleyi*, ως σημαντική πηγή DMS και DMSe στην ατμόσφαιρα. Οι ενώσεις του DMSe ( $\text{CH}_3 - \text{Se} - \text{CH}_3$ ) και DMSeS ( $\text{CH}_3 - \text{Se} - \text{S} - \text{CH}_3$ ) αποτέλεσαν την πλειονότητα των πτητικών μορφών που εντοπίστηκαν στα επιφανειακά ύδατα, ενώ η μέση συγκέντρωση του DMSe αντιστοιχεί σχεδόν στο 50% του συνολικού πτητικού σεληνίου. Από διαγραμματικά δεδομένα προέκυψε σημαντική συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης κοκκολιθοφόρων και DMSe, όπως επίσης συγκέντρωσης DMS-DMSe. Για να ερμηνευτεί η παραπάνω σχέση, παρατηρήθηκε πως ο σχηματισμός DMSe και DMS στο θαλάσσιο περιβάλλον, πραγματοποιείται εξαιτίας πρόσληψης ανόργανων μορφών σεληνίου και θείου διαλυμένες στο θαλάσσιο νερό από άλγες και τη βιομετατροπή τους στο κύτταρο των κοκκολιθοφόρων.

Αρκετά στάδια αναγωγής και μεθυλίωσης απαιτούνται για τον σχηματισμό βιογενών προδρόμων των δύο πτητικών μορφών που προαναφέρθηκαν. Επομένως, καθίσταται πιθανό πως κάποια επιλεκτική αφομοίωση ή βιομετατροπή του σεληνίου που πραγματοποιείται από άλγες, εξηγεί τη μεγάλη διαφορά αφθονίας των πτητικών μορφών θείου και σεληνίου. Η χημική σταθερότητα του DMSe είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη του DMS, γεγονός το οποίο θα μπορούσε να ευνοήσει τη μεγαλύτερη ποσότητα πτητικού θείου.

Σε γενικότερο πλαίσιο, από τα αποτελέσματα της μελέτης αναμένεται εποχική και τοπική διακύμανση του DMSe, η οποία ακολουθείται από το DMS, όπου περιοχές με μεγάλο υψόμετρο, στο βόρειο και νότιο ημισφαίριο, θα διαδραματίσουν καθοριστικό ρόλο. Τέλος, η παραγωγή και η εξάτμιση των πτητικών μορφών σεληνίου σχετίζεται με τη βιοποικιλότητα του φυτοπλαγκτόν, καθώς επίσης με τη δυναμική του μικροβιακού πληθυσμού.

### 1.1.3. Χρήσεις

Η παγκόσμια παραγωγή σεληνίου ανέρχεται μεταξύ 1800 – 2000 t, παραπλήσια με εκείνη του χαλκού. Πάνω από το 80% του χρησιμοποιούμενου σεληνίου λαμβάνεται ως παραπροϊόν της ηλεκτρόλυσης του χαλκού σε διυλιστήρια, με διαφορά περιεχόμενου ποσοστού σεληνίου από 2 έως 55%.

Το σελήνιο διαθέτει μεγάλο εύρος εφαρμογών στη βιομηχανία, κυρίως στη στοιχειακή του μορφή. Βρίσκει εφαρμογή στη βελτίωση της μηχανικής επεξεργασίας και πορώδους στο χάλυβα, στον αποχρωματισμό και χρώση γυαλιού, σε αρχιτεκτονικό γυαλί και ως καταλύτης. Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν καλύμματα αμμοβολής, χημικά αντιδραστήρια, λιπαντικά και φάρμακα.

Λόγω των μοναδικών ημιαγωγικών ιδιοτήτων του, το σελήνιο υψηλής καθαρότητας χρησιμοποιείται στη ξηρογραφία, σε φωτοηλεκτρικά κύτταρα, ανορθωτές και ηλιακά κύτταρα. Η αντιοξειδωτική του ικανότητα το καθιστά κατάλληλο για ενσωμάτωσή του σε μελάνια, ορυκτά και φυτικά έλαια.

Στη φαρμακοβιομηχανία, σουλφίδια σεληνίου χρησιμοποιούνται κυρίως για την αντιμετώπιση και θεραπεία της πιτυρίδας και δερματίτιδας.

Τέλος, ποσότητες ίχνους σεληνικού (selenate) ή σεληνιώδους (selenite) νατρίου, προστίθενται σε ζωοτροφές πουλερικών, χοίρων, βοοειδών και γαλακτοπαραγωγικών βοοειδών, προς κάλυψη των ημερήσιων διατροφικών απαιτήσεων σε σελήνιο (Dhillon, 2003).

## 1.2. Χημικές μορφές και βιοδιαθεσιμότητα

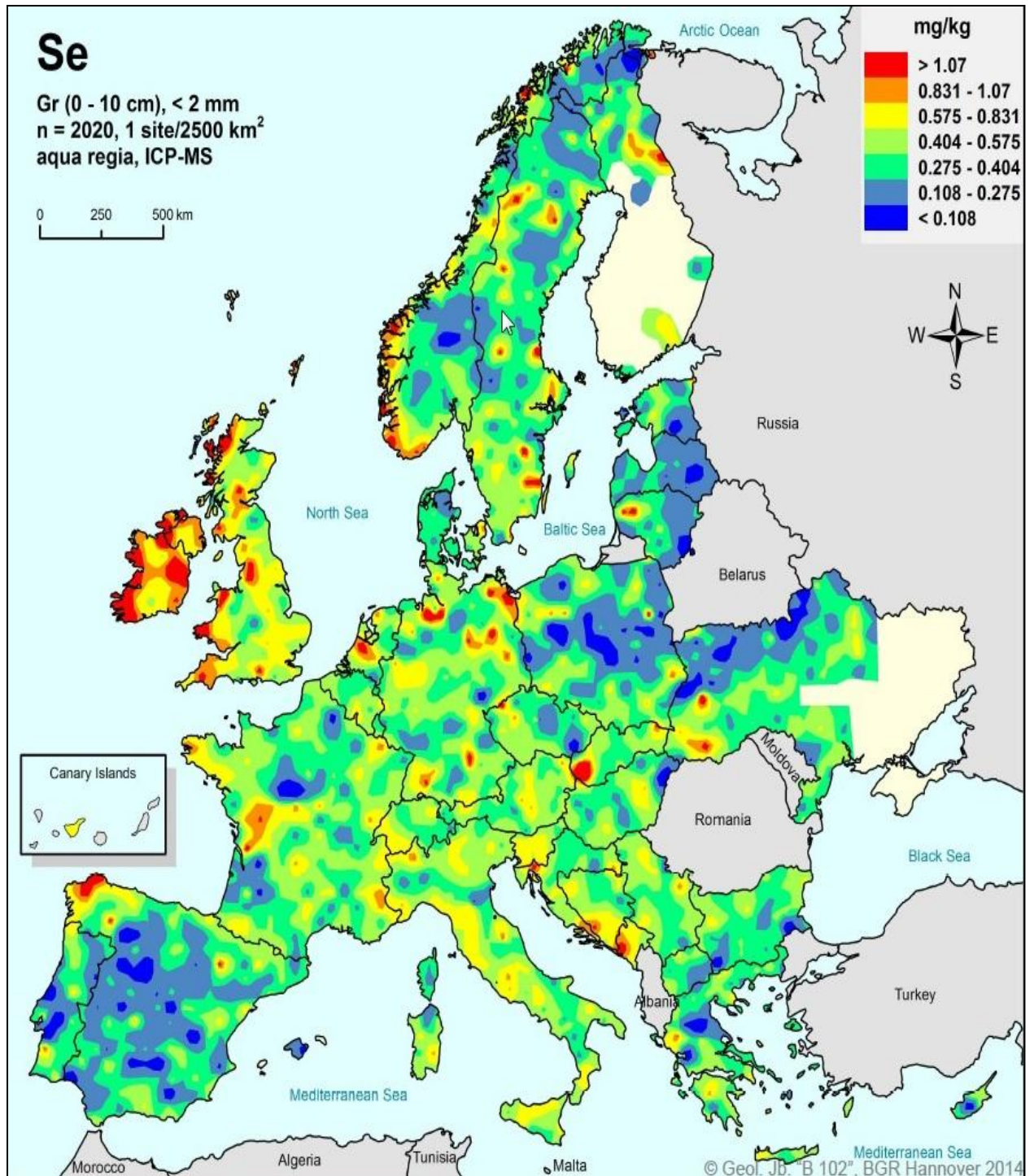
### 1.2.1. Έδαφος

Το σελήνιο συναντάται σε ποσότητες ίχνους στην παγκόσμια κλίμακα εδαφών, ωστόσο κατέχει πρωταρχική θέση στη διασφάλιση της ανθρώπινης και ζωικής υγείας, καθώς επίσης, στη θωράκιση των φυτικών ιστών από εξωγενείς παράγοντες.

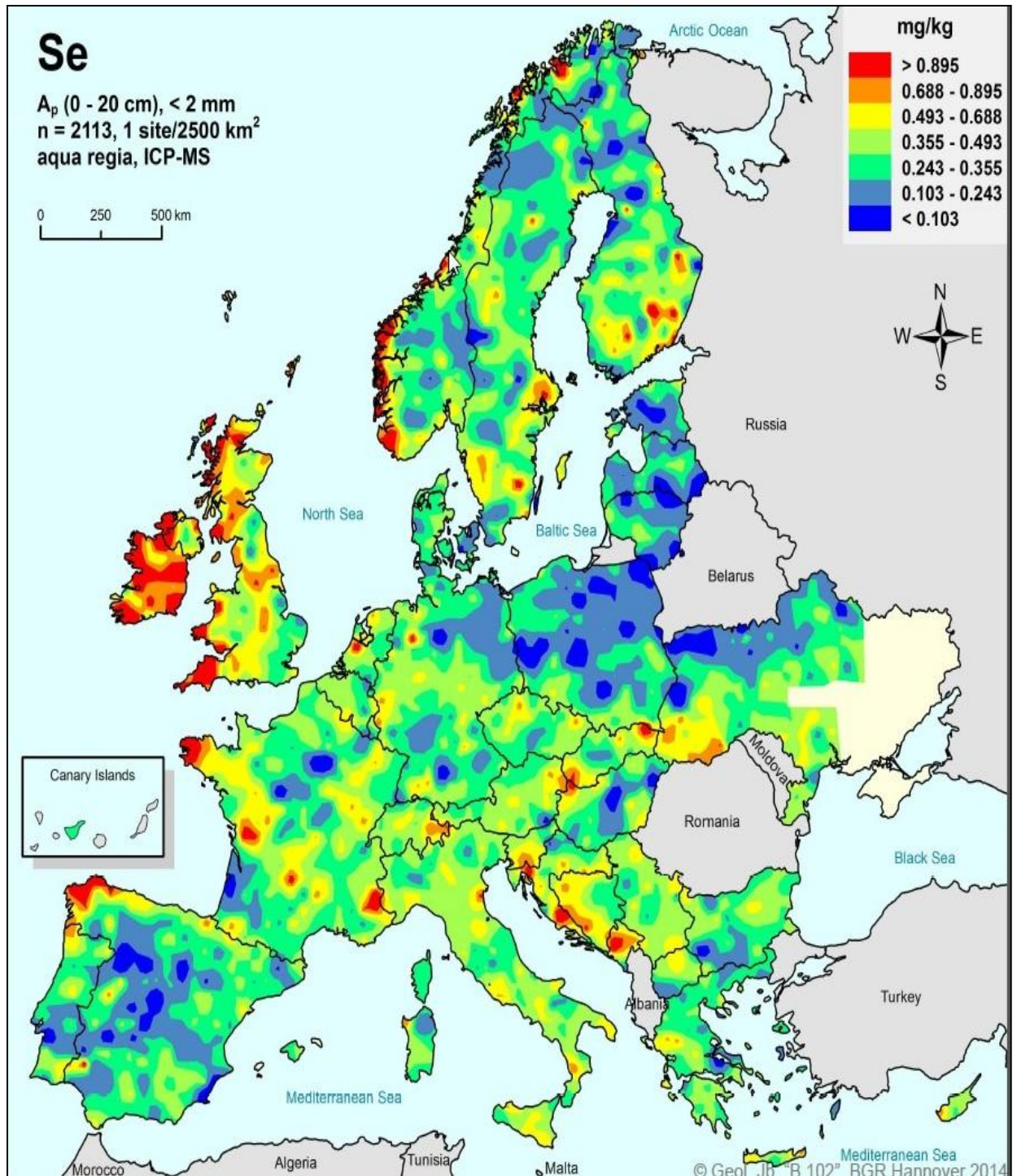
Η βασική πηγή σεληνίου, όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί το μητρικό πέτρωμα, ωστόσο υπάρχουν εδαφικές παράμετροι οι οποίες καθορίζουν τη βιοδιαθεσιμότητά του στα φυτά και εν συνεχεία στην τροφική αλυσίδα. Η κινητικότητα και απορρόφηση του σεληνίου στο εδαφικό διάλυμα ελέγχεται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh), το ποσοστό οργανικής ουσίας, τη μηχανική κλάση του εδάφους, το ποσοστό αργίλου, την οξειδωτική κατάσταση του στοιχείου (χημική μορφή), την εδαφική οξύτητα (pH) και την παρουσία ιόντων ανταγωνισμού (*Funwie, 2012*).

Το σελήνιο συσσωρεύεται στο έδαφος, ως απόρροια της αποσάθρωσης του μητρικού πετρώματος και η συγκέντρωσή του ποικίλλει στα διάφορα τμήματα των ηπείρων, λόγω διαφορετικής ορυκτολογικής σύστασης και παρουσίας πηγών εμπλουτισμού (φυσικών και ανθρωπογενών). Το σύνηθες φάσμα περιεκτικότητας σεληνίου στα εδάφη κυμαίνεται από 0,1 έως 2 ppm. Ωστόσο, σε συγκεκριμένες περιοχές, όπου η περιεκτικότητα του στοιχείου υπερβαίνει τα προαναφερθέντα όρια με τιμές, από 2 έως 10 ppm, τα εδάφη χαρακτηρίζονται ως σεληνιούχα, με ακραίες περιπτώσεις συγκέντρωσης εδαφοδιαλύματος, το οποίο κινείται σε τοξικά επίπεδα τιμών υπερβαίνοντας τα 1000 ppm (π.χ. ΗΠΑ) (*Wilhelm, 2010*).

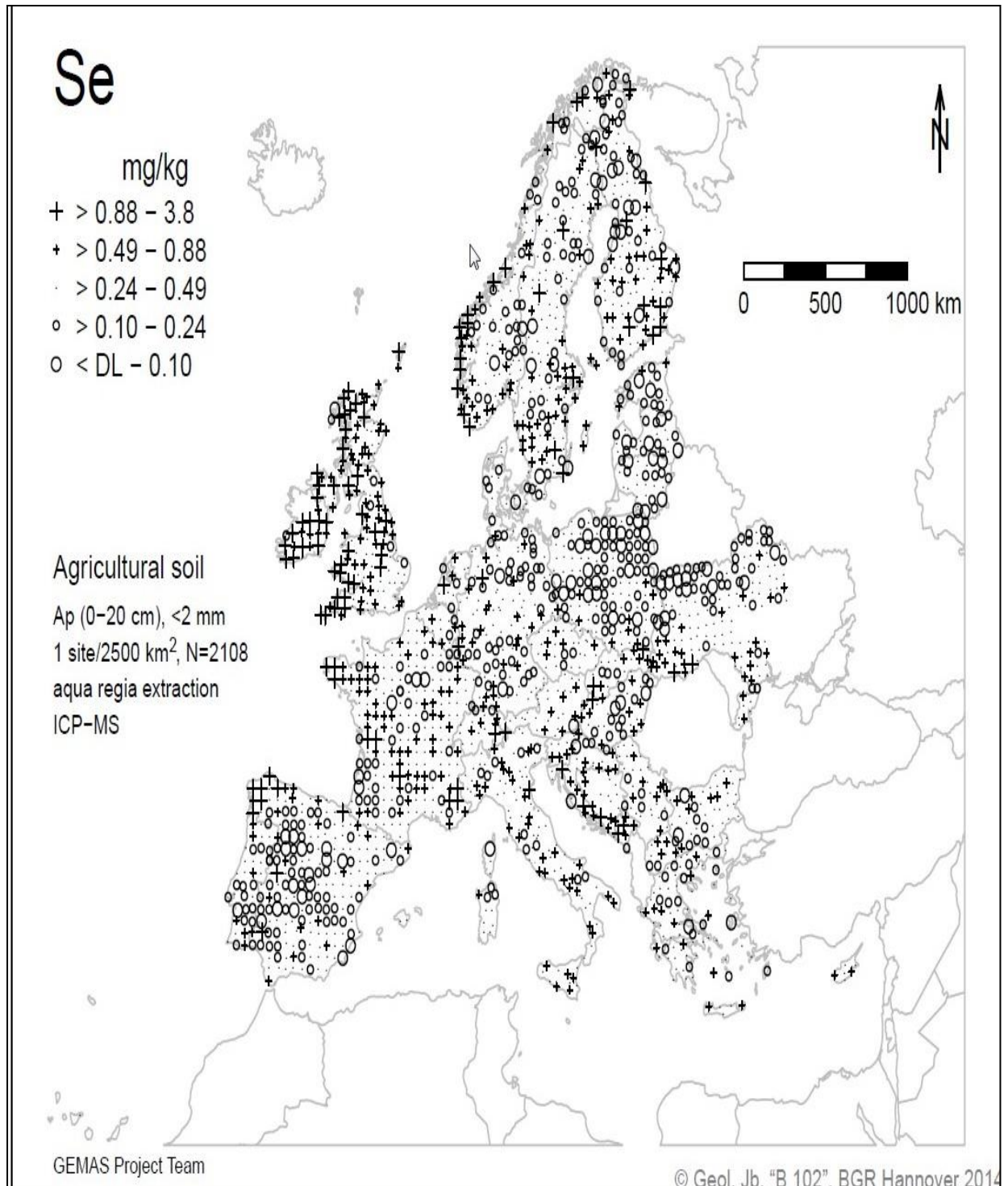
Μία από τις πιο αξιόλογες προσπάθειες ερευνών για τη χαρτογράφηση συγκέντρωσης μακροστοιχείων και ιχνοστοιχείων, παρουσιάστηκε στον «Γεωχημικό Άτλα Ευρωπαϊκών Γεωργικών Εδαφών» (2014). Τα αποτελέσματα κατηγοριοποιήθηκαν σύμφωνα με το βάθος δειγματοληψίας και ανάλυσης, καθώς επίσης την χρήση γης. Παρακάτω παρουσιάζονται οι εδαφικοί χάρτες αναφορικά με το σελήνιο στο σύνολο των ευρωπαϊκών κρατών, με διαβαθμισμένο εύρος τιμών συγκέντρωσης.



**Εικόνα 2:** Περιεκτικότητα σεληνίου σε βάθος 10 cm με μέθοδο εκχύλισης Aqua Regia και προσδιορισμό μέτρησης με ICP-MS (Chemistry of Europe's Agricultural Soils, Part A, 2014)

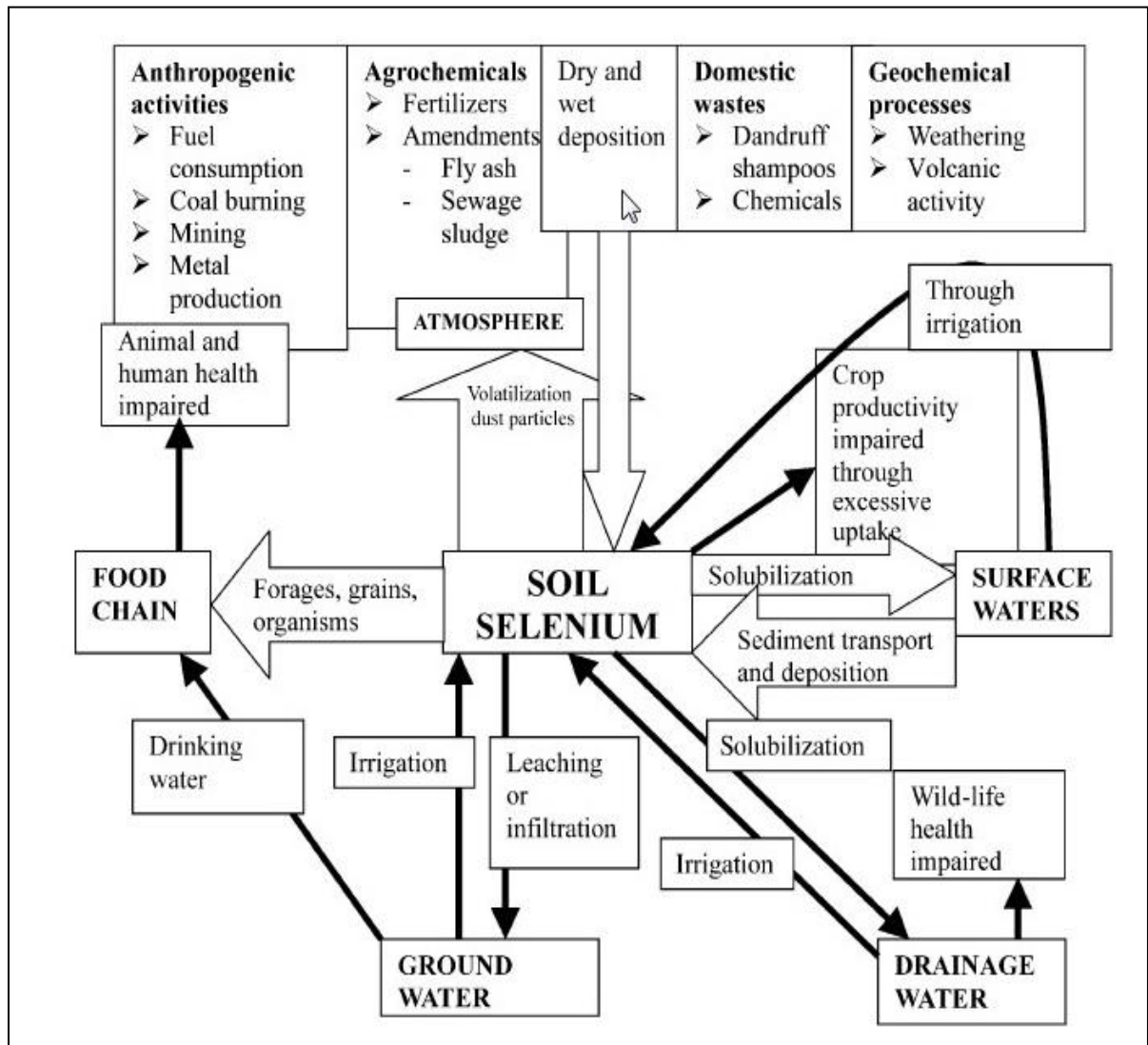


**Εικόνα 3:** Περιεκτικότητα σεληνίου σε βάθος 20 cm με μέθοδο εκχύλισης Aqua Regia και προσδιορισμό μέτρησης με ICP-MS (Chemistry of Europe's Agricultural Soils, Part A, 2014)



**Εικόνα 4:** Περιεκτικότητα σεληνίου σύμφωνα με τη χρήση γης, σε βάθος 20 cm με μέθοδο εκχύλισης Aqua Regia και προσδιορισμό μέτρησης με ICP-MS (Chemistry of Europe's Agricultural Soils, Part A, 2014)

Το εδαφικό σελήνιο αποτελεί απόρροια φυσικών και ανθρωπογενών διεργασιών, όπως, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, η θαλάσσια εξάτμιση, η καύση ορυκτών καυσίμων, η αποτέφρωση αστικών αποβλήτων, η έκπλυση εδάφους, η τήξη μετάλλων, η εφαρμογή λιπασμάτων και η πρόσληψη από φυτά και ζώα με τελικό στάδιο την απελευθέρωσή του στο περιβάλλον (Εικόνα 5).



**Εικόνα 5:** Σχηματικό διάγραμμα του κύκλου εδαφικού σεληνίου και πιθανές επιπτώσεις στο περιβάλλον (Dhillon 2003)

Αξιολογώντας τη συμβολή του σεληνίου στο περιβάλλον μέσω φυσικών διεργασιών, ο Nriagu (1989) ανέφερε πως το συνολικό ετήσιο ποσοστό ανέρχεται στους  $6-13 \cdot 10^3$  t/έτος, αποτέλεσμα το οποίο συγκλίνει αρκετά με εκείνο των Mosher και Duce (1989). Καθεμία από τις φυσικές διαδικασίες όπως, η θαλάσσια εξάτμιση, η ηφαιστειακή δραστηριότητα και τα αιωρούμενα σωματίδια σκόνης, αντιπροσωπεύουν σχεδόν το 10% του συνολικά εκπεμπόμενου σεληνίου στην ατμόσφαιρα. Η επικρατούσα μορφή σεληνίου, ως αποτέλεσμα της ηφαιστειακής δραστηριότητας και της καύσης ορυκτών καυσίμων, όπως καθορίζεται θερμοδυναμικά, αποτελεί το στοιχειακό σελήνιο. Οι θαλάσσιες βιογενετικές πηγές υπολογίζονται περίπου στο 60-80% του συνολικού σεληνίου που εκλύεται ετησίως από τη θαλάσσια μάζα.

Source	Range	Median value
Wind borne soil particles	0.01–0.35	0.18
Sea salt spray	0–1	10.55
Volcanoes	0.1–1.8	0.95
Wild forest fires	0–0.52	0.26
<i>Biogenic</i>		
Continental particulates	0–0.25	0.12
Continental volatiles	0.15–5.0	2.60
Marine volatiles	0.4–90	4.70
Total	0.66–18.0	9.30

**Εικόνα 6:** Παγκόσμιες εκπομπές σεληνίου ( $\cdot 10^6$  kg year<sup>-1</sup>) από φυσικές πηγές ( Πηγή: Nriagu 1989 )

Η βιολογική απελευθέρωση διμεθυλ-σεληνιδίου (DMSe) στην ατμόσφαιρα, θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ένας σημαντικός παράγοντας παγκόσμιας κατανομής σεληνίου. Οι βιολογικές διαδικασίες εξάτμισης ευθύνονται περίπου για το 30-50% του συνολικά ετήσιου ποσοστού εκπεμπόμενου σεληνίου.



Κατά τη διάρκεια υλοποιήσιμου πειράματος σε οικοσύστημα στο Ηνωμένο Βασίλειο σχετικά με την ανταλλαγή σεληνίου, διαπιστώθηκε (Haygarth et al. 1994), πως η υγρή εναπόθεση υπερέβαινε σημαντικά τη ξηρή, πιθανώς αντιπροσωπεύοντας μία εισροή της τάξης των 200  $\mu\text{g m}^2/\text{year}$ . Η συνεισφορά ξηρής εναπόθεσης ανέρχεται μόνο στο 2  $\mu\text{g m}^2/\text{year}$ , σε αντίθεση με τις πτητικές ροές, οι οποίες εκτιμώνται περίπου στο 100-200  $\mu\text{g m}^2/\text{year}$ .

Συγκριτικά με τις εκπομπές προερχόμενες από βιομηχανική δραστηριότητα, οι φυσικές ροές αποτελούν ποσοστό κατά πολύ μικρότερο σε ετήσια βάση, γεγονός το οποίο φανερώνει τη δυναμική συμβολή του ανθρώπου στην παγκόσμια ατμοσφαιρική κατανομή του σεληνίου, καθώς το 42% του συνολικά εκπεμπόμενου σεληνίου προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές. Η χρήση ιπτάμενης τέφρας και ιλύος από λύματα, ως φτηνό υποκατάστατο λιπασμάτων, όπως επίσης η χρήση υπόγειων υδάτων προς άρδευση εμπλουτισμένα με σελήνιο, έχουν οδηγήσει σε αύξηση του επιπέδου σεληνίου στο σύστημα έδαφος-φυτό.

Η σημασία των ανθρωπογενών διεργασιών στην κατανομή σεληνίου συνοψίζονται παρακάτω:

- Η ποσότητα σεληνίου που αποφορτίζεται στην ατμόσφαιρα μέσω καύσης άνθρακα, αντιπροσωπεύει το 6-11% του συνολικού σεληνίου που μεταφέρεται στα υδάτινα κανάλια
- Έχει εκτιμηθεί πως το σελήνιο που διατίθεται στο εναέριο σύστημα λόγω της ιπτάμενης τέφρας και αποβλήτων σκωρίας, είναι 1,5-2,5 φορές περισσότερο, συγκριτικά με τη φυσική διάβρωση και τις φυσικές συνθήκες στα ορυκτά/πετρώματα
- Η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας σε έδαφος ή υδάτινο οικότοπο, είναι πιθανό να προκαλέσει αυξημένες συγκεντρώσεις σεληνίου σε φυτικούς ιστούς, ζώα και λοιπούς οργανισμούς του οικοσυστήματος

Η καύση λιθάνθρακα και λιγνίτη στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, η βιομηχανική, εμπορική και οικιστική δραστηριότητα, αποτελούν τις κύριες πηγές αερομεταφερόμενου σεληνίου.

Η παρουσία ρύπανσης σεληνίου στα υδάτινα οικοσυστήματα συμπεριλαμβανομένων των ωκεανών, οφείλεται στην καύση άνθρακα (45%), στα μη-

σιδηρούχα χυτήρια μετάλλων (28%), στα οικιακά απόβλητα λυμάτων (9%) και στην απόρριψη λυματολάσπης (4%) (Εικόνα 7).

Source	Range	Median value
Domestic waste water	0–7.5	3.75
Steam electric	6.0–30	18.0
Metal mining and dressing	0.25–1.0	0.62
Smelting and refining of non-ferrous metals	3.0–20	11.5
<i>Manufacturing processes of</i>		
Metals	0–5.0	2.50
Chemicals	0.02–2.5	1.26
Pulp and paper	0.01–0.9	0.46
Petroleum products	0–0.09	0.045
Atmospheric fall-out	0.54–1.1	0.82
Dumping sewage sludge	0.26–3.8	1.67
Total input	10–72	41

**Εικόνα 7:** Ανθρωπογενείς εισροές σεληνίου ( $*10^6$  kg/year) σε υδάτινο οικοσύστημα (Πηγή: Nriagu and Pacyna 1988)

Υποθέτοντας πως μόνο το 25% των βιομηχανικών λυμάτων αποφορτίζονται σε λίμνες και ποτάμια (ανοιχτά υδάτινα συστήματα), η μέση συγκέντρωση σεληνίου στο νερό, είναι δυνατό να αυξηθεί κατά περίπου 800 ng/ L. Το μεγαλύτερο ποσοστό λυμάτων συναντάται σε Ευρώπη, Β. Αμερική και ορισμένες Ασιατικές χώρες.

Οι δύο πρωταρχικές ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης σεληνίου στα εδάφη, αποτελούν η διάθεση υπολειμμάτων τέφρας από την καύση άνθρακα (77%) και η απόρριψη γεωργικών και αστικών αποβλήτων στη ξηρά (Εικόνα 8). Εκτός, από τις άμεσες επιπτώσεις, η απόρριψη οργανικών αποβλήτων στο χερσαίο τμήμα, ευνοεί τον σχηματισμό πτητικών μορφών σεληνίου, οι οποίες απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, ως τελικό αποδέκτη (*Dhillon, 2003*).

Source	Range	Median
Food and agricultural wastes	0.4–8.94	65
Wood wastes	0–3.3	1.65
Municipal refuse and sewage sludge	0.05–4.14	2.10
Solid waste—metal manufacturing	0–0.19	0.10
Coal ash	4.1–60	32.0
Fertilizer	0.02–0.10	0.06
Peat (agriculture and fuel uses)	0–0.41	0.20
Wastage of commercial products	0.1–0.2	0.15
Atmospheric fallout	1.3–2.6	2.00
Mine tailings	0.28–0.41	0.35
Smelter slag wastes	0.1–0.2	0.15
Total discharge on land	6.4–77	42

**Εικόνα 8:** Ανθρωπογενείς εισροές σεληνίου ( $*10^6$  kg/year) στα εδάφη (Πηγή: Nriagu and Pacyna 1988)

### Χημικές μορφές στο έδαφος

Το σελήνιο όντας ένα «ευαίσθητο» χημικό στοιχείο στις οξειδοαναγωγικές μεταβολές, συναντάται σε 4 οξειδωτικές καταστάσεις στα εδάφη, οι οποίες είναι άμεσα εξαρτώμενες από το φυσικό περιβάλλον του εδαφοδιαλύματος.

Οι επικρατούσες μορφές σεληνίου είναι το σεληνικό (selenate), ο σεληνίτης (selenite), το σεληνίδιο (selenide) και το στοιχειακό σελήνιο (elemental selenium), οι οποίες παρουσιάζονται στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 9).

Οι διαφορετικές μορφές του στοιχείου διαθέτουν ξεχωριστά χαρακτηριστικά, τα οποία επηρεάζουν την κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητά τους, κάθε φορά ανά περίπτωση. Επιπλέον, είναι δυνατό το σελήνιο να είναι δεσμευμένο από την οργανική ουσία, είτε με τη μορφή συμπλόκου (συμπλοκοποίηση) είτε σε μοριακές δομές.

Oxidative state	Chemical forms
Se <sup>2-</sup>	Selenide (Se <sup>2-</sup> , HSe <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> Se <sub>aq</sub> )
Se <sup>0</sup>	Elemental Selenium (Se <sup>0</sup> )
Se <sup>4+</sup>	Selenite (SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> SeO <sub>3aq</sub> )
Se <sup>6+</sup>	Selenate (SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HSeO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> SeO <sub>4aq</sub> )
Organic Se	Selenomethionine, Selenocysteine

**Εικόνα 9:** Χημικές μορφές σεληνίου στο περιβάλλον (Πηγή: Jacobs 1989, Neal 1995)

Το σεληνικό (selenate) αποτελεί το ανιόν του ισχυρού σεληνικού οξέος (H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>), το οποίο λαμβλάνει χώρα σε διάλυμα ως HSeO<sub>4</sub><sup>-</sup> και SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Επικρατεί μόνο κάτω από υψηλές οξειδωτικές φάσεις, ενώ αποτελεί την επικρατούσα μορφή σεληνίου όταν pE + pH ξεπερνούν το 15.

❖ **pE** = - log<sub>10</sub> Ae<sup>-</sup> αντιπροσωπεύει τον αρνητικό λογάριθμο της ηλεκτρονιακής δραστηριότητας

Ως προς τη χημική συμπεριφορά του, το σεληνικό μοιάζει αρκετά με το θειϊκό οξύ (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), δεσμεύεται ασθενώς με αποτέλεσμα να αποτελεί την πιο κινητική μορφή σεληνίου στο έδαφος. Η προσρόφησή του σε επιφάνειες οξειδίων, επηρεάζεται από τις ιδιότητες της προσροφημένης επιφάνειας, το pH, την ιοντική ισχύ του διαλύματος και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Στα εδάφη, η υψηλή διαλυτότητα καθιστά το σεληνικό ως προς την πιο διαθέσιμη πηγή σεληνίου για τα φυτά, αλλά ταυτόχρονα υπάρχει αυξημένος ο κίνδυνος έκπλυσης προς τα κατώτερα εδαφικά στρώματα (Keskinen, 2012).

Το ποσοστό και η μορφή του σεληνίου που προσλαμβάνεται από τις ρίζες, εξαρτάται από τη συγκέντρωση και τη χημική μορφή του στοιχείου στο εδαφικό διάλυμα, όπως επίσης τις συνθήκες στη ριζόσφαιρα και την παρουσία ιόντων ανταγωνισμού, όπως θειϊκά και φωσφορικά ανιόντα. Συγκεκριμένα τα ανιόντα θείου ανταγωνίζονται την απορρόφηση του σεληνικού από τις ρίζες των φυτών, γεγονός το οποίο δηλώνει πως

η μεταφορά των δύο παραπάνω ιόντων πραγματοποιείται με τη συμβολή θειϊκών μεταφορέων, όπως έχει μελετηθεί σε ζυμομύκητες (*Sors et al., 2005*).

Ο σεληνίτης (selenite) αποτελεί το ανιόν του ασθενούς σεληνικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) που εξαρτάται από το εδαφικό pH και εμφανίζεται ως  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{HSeO}_3^-$  ή  $\text{SeO}_3^{2-}$ .

Κυριαρχεί σε συνθήκες μέσων οξειδοαναγωγικών εύρων τιμών  $\text{pE} + \text{pH}$  μεταξύ 7,5-15, ενώ η κινητικότητά του ενισχύεται σε αλκαλικό pH, από υψηλή συγκέντρωσή του και ανταγωνισμό με περισσότερο προσροφημένα ανιόντα, όπως το φωσφορικό ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), το αρσενικό ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) ή το όξινο ανθρακικό ( $\text{HCO}_3^-$ ).

Το ευκίνητο σεληνικό εισέρχεται σε ένα σύστημα αναγωγής και μετατροπής του προς σεληνίτη εύκολα, καθώς ο λόγος  $\text{pE}/\text{pH}$  μειώνεται, ενώ σε χαμηλότερα επίπεδα εδαφικής οξύτητας είναι πιθανό ο σεληνίτης να απορροφάται έντονα από δευτερεύοντα ένυδρα οξειδία του σιδήρου και σε μικρότερο βαθμό από άργιλο και οργανική ουσία (*Broadley et al., 2006*). Είναι πιθανό να βρίσκεται προσροφημένος, επίσης σε μέταλλα, γεγονός το οποίο τον καθιστά λιγότερο διαθέσιμο στα φυτά, συγκριτικά με το σεληνικό. Κατά την πρόσληψή του, αφομοιώνεται ταχέως σε οργανικές μορφές στις ρίζες, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζεται από μειωμένη κινητικότητα στον ξυλώδη ιστό. Σε αντίθεση, το σεληνικό δε μετατρέπεται σε οργανικές ενώσεις και μεταφέρεται ευκολότερα μέσω του ξυλώδους ιστού στα ανώτερα τμήματα του φυτού. Έχει παρατηρηθεί πως η εφαρμογή σεληνίτη αναστέλλει σημαντικά τη μεταφορά σεληνικού στο φυτό (*Funwie, 2012*).

Το στοιχειακό σεληνίο λαμβάνει χώρα σε χαμηλό οξειδοαναγωγικό περιβάλλον και εμφανίζεται ως ερυθρός κρυσταλλικός ή μαύρος άμορφος κόκκος, ο οποίος είναι ελάχιστα διαλυτός. Σεληνιούχα ιζήματα σε φτωχά εδάφη σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις  $\text{Se}^{2-}$ , ενώ είναι πιθανό να εμφανιστεί σε οργανοθειϊκές ενώσεις παραγόμενες μέσω βιολογικών διεργασιών (*Keskinen, 2012*).

Το σεληνίο βιοτικά μπορεί να ενσωματωθεί σε οργανικές δομές και το οργανικά δεσμευμένο σεληνίο συμπεριφέρεται ως μεταλλο-χουμικό σύμπλοκο, ενώ στην κolloειδή φάση προσροφάται σε επιφάνειες οξειδίων και αργίλων. Η συμπεριφορά του οργανικά συνδεδεμένου σεληνίου μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με την ένωση-μεταφορέα. Έχει μελετηθεί πως το σεληνίο δεσμευμένο σε χουμικές ενώσεις, συνδέεται ευκολότερα με το φουλβικό οξύ συγκριτικά με το κλάσμα του χουμικού οξέος.

Στο έδαφος οι διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις του σεληνίου μπορούν να συνυπάρχουν, εξαιτίας της ετερογένειας του μικρο-περιβάλλοντος και των σχετικά βραδέων μεταβατικών σταδίων μεταξύ των χημικών μορφών.

Οι μεταβολές της οξειδωτικής κατάστασης των μορφών σεληνίου οφείλεται, κυρίως στη βακτηριακή οξείδωση των αναγόμενων ειδών σε σεληνικό ή αναγωγή των οξειδομένων ειδών σε οργανοσεληνικές ενώσεις από τα φυτά και μικροοργανισμούς ή αναγωγή του σεληνικού μέσω σεληνίτη σε στοιχειακό σελήνιο από Se-αναπνέοντα βακτήρια (Keskinen, 2012).

Όπως προαναφέρθηκε, η κινητικότητα και πρόσληψη του σεληνίου από τα φυτά και τους ζωικούς οργανισμούς καθορίζεται σημαντικά από εδαφικούς παράγοντες, οι οποίοι συμβάλλουν στη βιοδιαθεσιμότητά του. Οι παραπάνω φυσικοχημικοί παράγοντες είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh), το pH, η κοκκομετρία του εδάφους, το ποσοστό της οργανικής ουσίας, οξειδοαναγωγική φάση του στοιχείου και η παρουσία ιόντων ανταγωνισμού.

#### ▪ **Δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) και εδαφική οξύτητα (pH)**

Παρόλο που η μετατροπή σεληνικού σε σεληνίτη και το αντίστροφο, αποτελεί μια βραδεία διαδικασία και οι δύο χημικές μορφές είναι δυνατό να συνυπάρχουν κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν στα γεωργικά εδάφη. Οι οξειδωτικές συνθήκες και το pH θα καθορίσουν τη διαθεσιμότητα του σεληνίου προς τα φυτικά στελέχη.

Ο σεληνίτης αποτελεί την επικρατούσα μορφή σε μέτριες συνθήκες οξειδοαναγωγής στο εδαφοδιάλυμα, όπου είναι ισχυρά προσροφημένος σε οξείδια σιδήρου και αργιλίου, με αποτέλεσμα τη μειωμένη πρόσληψή του από τα φυτά και το χαμηλό δυναμικό έκπλυσης. Το σεληνικό είναι η μορφή του σεληνίου που επικρατεί σε υψηλές συνθήκες οξειδοαναγωγής. Στις συγκεκριμένες συνθήκες, το σεληνικό είναι ασθενώς προσροφημένο από ηλεκτροστατικές ελκτικές δυνάμεις, με απόρροια την άμεση διαθεσιμότητά του στα φυτά μέσω των ριζών και την πιθανότητα μετακίνησής του σε κατώτερα εδαφικά στρώματα.

Σε χαμηλές τιμές εδαφικής οξύτητας, δηλαδή σε όξινα και ουδέτερα εδάφη, ο σεληνίτης παραμένει αδιάλυτος, ενώ το σεληνικό σε αλκαλικά και ουδέτερα εδάφη είναι διαλυτό και άμεσα αφομοιώσιμο από το ριζικό σύστημα.

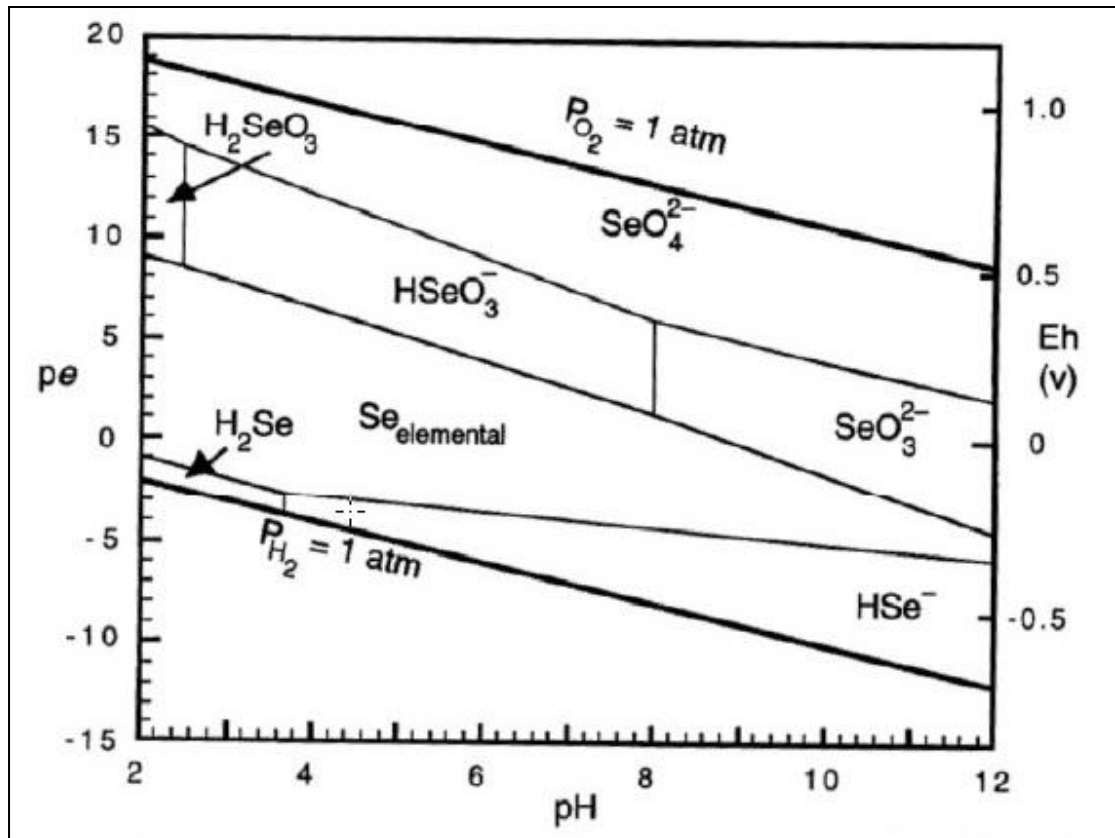
Αλκαλικό pH και οξειδωτικό περιβάλλον : **σεληνικό** (selenate) [pE + pH >15]

Όξινο - ουδέτερο pH και στραγγιζόμενα εδάφη : **σεληνίτης** (selenite) 7,5 < pE + pH < 15

Το στοιχειακό σελήνιο, τα σεληνίδια και τα θειούχα άλατα σεληνίου τείνουν να εμφανίζονται σε μειωμένα ποσοστά, σε όξινα και πλούσια οργανικά εδάφη, στα οποία λόγω χαμηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής και διαλυτότητας, οι παραπάνω μορφές σεληνίου δεν καθίστανται διαθέσιμες για τα φυτά (*Funwie, 2012, Dhillon, 2003*). Σε αυτές τις εδαφικές συνθήκες, οργανικά σεληνίδια πιθανόν να βρεθούν ως σεληνικά αμινοξέα, όπως σεληνογλουταθειόνη, σε ποικίλλες λειτουργίες χουμικών ουσιών. Παρόλο που δεν καθίσταται σαφές εάν τα οργανικά σεληνίδια προσροφώνται από το έδαφος στα φυτά, έχουν εντοπισθεί σε εδαφοδιαλύματα ως προϊόντα βακτηριακού και φυτικού μεταβολισμού (Mayland et al.)

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Εικόνα 10) παρουσιάζονται οι διαφορετικές ενώσεις του σεληνίου σε μεταβαλλόμενες συνθήκες δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) και εδαφικής οξύτητας (pH).

Τέλος, η προσρόφηση σεληνικού και σεληνίτη μειώνεται με την αύξηση του pH, γεγονός που απορρέει από την παρουσία ιόντων υδροξειλίου (OH<sup>-</sup>), τα οποία επιδρούν αποτελεσματικά στη μεταβολή της ικανότητας προσρόφησης των ιόντων σεληνίου, σχετικά με τον ανταγωνισμό μεταξύ των δύο για τις θέσεις στο αργιλικό κλάσμα. Παράμετροι οι οποίες επιδρούν εξίσου αποτελεσματικά στην προσρόφηση των δύο ενώσεων σεληνίου, αποτελούν τα οξείδια σιδήρου και αργιλίου, καθώς επίσης το ποσοστό των μηχανικών κλασμάτων στην εδαφική σύσταση. Τα δύο τελευταία θα αναπτυχθούν σε επόμενη παράγραφο.



Εικόνα 10: Πηγή Drever 1997

#### ▪ Οργανική ουσία

Το ποσοστό της οργανικής ουσίας του εδάφους επηρεάζει τη βιοδιαθεσιμότητα του σεληνίου μέσω δύο βασικών λειτουργιών:

- 1) Δέσμευση σεληνίου από την οργανική ύλη του εδάφους και
- 2) Μέσω αποσύνθεσης της οργανικής ύλης, ζωικής ή φυτικής προέλευσης και ταυτόχρονη απελευθέρωση σεληνίου σε βιοδιαθέσιμη ή μη μορφή



Ένας μηχανισμός, ο οποίος φανερώνει την επίδραση της προσθήκης οργανικής ουσίας, αποτελεί η μείωση του βιοδιαθέσιμου σεληνίου, μέσω της αναγωγής οξειδωμένων μορφών σεληνίου σε στοιχειακό (*Tokunaga et al., 1996*).

Επιπροσθέτως, η οργανική ουσία είναι δυνατό να δρα και σε αντίστροφη πορεία, δηλαδή να αποτελέσει συμπληρωματική πηγή σεληνίου για τα φυτά. Σύμφωνα με τους Zawislanski και Zavarin (1996), απελευθέρωση ενώσεων σεληνίου μικρού μοριακού βάρους κατά τη διαδικασία αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας, τελικά πιθανόν να αποτελέσει δευτερεύουσα πηγή εμπλουτισμού του στοιχείου για τα φυτά.

Η προσθήκη οργανικής ουσίας εισάγει, επίσης, στο διάλυμα μεγάλα ποσοστά από οργανικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα θρεπτικών. Η δέσμευση σεληνίου από διάφορους τύπους οργανικής ύλης (π.χ. κοπριά), εξαρτάται από τον τύπο των μονοκαρβοξυλικών ή πολυκαρβοξυλικών οξέων, τα οποία απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης. Διαλυμένοι πολυσακχαρίτες, όπως άμυλο, αμυλοπηκτίνη, υδατοδιαλυτή λιγνίνη, όξινη κυτταρίνη και χυτοζάνη, μπορούν να ακινητοποιήσουν το σελήνιο σχηματίζοντας σταθερές ενώσεις με σεληνικό (*Funwie, 2012*).

#### ▪ Τύπος εδάφους

Τα εδάφη αποτελούν το τελικό στάδιο αποσάθρωσης των μητρικών πετρωμάτων, μέσω της δράσης εδαφογενετικών παραγόντων κατά τη διάρκεια γεωλογικού χρόνου. Υψηλές συγκεντρώσεις σε εδαφικό σελήνιο ( $>3$  mg/kg) συναντώνται σε χώρες, όπως η Κίνα, Ιρλανδία, Β. Αμερική, ενώ εδάφη ανεπαρκή σε σελήνιο ( $<0,25$  mg/kg) έχουν βρεθεί σε Σιβηρία, Ν. Ζηλανδία και στην περιοχή Keshan της Κίνας. Οι παραπάνω διαφορές που παρατηρούνται ευρέως σε παγκόσμια κλίμακα, οφείλονται στη γένεση των μητρικών πετρωμάτων, τα οποία αποτελούν τον πρωταρχικό παράγοντα διαφοροποίησης στη συγκέντρωση σεληνίου.

Εκτός από την ορυκτολογική σύσταση τους εδάφους, καθοριστικό ρόλο για την προσρόφηση του σεληνίου και εν συνεχεία τη διαθεσιμότητά του στους ζώντες οργανισμούς, αποτελούν η μηχανική σύσταση και η παρουσία πρωτογενών ή δευτερογενών ορυκτών, στο εδαφικό προφίλ.

Αργιλικά ορυκτά, οργανική ουσία και ένυδρα οξείδια σιδήρου, αργιλίου και μαγγανίου έχει μελετηθεί πως κατέχουν πρωταρχική θέση στη διαδικασία ελέγχου της κινητικότητας του σεληνίου στα εδάφη. Ορυκτά όπως, ο βερμικουλίτης, μοντμορυλλονίτης, γκαιτίτης και γυψίτης θεωρούνται σημαντικές δεξαμενές προσρόφησης εδαφικού σεληνίου και συγκεκριμένα σεληνίτη. Σύμφωνα με τους Christensen et al. (1989), κατά τη διάρκεια πειραματικού σκέλους έρευνας, παρατηρήθηκε πως η προσθήκη σεληνίτη σε έδαφος, οδήγησε σε επιλεκτική προσρόφηση του σεληνίου, από τα διαφορετικά εδαφικά κλάσματα, με την άργιλο να δεσμεύει 64-65% του συνολικού προστιθέμενου σεληνίου, η ιλύς 45-61% και η άμμος 5% (Dhillon, 2003).

Ανάμεσα στα φυλλοπυριτικά ορυκτά έχει παρατηρηθεί και διαπιστωθεί με την υλοποίηση μελετών πως, ο καολινίτης έχει την ικανότητα να προσροφά μεγαλύτερη συγκέντρωση σεληνίου, συγκριτικά με τον βερμικουλίτη και μοντμορυλλονίτη, γεγονός το οποίο αποδίδεται στη μεγαλύτερη ελεύθερη ενεργή επιφάνειά του (Hamdy and Gissel-Nielsen, 1977).

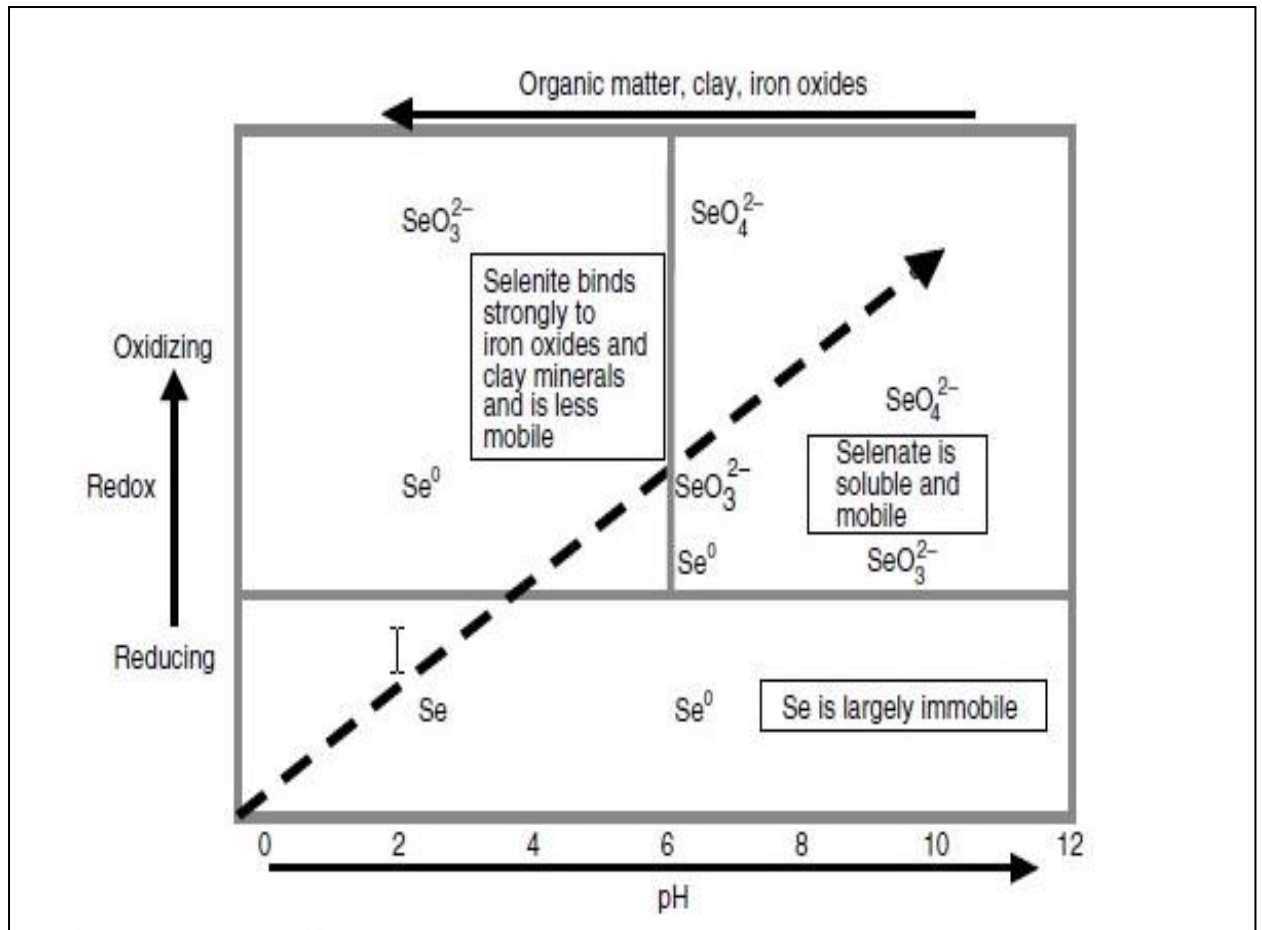
Τέλος, μεταξύ των οξειδίων σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου, τα οξείδια του σιδήρου, συγκεκριμένα ο γκαιτίτης, ο αιματίτης και ο γυψίτης πλεονάζουν στο σύνολο των εδαφών. Από τα παραπάνω το οξείδιο του σιδήρου, με το οποίο έχει συσχετισθεί περισσότερο η προσρόφηση σεληνίτη αποτελεί ο γκαιτίτης. Σε αρχικές έρευνες που είχαν διεξαχθεί (Anderson et al., 1961), είχε εξαχθεί το συμπέρασμα πως το σελήνιο σε συνδυασμό ένωσης με το σίδηρο, υπό τη μορφή του σεληνιούχου σιδήρου, καθίστατο αδιάλυτο. Αποτέλεσμα το οποίο σε νεότερες μελέτες (Elrashidi et al., 1987) αναθεωρήθηκε με τελικό συμπέρασμα, πως τα ορυκτά σχηματιζόμενα από σεληνικό και σεληνίτη, με εξαίρεση το σεληνιούχο μαγνήσιο, χαρακτηρίζονται ως ευδιάλυτα και ασταθή για να υπάρχουν στα εδάφη.

- **Επίδραση με άλλα στοιχεία**

Η παρουσία ανιόντων και κατιόντων στο εδαφικό διάλυμα, επηρεάζουν επίσης, την προσρόφηση του σεληνίου μέσω ανταγωνισμού για τις ελεύθερες θέσεις στα κολλοειδή της αργίλου. Αξιοσημείωτη προσρόφηση σεληνικού, έχει παρατηρηθεί σε άμορφα οξείδια σιδήρου, με την προσθήκη κατιόντων , όπως κάδμιο, χαλκός, κοβάλτιο και ψευδάργυρος (*Benjamin, 1983*).

Ωστόσο, η σημαντικότερη αλληλεπίδραση του σεληνίου με λοιπά χημικά στοιχεία, υφίσταται με τα θειϊκά και τα φωσφορικά οξέα. Συγκεκριμένα, το θείο λόγω θέσης στον Περιοδικό Πίνακα, παρουσιάζει παρόμοιες χημικές ιδιότητες με το σελήνιο και ειδικότερα με το σεληνικό, με το οποίο ανταγωνίζεται στη ριζόσφαιρα για θέσεις πρόσληψης από τα κύτταρα της ρίζας. Το σεληνικό, όπως θα αναπτυχθεί σε επόμενη ενότητα, εμφανίζει κοινό τρόπο μεταφοράς εντός του κυτταροπλάσματος με εκείνη του θείου, καθώς χρησιμοποιεί θειικούς μεταφορείς για την ενεργή μεταφορά του διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης. Σε αντίθεση, τα φωσφορικά οξέα, εμφανίζουν σχέση ανταγωνισμού με τον σεληνίτη και λιγότερο έως καθόλου με τις υπόλοιπες μορφές του σεληνίου. Έχει παρατηρηθεί πως ύστερα από προσθήκη φωσφορικών λιπασμάτων σε καλλιεργούμενα εδάφη, μειώθηκε αισθητά η προσρόφηση του σεληνίου στους φυτικούς ιστούς, το οποίο προϋπήρχε στο εδαφικό διάλυμα υπό τη μορφή σεληνίτη (*Dhillon, 2003, Funwie, 2012 , Johnson C.C. et al., 2010, Hopper and Parker, 1999*).

Εν κατακλείδι, οι εδαφικές παράμετροι οι οποίοι επηρεάζουν σημαντικά την πρόσληψη σεληνίου από τα ριζίδια και εν συνεχεία την αποθήκευσή του από τους φυτικούς ιστούς, παρουσιάζονται διαγραμματικά στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 11).

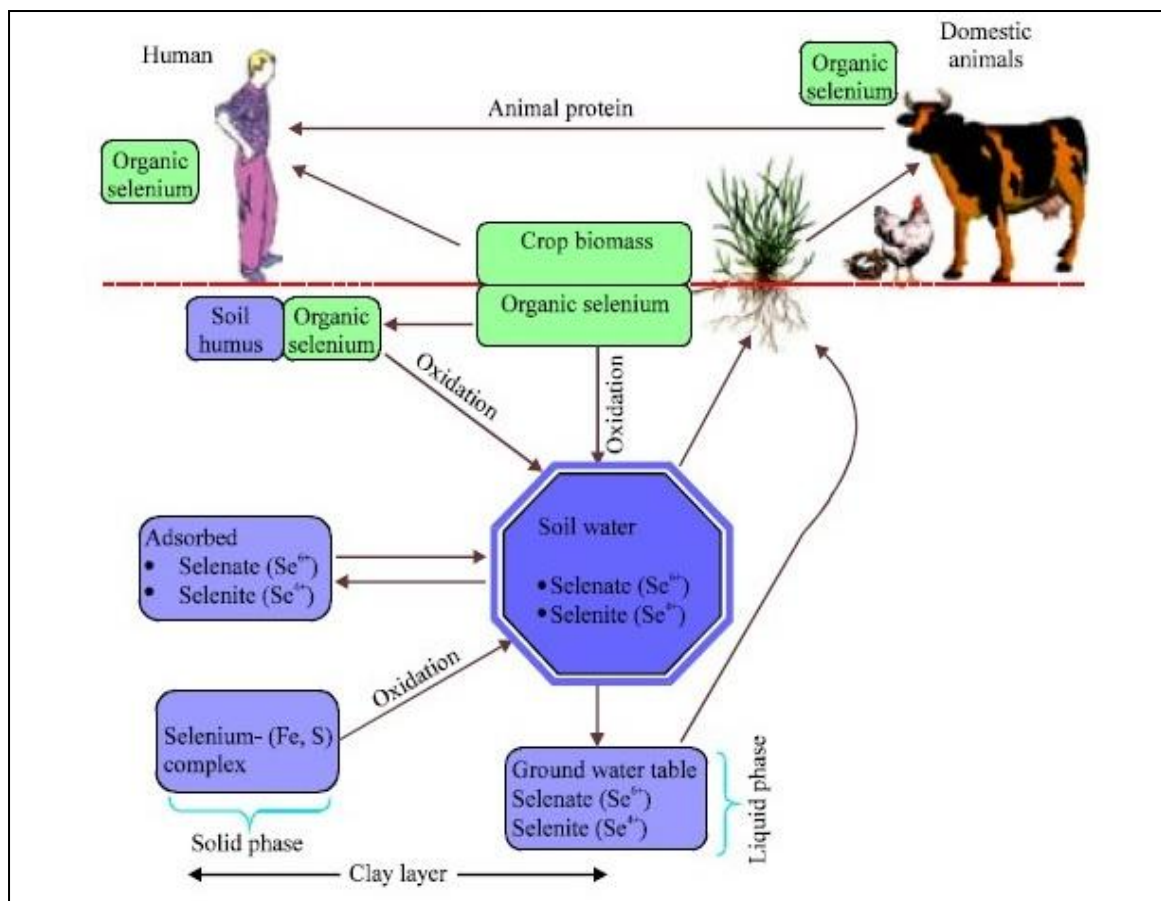


**Εικόνα 11:** Σχηματικό διάγραμμα εδαφικών παραγόντων που επηρεάζουν την κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα του σεληνίου (*Johnson et al., 2010*)

### 1.2.2. Φυτά

Τα φυτικά είδη αποτελούν το συνδετικό κρίκο μεταξύ εδάφους και ζωικών ειδών, σχετικά με την πρόσληψη και μεταφορά του σεληνίου προς τα ανώτερα διατροφικά επίπεδα. Τα φυτά εφοδιάζονται με την απαραίτητη συγκέντρωση σεληνίου μέσω του εδαφικού υποστρώματος, στο οποίο συναντάται με διάφορες χημικές μορφές, εξαρτώμενες από τις συνθήκες του εδαφοδιαλύματος, όπως περιγράφηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Το σελήνιο προσλαμβάνεται με τη βοήθεια των ριζικών τριχιδίων υπό μορφή ιόντος, κυρίως σεληνικού και σεληνίτη, τα οποία στα φυτικό σώμα μετατρέπονται σε οργανικές ενώσεις.

Στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 12) παρουσιάζεται ο κύκλος κατανάλωσης του σεληνίου από το έδαφος με τελικό αποδέκτη τα ζώα και τον άνθρωπο.



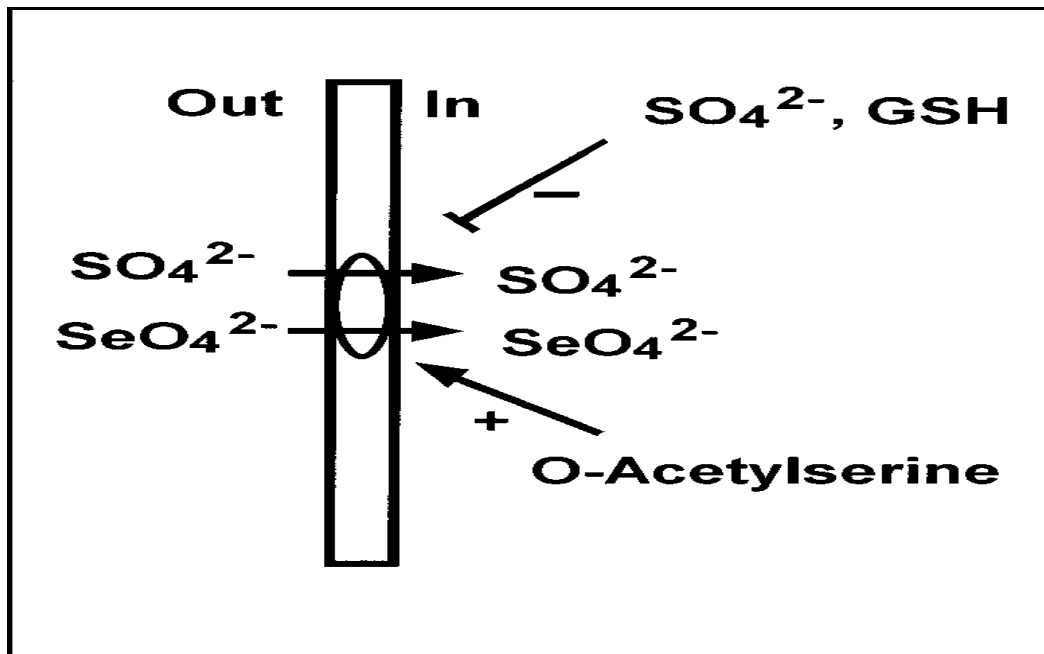
Εικόνα 12: Πηγή Burau 1985

Τα φυτικά είδη ανάλογα με την ικανότητά τους να προσλαμβάνουν και να αποθηκεύουν σελήνιο στους ιστούς τους, κατανέμονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τα φυτά *υπερσυσσωρευτές*, τα οποία συγκεντρώνουν πολύ υψηλά ποσοστά σεληνίου, με όρια συγκέντρωσης που κυμαίνονται από 1000 έως 10000 mg/kg ξηρής ουσίας. Θεωρείται πως η ικανότητα των παραπάνω φυτών να συσσωρεύουν πολύ μεγάλες ποσότητες σεληνίου στους ιστούς τους, έγκειται στο γεγονός πως μεταβολίζουν τις ανόργανες μορφές του σεληνίου σε οργανικές ενώσεις, οι οποίες αποθηκεύονται και δεν ενσωματώνονται στις πρωτεΐνες. Ορισμένα από τα φυτικά γένη που περιλαμβάνει η κατηγορία των υπερσυσσωρευτών είναι το γένος *Astragalus*, *Stanleya*, *Machaerothera*, *Oenopsis* και *Xylorhiza*.

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι *δευτερεύοντες συσσωρευτές ή δείκτες*, οι οποίοι σπάνια υπερβαίνουν τις μερικές εκατοντάδες έως λίγες χιλιάδες ppm συγκέντρωσης σεληνίου στο φυτικό τμήμα τους. Περιλαμβάνουν τα γένη *Aster*, *Castilleja*, *Grindelia*, *Atriplex*, *Gatierreaia* και *Comandra*, ενώ τα φυτικά είδη που αντιπροσωπεύουν την παρούσα ομάδα έχουν την ικανότητα να αναπτύσσονται σε σεληνιούχα και μη εδάφη. Στην τελευταία κατηγορία φυτικών ειδών ανήκουν οι *μη-συσσωρευτές* σεληνίου, όπου περιλαμβάνονται είδη γρασιδιού, δέντρα και μερικά ζιζάνια, τα οποία γενικά βιοσυσσωρεύουν λιγότερο από 100 ppm/kg ξηρής ουσίας (*Wilhelm 2010, Hasanuzzaman et al., 2010, Ralston et al.2008, Dhillon 2003*).

Η μεταφορά και μετακίνηση του σεληνίου εντός του φυτού, καθορίζεται από τη χημική ένωση του στοιχείου και το φυτικό είδος. Έχει διαπιστωθεί πως το σεληνικό εισέρχεται στο φυτικό σώμα μέσω ενεργητικής μεταφοράς, από τα κύτταρα των ριζικών τριχιδίων με τη βοήθεια θειικών μεταφορέων, εξαιτίας της χημικής συγγένειας μεταξύ των δύο στοιχείων (*Keskinen 2012, Ralston et al. 2008, Wilhelm 2010, Broadley et al., 2006*). Σε αντίθεση με το σεληνικό, η χημική ένωση του σεληνίτη προσλαμβάνεται μέσω παθητικής διάχυσης από τις ρίζες, χωρίς τη συμβολή ειδικών μεταφορέων (Εικόνα 13).

Εντός των φυτικού σώματος, οι διάφορες ενώσεις του σεληνίου καταμερίζονται ανάλογα με την ηλικία του φυτού, την ειδογένεση του στοιχείου και το στάδιο ανάπτυξης. Το σεληνικό (selenate), το οποίο χαρακτηρίζεται ως η πιο ευκίνητη μορφή σεληνίου, μεταφέρεται άμεσα στα φύλλα, όπου οδηγείται στους χλωροπλάστες, σε αντίθεση με το σεληνίτη (selenite), ο οποίος μετατρέπεται σε οργανικές μορφές στις ρίζες και παραμένει εκεί.

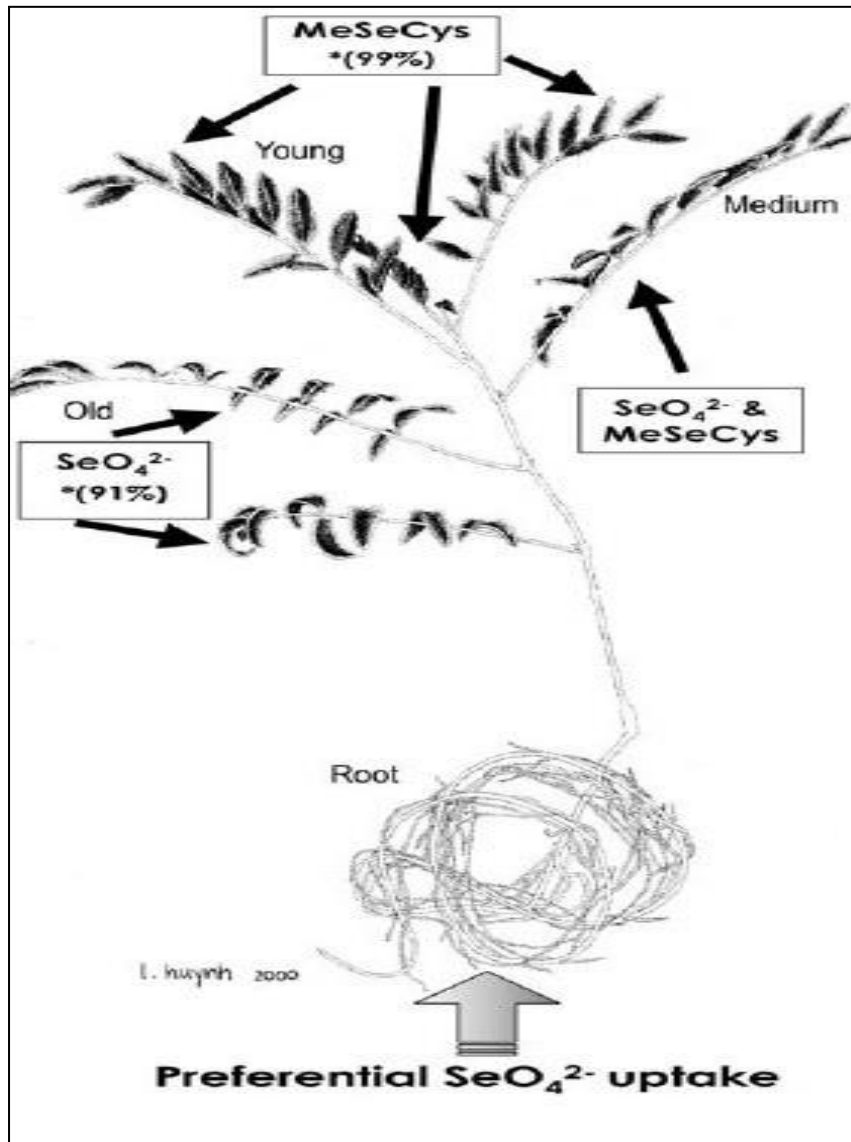


**Εικόνα 13:** Η πρόσληψη σεληνικού κατά μήκος της κυτταρικής μεμβράνης στη ριζόσφαιρα, λόγω της υψηλής χημικής συγγένειας με τα θειικά (μεταφορείς) (Terry *et al.*, 2000).

Έχει ταυτοποιηθεί μέσω ακτίνων-Χ σχετικά με την κατανομή των μορφών σεληνίου στο φυτό, πως το σεληνικό έχει την τάση να συσσωρεύεται σε παλαιότερα φύλλα, αντίθετα με τις οργανικές ενώσεις σεληνίου, όπως MeSeCys, οι οποίες συναντώνται συχνότερα σε νεαρά φυλλάρια (Εικόνα 14). Επιπροσθέτως, με βάση την μετακίνηση και μεταφορά σεληνίου, παρατηρείται πως, στους υπερσυσσωρευτές οι οργανικές μορφές σεληνίου μετατοπίζονται από νέους ιστούς σε ακόμα νεότερους κατά τη διάρκεια ανάπτυξης, διαδικασία η οποία πιθανόν να αποτελεί παρόμοια για το θείο μέσω της MeCys (Sors *et al.*, 2005). Σε γενικό πλαίσιο, αποτελέσματα ερευνών φανερώνουν, πως η μετατόπιση του σεληνικού στο φυτικό σώμα παραλληλίζεται με εκείνη των θειικών, παρόλο που το ποσοστό οξειδωμένων και αναγωγικών μορφών σεληνίου και θείου είναι διαφορετικές, παρουσιάζουν κοινό μοτίβο κατανομής.

Στα φυτά υπερσυσσωρευτές, το σελήνιο συσσωρεύεται στα φύλλα, κατά τη διάρκεια της πρώιμης νεαρής ηλικίας, ενώ σε περίοδο αναπαραγωγικής φάσης εντοπίστηκαν υψηλά ποσοστά του στοιχείου σε σπόρους, τη στιγμή όπου η συγκέντρωση σε φυτικούς βλαστούς μειώθηκε δραματικά (Terry *et al.*, 2000). Τα φυτά μη-συσσωρευτές καλλιέργειας δημητριακών, στο στάδιο ωρίμανσης περιέχουν

συνήθως την ίδια περιεκτικότητα σεληνίου σε καρπούς και ρίζες, με μικρότερο ποσοστό σε βλαστούς και φύλλα.



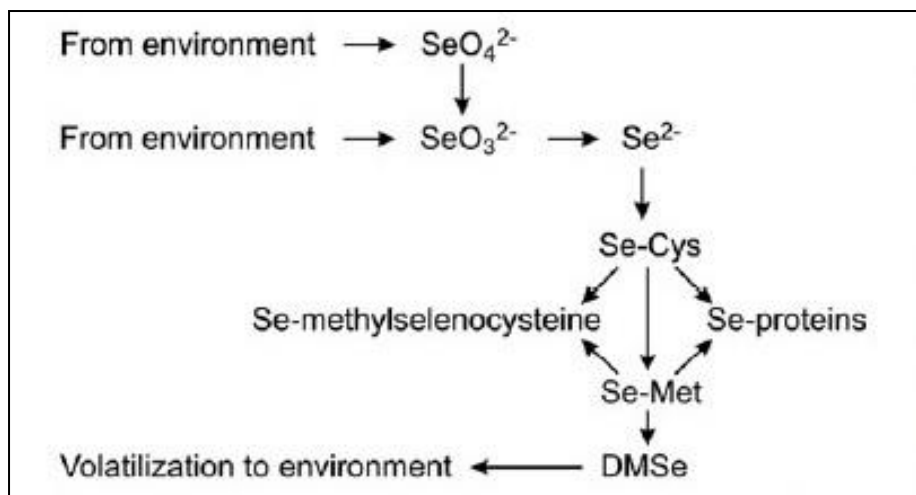
Εικόνα 14: Κατανομή μορφών σεληνίου στα μέρη του φυτού (Sors. et al., 2005).

Εξαιτίας του ανταγωνισμού μεταξύ σεληνίου και θείου στην πρόσληψή τους από τα φυτά, οι υπερσυσσωρευτές έχουν αναπτύξει ένα σύστημα επιλεκτικής απορρόφησης σεληνίου έναντι του θείου, συγκριτικά με τις λοιπές φυτικές οικογένειες, το οποίο δεν έχει γνωστοποιηθεί πλήρως (El Mehdawi and Pilon-Smits, 2011).



Μετά την προσρόφηση του σεληνίου από το εδαφοδιάλυμα, το σελήνιο υπό τη μορφή σεληνικού ή σεληνίτη, οδηγείται στους χλωροπλάστες, όπου μεταβολίζεται από ένζυμα αφομοίωσης του θείου.

Συγκεκριμένα, μέσω της ATP sulfurylase μετατρέπεται σε αδενοσίνη-5-φωσφοσεληνικό, το οποίο ανάγεται σε σεληνίδιο. Στη συνέχεια, η παραγόμενη ποσότητα σεληνιδίου χρησιμοποιείται προς παραγωγή σεληνοκυστεΐνης, η οποία αντιδρά και συμβάλλει είτε στο σχηματισμό της σεληνομεθειονίνης, είτε μετατρέπεται σε Se-μεθυλοσεληνοκυστεΐνη, είτε τελικά ενσωματώνεται σε πρωτεΐνες, δημιουργώντας σεληνοπρωτεΐνες (*Germ et al., 2007, Wilhelm 2010, Broadley et al., 2006, Dhillon 2003*). Η σεληνομεθειονίνη, ως τελικό στάδιο, είναι δυνατό να μεθυλιωθεί σε διάφορες χημικές ενώσεις περιλαμβάνοντας, την πτητική ένωση του διμεθυλοσεληνιδίου και διμεθυλ-δισεληνιδίου, οι οποίες απελευθερώνονται στο περιβάλλον (Εικόνα 15) (*Germ et al., 2007*).



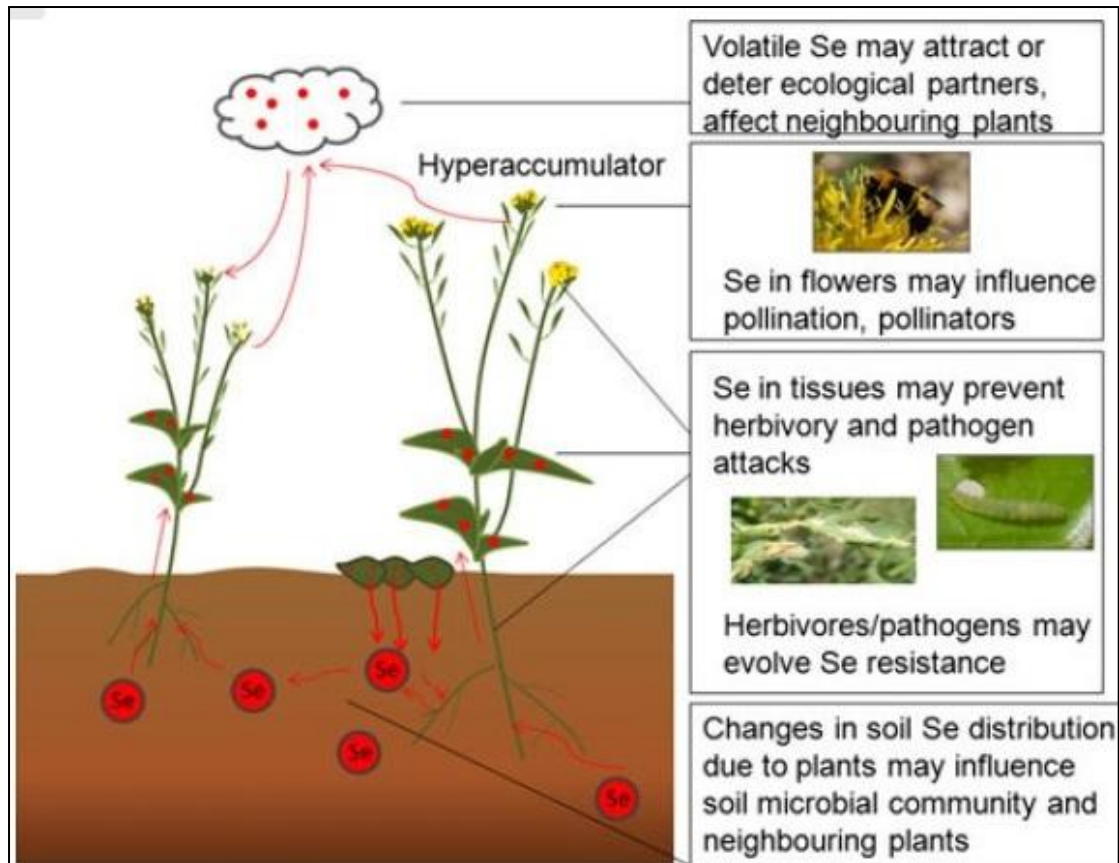
Εικόνα 15: Στάδια αφομοίωσης σεληνίου στα κύτταρα (*Germ et al., 2007*).

Η διαφορά ανάμεσα στα φυτά υπερσυσσωρευτές και σε εκείνα τα οποία είναι ικανά να συσσωρεύσουν ελάχιστες συγκεντρώσεις σεληνίου, έγκειται στο γεγονός πως τα πρώτα διαθέτουν έναν ειδικό μηχανισμό απομόνωσης των οργανικών μορφών, οι οποίες δεν ενσωματώνονται στις πρωτεΐνες.

Το σελήνιο, λόγω όμοιας χημικής συμπεριφοράς με το θείο, τείνει να το αντικαθιστά στις πρωτεϊνικές δομές, μέσω των οργανικών μορφών της σεληνοκυστεΐνης και σεληνομεθειονίνης. Τα σεληνοαμινοξέα, όταν ενσωματωθούν στις πρωτεΐνες του κυττάρου, τις καθιστούν ασταθείς, λόγω μη φυσιολογικής δομής, με αποτέλεσμα την διάλυση της τριτοταγούς δομής τους και την περαιτέρω καταστροφή τους.

Τα φυτά μη-συσσωρευτές, τα οποία δεν διαθέτουν σύστημα απομόνωσης και περαιτέρω αποθήκευσης των οργανικών ενώσεων του σεληνίου σε μέρη του φυτού, παρουσιάζουν τοξικότητα εξαιτίας της αλλοίωσης των πρωτεϊνικών μορφών και του γενετικού υλικού (*Germ et al., 2007, Wilhelm 2010, Broadley et al., 2006, Terry et al., 2000, Mehdawi and Pilon-Smits, 2011*). Επιπλέον, λόγω της διαφοράς ειδογένεσης του σεληνίου στους υπερσυσσωρευτές και μη, έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν τα στοιχεία σε διαφορετικά μέρη του φυτού. Ειδικότερα, οι υπερσυσσωρευτές αποθηκεύουν σελήνιο στην επιδερμίδα και τριχίδια φύλλων, καθώς και σε αναπαραγωγικούς ιστούς, όπως γύρη, ωάρια και σπόρους. Αντίθετα, τα φυτά μη-συσσωρευτές τείνουν να συσσωρεύουν σεληνούχες μορφές κυρίως σε αγγειακούς ιστούς φύλλων, με υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης σε φύλλα συγκριτικά με άνθη και ανθοφόρους οφθαλμούς.

Εν κατακλείδι, εκτός από τις επιπτώσεις εντός του φυτού, η υπερσυσσώρευση σεληνίου μπορεί να επηρεάσει παράγοντες και εκτός αυτού. Δεδομένου πως το σελήνιο αποτελεί τοξικό στοιχείο σε υψηλά ποσοστά συγκέντρωσης, η υπερσυσσώρευσή του προκαλεί σημαντικές επιπτώσεις σε ποικίλα επίπεδα.



Εικόνα 16: Mehdawi and Pilon-Smits., 2011

Υπόγεια, το φυτό υπερσυσσωρευτής μπορεί να επηρεάσει τη χωρική κατανομή και χημική μορφή του στοιχείου, μέσω απόθεσης οργανικής ουσίας φύλλων και βλαστών και κύκλου μεταβολών στη ριζόσφαιρα, μέσω απελευθέρωσής του από τα κύτταρα των ριζών. Το γεγονός αυτό είναι δυνατόν να επηρεάσει την εδαφική μικροβιακή σύνθεση και αφθονία, την εδαφική πανίδα, καθώς επίσης φυτά που γειτνιάζουν. Η συσσώρευση σεληνίου σε ιστούς (ρίζα και βλαστούς), όπως επίσης η εξάτμισή του μέσω των στομάτων στα φύλλα, πιθανώς να επηρεάσει δυσμενώς την παθογένεια των φυτών, την κατανάλωσή τους από φυτοφάγα ζώα και τις αλληλεπιδράσεις με επικονιαστές (Εικόνα 16) (Mehdawi and Pilon-Smits., 2011).

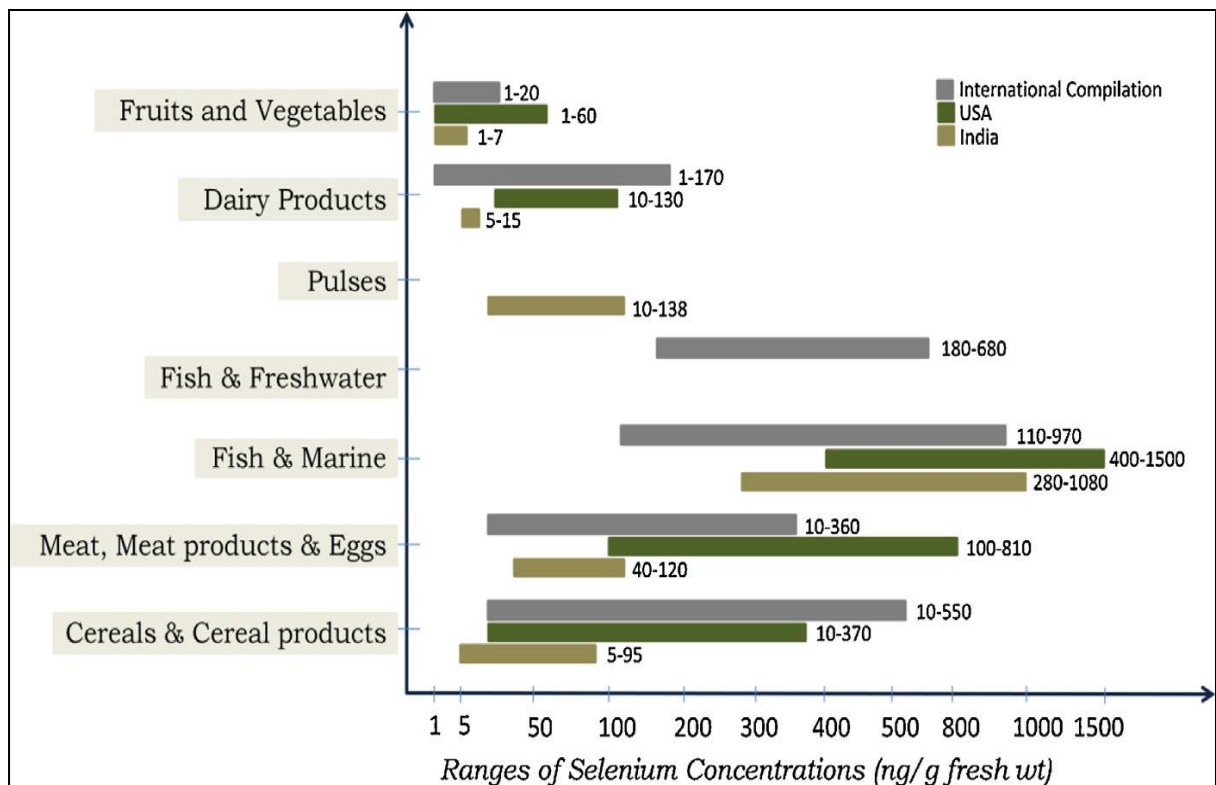
### 1.2.3. Άνθρωπος

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, η σημασία του σεληνίου στην ανθρώπινη υγεία αποτέλεσε το αντικείμενο πολυάριθμων μελετών. Θεωρείται πως οι φυσιολογικές επιδράσεις του σεληνίου εμφανίζονται κυρίως μέσω της λειτουργίας των σελινοπρωτεϊνών, οι οποίες ενσωματώνουν το σελήνιο σε ένα ή περισσότερα μόρια σελινοκυστεΐνης. Οι πρόσφατες εξελίξεις στην κατανόηση του σύνθετου τρόπου δόμησης των σελινοπρωτεϊνών και του λειτουργικού χαρακτηρισμού των διαφόρων μελών της οικογένειας των ενζύμων αυτών, συνέβαλαν σε μία βελτιωμένη κατανόηση του ρόλου του σεληνίου στην ανθρώπινη υγεία και τη μεγάλη ποικιλία των φυσιολογικών οδών που επηρεάζονται από αυτό το ιχνοστοιχείο.

Το σελήνιο συναντάται κυρίως σε φυτά και ζωικούς ιστούς σε ανόργανες μορφές, όπως σεληνικό, σεληνίτη, σεληνίδια και οργανικές, όπως σελινομεθειονίνη, μεθυλοσελινοκυστεΐνη και σελινοκυστεΐνη. Τροφές πλούσιες στο ιχνοστοιχείο, αποτελούν τα θαλασσινά, τα ζωικά όργανα και τα καρύδια με πηγή προέλευσης τη Βραζιλία. Δευτερεύουσες πηγές σεληνίου, οι οποίες υπάγονται ευκολότερα στις καθημερινές διατροφικές συνήθειες, είναι το κρέας, τα δημητριακά, τα σιτηρά, τα αυγά και λαχανικά με τάση συσσώρευσης σεληνίου στους ιστούς τους (*Santhosh Kumar and Priyadarsini 2014, Cobo-Angel et al., 2014*).

Τέτοια λαχανικά συνήθως, ανήκουν στις οικογένειες Brassicaceae ή Cruciferae (σταυρανθή) και Leguminosae ή Fabaceae (ψυχανθή). Επιπροσθέτως, λοιπά φυτικά είδη διαθέτουν την ικανότητα να βιομετατρέπουν την ανόργανη μορφή σεληνίου σε οργανική και να το καθιστούν βιοδιαθέσιμο. Στην παραπάνω κατηγορία, ανήκουν το μπρόκολο, το σκόρδο, το κρεμμύδι και το ραδίκι, λαχανικά τα οποία χαρακτηρίζονται από ισχυρές αντικαρκινικές ιδιότητες.

Στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 17), παρουσιάζεται διάγραμμα με κατηγοριοποίηση των τροφών, με βάση την συγκέντρωσή τους σε σελήνιο, από διαφορετικές ηπείρους.



Εικόνα 17: Ποικίλες πηγές και επίπεδα σεληνίου (Kumar and Priyadarsini, 2014)

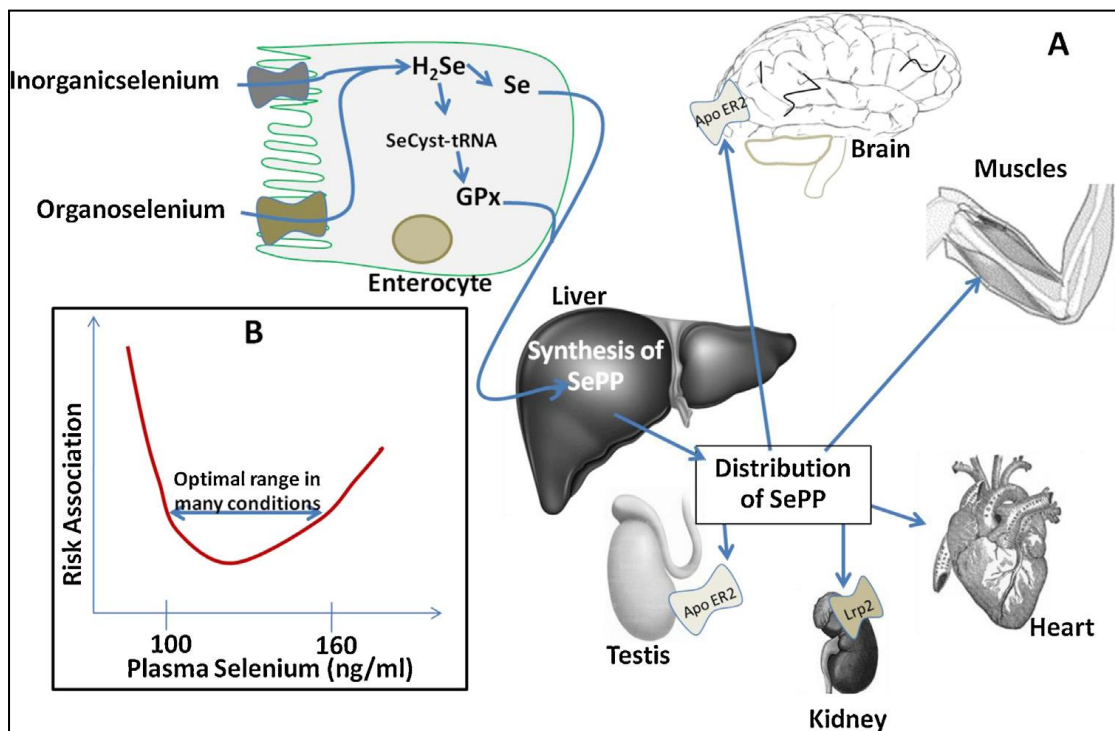
Οι επιδράσεις του σεληνίου στην ανθρώπινη υγεία, εντοπίστηκαν για πρώτη φορά το 1957, σχεδόν έναν αιώνα από την ανακάλυψή του. Έχει παρατηρηθεί πως επάρκεια σεληνίου, δύναται να αποτρέψει ηπατική νέκρωση, λόγω έλλειψης βιταμίνης E (Beck, 2014), προλαμβάνει καρδιαγγειακές παθήσεις, μυϊκές διαταραχές, μορφές καρκίνου, εμφάνιση διαβήτη Τύπου 2, AIDS, καθώς επίσης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ανδρική γονιμότητα (Johnson C.C. et al., 2010). Το σελήνιο έχει ταυτοποιηθεί, ως απαραίτητο συστατικό του ενζύμου υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GPx) (Πατίκας Δ., 2012, Kumar and Priyadarsini 2014, Cobo-Angel et al., 2014, Moghadaszadeh and Beggs, 2006).

Οι οικογένεια ενζύμων GPx, δρουν ως αντιοξειδωτικά σεληνοένζυμα, τα οποία αποτελούνται από τετραμερείς πρωτεΐνες και ένα άτομο σεληνίου. Συναντώνται έξι μορφές GPx με ισχυρή αντιοξειδωτική ικανότητα, ενεργώντας σε διάφορες θέσεις θωρακίζοντας τα κύτταρα, ενάντια στην οξειδωτική καταστροφή που προκαλείται από ενεργά είδη οξυγόνου (ROS) και αζώτου (RNS), περιλαμβάνοντας υπεροξειδία, υπεροξειδία υδρογόνου, ρίζες υδροξυλίου, νιτρικά οξείδια και νιτρικά υπεροξειδία. Η ρύθμιση των ROS, βοηθά στη διατήρηση της ακεραιότητας της κυτταρικής

μεμβράνης φωσφολιπιδίων , της αιμοσφαιρίνης του πλάσματος, του DNA και άλλων βιομορίων.

Τη δεκαετία του '80, ύστερα από μελέτες, ήρθαν στο φως νέες μορφές σεληνοπρωτεϊνών, οι οποίες δεν εμπλέκονται μόνο στην αντιοξειδωτική αντιμετώπιση του οργανισμού, αλλά σε λοιπές πτυχές του μεταβολισμού. Η σεληνοπρωτεΐνη P αποτελεί την κυρίαρχη πρωτεΐνη του πλάσματος, η οποία παράγεται στο συκώτι, ως βασικό ταμιευτήρα, και δευτερευόντως στον πνεύμονα. Ο κύριος ρόλος λειτουργίας της είναι η διατήρηση των επιπέδων συγκέντρωσης της χοληστερίνης του πλάσματος, προστατεύοντας την LDL (λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας) από οξείδωση, συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο στην πρόσληψη της αθηροσκλήρωσης (Cobo-Angel et al., 2014)

Το σελήνιο απορροφάται κυρίως στο δωδεκαδάχτυλο, το οποίο αφού καταβολισθεί στο συκώτι, διανέμεται στα διάφορα όργανα, όπως εγκέφαλο, νεφρό, καρδιά, σπλήνα, μύες και γόνατα. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται διαγραμματικά η πορεία απορρόφησης και μεταφοράς σεληνίου στους ιστούς και όργανα, καθώς επίσης τα κρίσιμα επίπεδα του ιχνοστοιχείου στο πλάσμα του αίματος (Εικόνα 18)



Εικόνα 18: Κατανομή σεληνίου σε ζωτικά όργανα και μύες (Kumar and Priyadarsini, 2014)

Συνολικά, έχουν εντοπισθεί 35 σεληνοπρωτεΐνες στον ανθρώπινο οργανισμό και ζώα, ωστόσο σε ορισμένες μόνο, έχει ταυτοποιηθεί η λειτουργία τους. Οι σεληνοπρωτεΐνες κατανέμονται σε κατηγορίες ανάλογα, με τη σύνθεσή τους, τη θέση τους στο βιομόριο και τη λειτουργία που επιτελούν στο όργανο το οποίο μεταφέρονται, ως κάτωθι (Εικόνα 19).

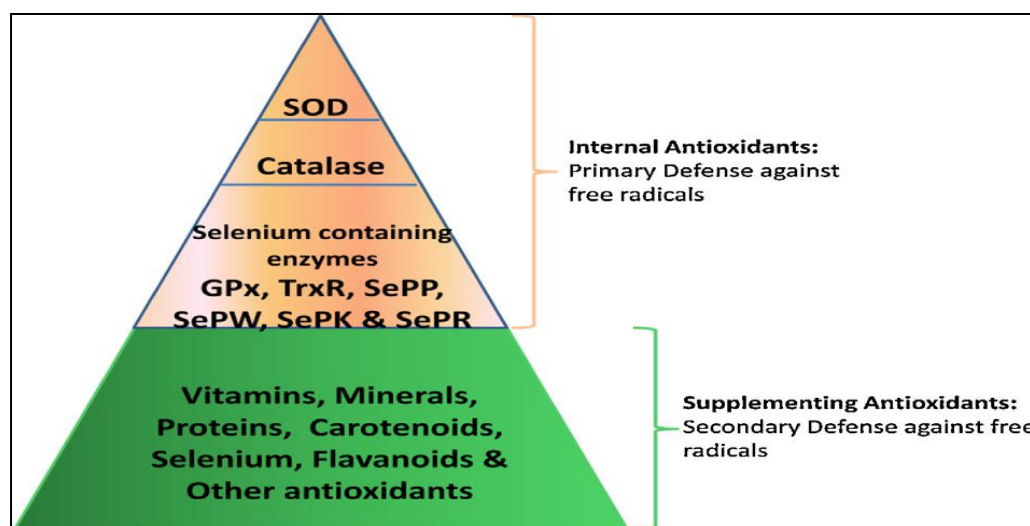
Name of SeP	Tissue distribution	Health effects/Functions
Glutathione peroxidase GPx1, GPx2, GPx3, GPx4, GPx6	All	Antioxidant activity, decomposes H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and other peroxides, Protection against cardiovascular diseases, cancers and neurodegeneration, lipid metabolism, Helps in sperm cells development
Thioredoxin reductase (Trx R1, TrxR2, Trx R3)	All	Antioxidant activity at skin and Vitamin C recycling
Iodothyronine-deiodinase (DIO1, DIO2, DIO3)	Liver, kidney, thyroid, central nervous system, placenta	Thyroid hormone synthesis
Selenoprotein P (SePP1)	Plasma	Antioxidant activity Selenium transport
Selenoprotein S (SePS1)	All	Regulation of cellular redox balance
Selenoprotein 15 kDa (SeP15)	Endoplasmic reticulum	Cancer prevention, protein folding
Selenoprotein N (SeIN)	Endoplasmic reticulum	Muscle development, calcium metabolism
Selenoprotein W	Muscle, heart, brain, and tongue	Antioxidant
Selenoprotein K	Heart, skeletal muscles	Antioxidant
Selenoprotein V	Testes	Unknown (Suggested redox function)
Selenoprotein R	Liver and kidney	Antioxidant
Selenoprotein M	Brain, thyroid	Redox function
Selenophosphate Synthetase 2 (SPS2)	All	Biosynthesis of selenocysteine

**Εικόνα 19:** Σεληνοπρωτεΐνες ανά κατηγορία λειτουργίας (Kumar and Priyadarsini, 2014)

## Ρόλος σεληνοπρωτεϊνών

Οι σεληνοπρωτεΐνες εκπληρώνουν ποικίλες λειτουργίες στο ανθρώπινο σώμα, ωστόσο πρωτεύων ρόλος τους αποτελεί η εξισορρόπηση του οξειδωτικού δυναμικού στο περιβάλλον του κυττάρου. Σε φυσιολογικές συνθήκες, οι ελεύθερες ρίζες είναι απαραίτητες και εξουδετερώνονται από την παρουσία επαρκούς ποσότητας αντιοξειδωτικών. Η υπερέχουσα οξείδωση ενισχύει την παραγωγή εξαιρετικά ασταθών ενώσεων γνωστών ως, ελεύθερες ρίζες, οι οποίες οδηγούν σε οξειδωτικό στρες και εάν δεν ακολουθήσει καταστροφή τους, θα προκληθεί ζημιά σε βιολογικά δομικά συστατικά, γεγονός το οποίο με τη σειρά του θα οδηγήσει σε υπεροξείδωση των λιπιδίων, καρβονυλίωση πρωτεϊνών και θραύσεις στο DNA (Rayman 2010, Hatfield et al., 2014, Kumar and Priyadarsini 2014).

Τα κύτταρα είναι «εξοπλισμένα» με σύστημα άμυνας ενάντια στο οξειδωτικό στρες, μέσω αντιοξειδωτικών μηχανισμών, όπως ο εσωτερικός και ο συμπληρωματικός τύπος άμυνας. Εσωτερικά αντιοξειδωτικά αποτελούν τα ένζυμα SOD και GPx, τα οποία συντίθενται στα κύτταρα και δρουν ως πρωτεύον σύστημα άμυνας κατά των ελεύθερων ριζών, σε αντίθεση με τις βιταμίνες και το σελήνιο, τα οποία ανήκουν στη δεύτερη γραμμή αντιοξειδωτικής προστασίας. Το σελήνιο, το οποίο εμπεριέχεται στα ένζυμα, αποτελεί την πλειονότητα του βιοδιαθέσιμου σεληνίου που υπάρχει στα εσωτερικά αντιοξειδωτικά, συμβάλλοντας στην εξουδετέρωση των ελεύθερων ριζών (Εικόνα 20).



**Εικόνα 20:** Διαχωρισμός εσωτερικών και συμπληρωματικών αντιοξειδωτικών (Kumar and Priyadarsini, 2014)



Η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GPx) μετατρέπει την ανηγμένη γλουταθειόνη σε οξειδωμένη μορφή αυτής, ενώ ανάγει υπεροξειδία προς μετατροπή τους σε αβλαβείς αλκοόλες, διασφαλίζοντας με αυτό τον τρόπο, την ακεραιότητα της κυτταρικής μεμβράνης (Rayman 2010, Kumar and Priyadarsini 2014, Moghadaszadeh and Beggs 2006). Η ανεπάρκεια σεληνίου οδηγεί στην έλλειψή του από τη δομή των αντιοξειδωτικών ενώσεων πρώτης γραμμής άμυνας, οδηγώντας στην εμφάνιση κλινικών νοσημάτων.

Σημαντική συσχέτιση παρουσιάζει το υψηλό ποσοστό βιοδιαθέσιμου σεληνίου με τη μείωση κινδύνου καρδιαγγειακών νοσημάτων, καθώς αποτρέπει την οξειδωτική τροποποίηση λιπιδίων, τη συσσωμάτωση αιμοπεταλίων και φλεγμονών. Μειωμένα επίπεδα διαλυμένου σεληνίου στο πλάσμα του αίματος, έχει παρατηρηθεί πως ευνοεί την αύξηση ποσοστού θνησιμότητας οφειλόμενη σε καρδιαγγειακά νοσήματα (Rayman 2010, Kumar and Priyadarsini 2014).

Οι ελεύθερες ρίζες που παράγονται στον ανθρώπινο οργανισμό, καθίστανται ιδιαίτερα τοξικές για το μυοκάρδιο, προκαλώντας εκτεταμένη νέκρωση ιστών και οίδημα. Βάσει μελετητικών δεδομένων, έχει εντοπισθεί αξιοσημείωτη αντιθρομβωτική δράση του σεληνίου μέσω της αλληλεπίδρασης μεταξύ αιμοπεταλίων και ενδοθηλιακών κυττάρων με τη βοήθεια της GPx4. Το παραπάνω στοιχείο προκύπτει από το γεγονός, πως το σελήνιο σχετιζόμενο με την GPx, συμβάλλει σημαντικά στη μείωση συσσώρευσης οξειδωμένης χοληστερόλης LDL στις αρτηρίες, το οποίο με τη σειρά του ελαττώνει τη συσσώρευση αιμοπεταλίων και την εμφάνιση θρόμβου.

Ίσως η σημαντικότερη νόσος, η οποία έχει εμφανιστεί κυρίως σε περιοχές της Κίνας και σχετίζεται με καρδιαγγειακά νοσήματα λόγω ανεπάρκειας σεληνίου, είναι η νόσος Keshan. Αποτελεί μια πολυεστιακή μυοκαρδίτιδα, η οποία αναπτύσσεται κυρίως σε παιδιά και σε μικρότερο βαθμό σε γυναίκες σε ηλικία τεκνοποίησης. Εκδηλώνεται ως οξεία ή χρόνια ανεπάρκεια της καρδιακής λειτουργίας, καρδιακή διεύρυνση, αρρυθμίες, ηλεκτροκαρδιογραφικές και ακτινογραφικές ανωμαλίες. Οι δραματικές μειώσεις στη συχνότητα εμφάνισης της νόσου έχουν επιτευχθεί από την προληπτική χορήγηση εκ του στόματος δισκίων που περιέχουν  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  ή με επιτραπέζιο αλάτι εμπλουτισμένο με σεληνιώδες ιόν (selenite) (10 - 15 mg Se/kg). Λίγες περιπτώσεις μυοκαρδιοπάθειας που συνδέονται με χαμηλά επίπεδα σεληνίου έχει αναφερθεί εκτός Κίνας. Ωστόσο, τα χαμηλά επίπεδα σεληνίου δεν είναι ένα γενικό χαρακτηριστικό των ασθενών με μυοκαρδιοπάθεια στις περισσότερες χώρες.

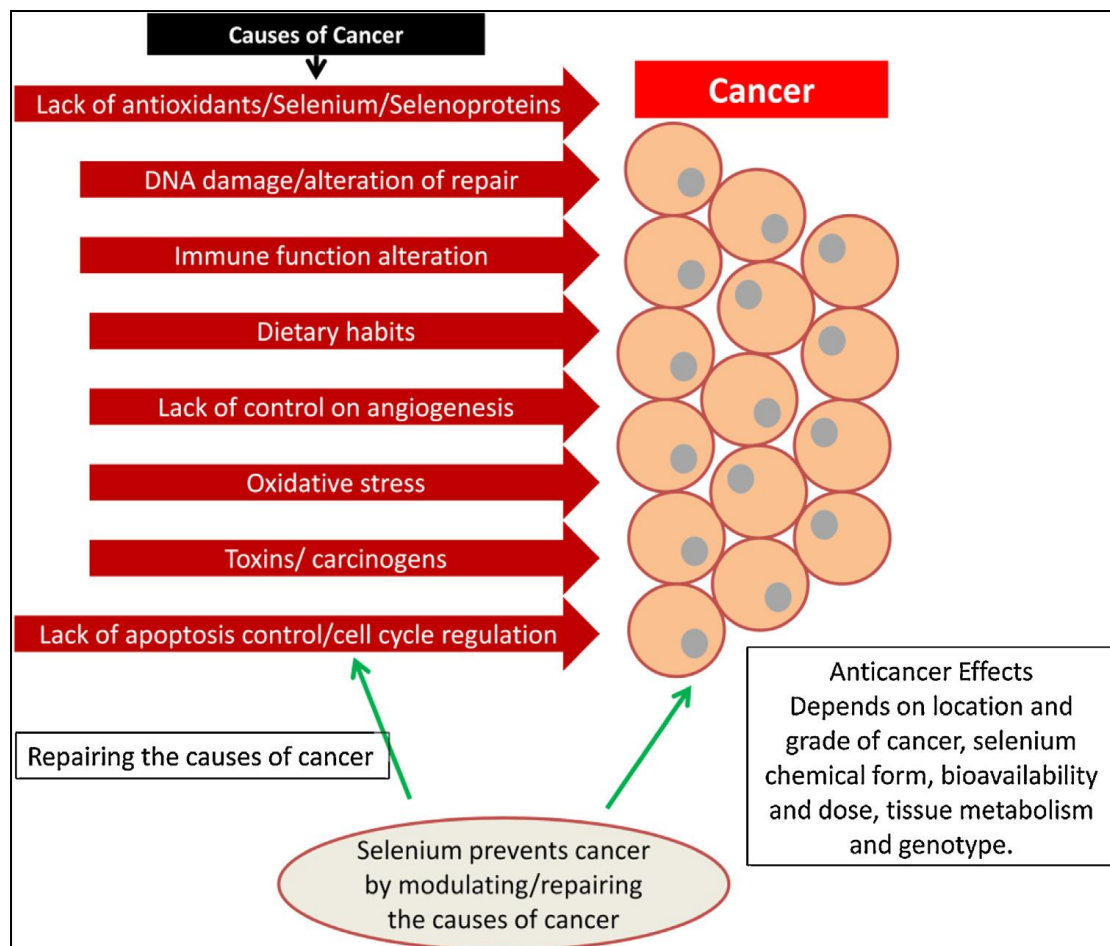
Η βελτίωση στη πρόσληψη σεληνίου δεν μπορεί να εξηγήσει από μόνη της τη μείωση του επιπολασμού της νόσου Keshan που παρατηρείται στην Κίνα τα τελευταία χρόνια, γεγονός που υποδηλώνει ότι άλλοι παράγοντες επίσης εμπλέκονται στην αιτιολογία της. Πρόσφατα ευρήματα δείχνουν ότι η ασθένεια μπορεί να προκληθεί από μεταλλάξεις RNA-ιών (Coxsackievirus), η παθογενετικότητα των οποίων ενισχύεται από σοβαρές ελλείψεις σεληνίου, αντιοξειδωτικών και ιχνοστοιχείων (Johnson et al., 2010, Πατίκας Δ. 2012, Cobo-Angel et al., 2014, World Health Organization and Food and Agriculture Organization of the United Nations 2004).

Επίσης, η έλλειψη σεληνίου προκαλεί σοβαρές μεταβολές στα νευρικά κύτταρα και εγκεφαλική δυσλειτουργία, στην πλειονότητα των περιπτώσεων μη αναστρέψιμες. Ο αντιοξειδωτικός παράγοντας, ο οποίος είναι υπεύθυνος για την προστασία των παραπάνω κυττάρων, είναι η σελινοπρωτεΐνη SePP1, η οποία εμποδίζει τον αποπτωτικό κυτταρικό θάνατο εξαιτίας οξειδωτικής καταστροφής. Μη ιάσιμες παθήσεις του νευρικού συστήματος λόγω ανεπαρκούς πρόσληψης σεληνίου, αποτελούν η γνωστική δυσλειτουργία, οι επιληπτικές κρίσεις, οι μεταβολές στη ψυχολογική διάθεση, καθώς η εμφάνιση των νόσων Parkinson και Alzheimer.

Τέλος, συστηματικές έρευνες έχουν διεξαχθεί για την ευεργετική δράση που μπορεί να έχει η χορήγηση καθημερινής δόσης σεληνίου σε ασθενείς με καρκίνο, είτε ακόμα στη μείωση συχνότητας εμφάνισης της νόσου, εξαιτίας των αντιοξειδωτικών του ιδιοτήτων. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπόψη πως η δράση του σεληνίου καθορίζεται από παραμέτρους όπως, η μορφή του στοιχείου, η δόση χορήγησης, οι γεωγραφικές συνθήκες διαβίωσης του πληθυσμού, τον τύπο καρκίνου και το φύλο.

Επιδημιολογικές μελέτες έδειξαν ότι υπάρχει μια σημαντική συσχέτιση μεταξύ του χαμηλού επιπέδου του σεληνίου και του καρκίνου σε γαστρεντερικό σύστημα, πνεύμονα, δέρμα και προστάτη σε ανθρώπους και ζώα. Το Παγκόσμιου Ίδρυμα Έρευνας για τον Καρκίνο (WCRF) σε έκθεσή του για το σελήνιο και τον καρκίνο του προστάτη, δημοσίευσε πως το σελήνιο πιθανώς να καθίσταται πιο αποτελεσματικό στην προστασία έναντι επιθετικής μορφής καρκίνου του προστάτη και την εξέλιξη της, συγκριτικά με ασθενείς οι οποίοι έχουν ήδη προσβληθεί από τον συγκεκριμένο τύπο καρκίνου. Μολονότι ο μηχανισμός προστασίας του οργανισμού έναντι στην καρκινική εμφάνιση σε επίπεδο κυττάρου δεν είναι ακόμα πλήρως γνωστός, θεωρείται πως σχετίζεται με το σύστημα οξειδοαναγωγής εξαρτώμενο από το σελήνιο του κυτταρικού μικροπεριβάλλοντος, ή μέσω της δράσης των T κυττάρων.

Τα κύτταρα αυτά, συμβάλλουν στην απομάκρυνση των καρκινικών κυττάρων ανώμαλου πολλαπλασιασμού, η σύνθεση και λειτουργία των οποίων εξαρτάται από την επαρκή συγκέντρωση σεληνίου (Rayman 2010, Kumar and Priyadarsini 2014).



**Εικόνα 21:** Ποικίλοι παράγοντες εμφάνισης καρκίνου και ο ρόλος του σεληνίου (Kumar and Priyadarsini, 2014)

Ωστόσο, παρά τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα είναι αναγκαίο να μελετηθεί ξεχωριστά η επίδραση του σεληνίου σε καθεμία μορφή καρκίνου συνδυαστικά με την ειδογένεση του στοιχείου. Στην παραπάνω εικόνα (Εικόνα 21) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ευεργετικές επιδράσεις του σεληνίου στην εμφάνιση του καρκίνου.

Αντίθετα με την έλλειψη σεληνίου, έχει παρατηρηθεί σε σπανιότερες περιπτώσεις, τοξικότητα του στοιχείου (σελήνωση) (Dhillon 2003, Zhu and Zheng 2001), η οποία συνδέεται με την οξειδωτική κατάσταση του προσληφθέντος σεληνίου, τη δόση, την

πηγή προέλευσης και τη βιολογική διαδικασία που εμπλέκεται. Υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου είναι δυνατό να οδηγήσουν σε απώλεια μαλλιών και νυχιών (Εικόνα 22), δερματικά εξανθήματα, διαταραχές νευρικού συστήματος, έως παράλυση και θάνατο (Qin Hai-bo, et al., 2013).



**Εικόνα 22:** Απώλεια ή σπάσιμο νυχιών από σελήνωση (Dhillon 2003)

Κλείνοντας την παρούσα παράγραφο, προς επαρκή κάλυψη των επιπέδων σεληνίου για την ομαλή λειτουργία και διατήρηση του ανθρώπινου οργανισμού, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας και ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών, έχει εκδώσει απαιτούμενα όρια καθημερινής πρόσληψης σεληνίου, τα οποία εξαρτώνται αυστηρά από το φύλο και την ηλικία. Ο μέσος όρος κυμαίνεται από 45 έως 50  $\mu\text{g}$ / ημέρα, με ειδική χορήγηση συγκέντρωσης σε παιδιά και έγκυες γυναίκες. (Exponent 2010 , Ramos et al., 2010, Πατίκας 2012, World Health Organization and Food and Agriculture Organization of the United Nations 2004).

#### 1.2.4. Ζώα

Εκτός από τις ευεργετικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, το σελήνιο αποτελεί σημαντικό ιχνοστοιχείο για την καθημερινή διατροφή των ζώων, επίσης. Ο κυριότερος ρόλος του καθίσταται στη σύνθεση του ενζύμου υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GPx), υπεύθυνο για την αντιοξειδωτική άμυνα των κυττάρων, ομοίως με τους ανθρώπινους ιστούς. Η πρώτη αξιοσημείωτη μελέτη βασισμένη σε συμπτώματα οικόσιτων ζώων λόγω ανεπάρκειας σεληνίου για την ασθένεια λευκών μυών (White Muscle Disease), πραγματοποιήθηκε το 1959 σε Πανεπιστήμιο του Όρεγκον.

Η έλλειψη σεληνίου είναι δυνατό να επηρεάσει σημαντικά την παραγωγική αποδοτικότητα και την υγεία των ζώων, με υψηλό ποσοστό θνησιμότητας στους απογόνους, ως απόρροια εκφυλιστικών αλλοιώσεων του μυοκαρδίου. Μεταξύ των αρνητικών επιπτώσεων ανεπάρκειας σεληνίου υπάγονται, το μειωμένο ποσοστό αύξησης βάρους, η δυσλειτουργία του θυρεοειδούς λόγω ανεπαρκούς μετατροπής της ορμόνης T4 (ανενεργή μορφή) σε T3 (ενεργή) (Rowntree et al., 2004), η μειωμένη παραγωγή γάλακτος και μαλλιού στα πρόβατα και η μειωμένη γονιμότητα ως φυσικό επακόλουθο της χαμηλής ποιότητας σπέρματος. Η μειωμένη δράση της GSH-PX επιφέρει άμεση καταστροφή κυτταρικών μεμβρανών, ιδίως μιτοχονδρίων από υπεροξειδία (Ghany Hefnawy and Tortora-Pirez J.L., 2010, Robson and Plant 2007).

Επίσης, επηρεάζεται άμεσα η ευθραυστότητα της μεμβράνης των ερυθρών αιμοσφαιρίων, οδηγώντας σε εμφάνιση αναιμίας, ενώ η ζημιά στην κυτταρική μεμβράνη καταλήγει σε γενικό οίδημα. Οι βασικότερες ασθένειες με συχνότερη εμφάνιση, οφειλόμενες σε μειωμένα επίπεδα πρόσληψης σεληνίου, είναι η νόσος λευκών μυών (White Muscle Disease), η διατροφική μυική δυστροφία (MND), εκφυλιστικές μεταβολές στους σκελετικούς μύες και στο μυοκάρδιο των νεαρών ζώων.

Η έλλειψη σεληνίου οφείλεται κυρίως στον τρόπο γένεσης του εδάφους, στην παρουσία μετάλλων ανταγωνισμού πρόσληψης, στις συνθήκες μετεωρικών φαινομένων (ύψος κατακρημνισμάτων > 450mm) και στην εφαρμογή λιπασμάτων θείου, φωσφόρου ή γύψου (Ghany Hefnawy and Tortora-Pirez 2010, Robson and Plant, 2007).

Έχουν παρατηρηθεί συσχετίσεις ανάμεσα στην παρουσία σεληνίου στο έδαφος, φυτικούς ιστούς και ζώα. Συγκεντρώσεις της τάξεως 0,5 mg/kg εδάφους και λιγότερο, θεωρούνται ανεπαρκείς, ενώ η παρουσία στοιχείων όπως, χαλκός, θείο, ασβέστιο και αρσενικό, πιθανό να παρεμποδίσει την προσρόφηση σεληνίου από τα ριζικά τριχίδια των φυτών. Επιπροσθέτως, η παρουσία πολυακόρεστων λιπαρών είναι δυνατό να μειώσει την απορρόφηση του σεληνίου στο λεπτό έντερο των ζώων.

Έχει διαπιστωθεί πως, τα περισσότερο επιρρεπή ζώα στην εμφάνιση συμπτωμάτων έλλειψης σεληνίου, είναι τα μηρυκαστικά και συγκεκριμένα εκείνα μικρής ηλικίας.

Το γεγονός αυτό, αποδίδεται κυρίως στην παρουσία πολλαπλών στομάχων και στο περιβάλλον πέψης, καθώς στον προστόμαχο παράγονται αδιάλυτες μορφές σεληνίου, ενώ ένα σημαντικό ποσοστό του στοιχείου καταναλώνεται από την μικροχλωρίδα του στομάχου. Η μικροχλωρίδα της μεγάλης κοιλίας εμπλέκεται στη μετατροπή ενός ποσοστού σεληνίου στη στοιχειακή μορφή του, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό ενσωματώνεται σε βακτηριακές πρωτεΐνες προς σχηματισμό σεληνοαμινοξέων. Η διαθεσιμότητα σεληνίου στα μηρυκαστικά ποικίλλει και θα μπορούσε να αποδοθεί ποσοστιαία από 11 έως 35%, έναντι μεγεθών της τάξεως 77 έως 85% στα μη-μηρυκαστικά ζώα. Στο σύνολο των περιπτώσεων των ζωικών ειδών, το σημείο του σώματος στο οποίο πραγματοποιείται η απορρόφηση του βιοδιαθέσιμου σεληνίου από τον οργανισμό είναι ο δωδεκαδάκτυλος του λεπτού εντέρου (*Ghany Hefnawy and Tortora-Pirez, 2010*).

Η πιο διαδεδομένη ασθένεια που συναντάται σε ζώα προερχόμενη από ανεπάρκεια σεληνίου, είναι η νόσος των λευκών μυών ή «white muscle disease (WMD)», η οποία χαρακτηρίζεται από δυσκολία στο περπάτημα και ανωμαλία στάσης θέσεων. Περιλαμβάνει μυική δυσλειτουργία (μυοπάθεια), εξαιτίας αλάτων ασβεστίου, τα οποία πιθανώς αποτίθενται μεταξύ μυικών ινών σε διάφορα μέρη του σώματος των ασθενικών ζώων, δίνοντας χαρακτηριστικό λευκό χρώμα σε μύες αρθρώσεων (Εικόνα 23).



**Εικόνα 23:** Η έντονη διαφορά χρώματος μεταξύ ερυθρού και προσβεβλημένου μυ (Robson and Plant 2007)

Ως άμεσο αποτέλεσμα αυτού, παρουσιάζεται έντονη δυσκολία έως ανικανότητα στο περπάτημα λόγω προσβολής των σκελετικών μυών από την ασθένεια. Όταν η ασθένεια βρίσκεται σε προχωρημένο στάδιο, σε πολλές περιπτώσεις είναι δυνατό να επηρεαστεί η καρδιά και το ζώο να υποστεί αιφνίδιο καρδιακό επεισόδιο, το οποίο να οδηγήσει στο θάνατο. Ορισμένα ζώα έχουν εμφανίσει ως σύμπτωμα την αναπνευστική δυσχέρεια, το οποίο εύκολα διαγιγνώσκεται ως πνευμονία. Συνεπώς, δεν ανταποκρίνονται στην αντίστοιχη αντιβιοτική θεραπεία και ο θάνατός τους μπορεί να προκληθεί λόγω συσσώρευσης υγρού στους πνεύμονες.

Η παραπάνω ασθένεια παρουσιάζεται συχνότερα, σε νεογέννητα αρνιά και βοοειδή, τα οποία παρουσιάζουν κλινικά συμπτώματα από τη γέννησή τους έως την ηλικία των 4 ή 6 εβδομάδων (Εικόνα 24). Κύρια αιτία αποτελεί η ελλιπής πρόσληψη σεληνίου από τα θηλυκά ζώα, τα οποία κυοφορούν και γεννούν απογόνους με σοβαρά μειωμένα επίπεδα συγκέντρωσης σεληνίου στο πλάσμα του αίματος (*Ghany Hefnawy and Tortora-Pirez 2010, Robson and Plant 2007, Hansen et al.,2014*).



**Εικόνα 24:** Ασθενικό ζώο 4 εβδομάδων (Robson and Plant 2007)

Σε ακραίες περιπτώσεις ανεπάρκειας του στοιχείου, υπάρχει πιθανότητα η εμφάνιση μόνιμης βλάβης και τα νεογέννητα ζώα να μην καθίστανται ικανά να ανταποκριθούν στην χορήγηση θεραπείας.

Μία ασθένεια με μικρότερο ρυθμό εμφάνισης αποτελεί η λεγόμενη «ill-thrift», η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλούς ρυθμούς ανάπτυξης, μειωμένη παραγωγή μαλλιού (πρόβατα), ενώ σε προχωρημένο στάδιο της ασθένειας σημαντικό ποσοστό ζώων παρουσιάζει ακατάσχετη διάρροια, ανίκανα να τραφούν σωστά, με τελικό αποτέλεσμα τον θάνατο (Robson and Plant, 2007, Hansen et al, 2014). Δεν συνδέεται απόλυτα με την νόσο λευκών μυών, ωστόσο εμφανίζεται στις ίδιες περιοχές και στην ίδια κατηγορία ζώων.

Η ανεπάρκεια σεληνίου μπορεί να οδηγήσει επίσης, σε υπογονιμότητα των θηλυκών ζώων, τα οποία χαρακτηρίζονται από μειωμένα επίπεδα σεληνίου στο αίμα, εάν είναι χρόνιο φαινόμενο. Σε τέτοιες περιπτώσεις κρίνεται πιθανό η έλλειψη σεληνίου, να οδηγήσει σε θάνατο του εμβρύου και αποβολή αυτού, μετά από 35 ημέρες από την σύλληψη (Robson and Plant, 2007)

Ο μόνος τρόπος αντιμετώπισης των παραπάνω ασθενειών, είναι η έγκαιρη πρόσληψη σεληνίου σε καθημερινή δόση μέσω ελεγχόμενων σιτηρεσιών, τα οποία θα καθορίζονται από το είδος του ζώου, την ηλικία, το βάρος και το φυσιολογικό στάδιο της ζωής του. Ενδεικτικά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Εικόνα 25) οι δόσεις χορηγούμενου σεληνίου, ανάλογα με την ασθένεια και το είδος ζώου, με σκοπό την πρόληψη ανεπάρκειας.



Disease	Treatment
White muscle disease	5 mg* of selenium to ewes 1 month pre-lambing or selenium pellet given every 2 years 1 mg* of selenium to lambs at lamb marking
Selenium-responsive ill thrift or scouring in weaners	2 doses of 1 mg* of selenium per 10 kg liveweight at intervals of 2 to 3 months or selenium pellet given at 3 to 4 months of age
Infertility in ewes	5 mg* of selenium to ewes 1 month prior to joining or selenium pellet given every 2 years
*1 mg of selenium is equivalent to varying amounts of selenium compounds. Always check with your veterinarian to ensure that the correct doses of selenium are being given.	

**Εικόνα 25:** Δόσεις χορήγησης σεληνίου (Robson and Plant 2007)

Εκτός από φαινόμενα ανεπάρκειας σεληνίου, έχουν παρατηρηθεί κλινικά περιστατικά τα οποία οφείλονται σε υπερεπάρκεια του στοιχείου στο πλάσμα του αίματος, το οποίο καταλήγει σε τοξικότητα.

Περιπτώσεις τοξικότητας σεληνίου αποτελούν οι εξής:

- I. Οξεία δηλητηρίαση: Προέρχεται από υπερβολική κατανάλωση φυτών υπερσυσσωρευτών και φυτών δεικτών (δευτερεύοντες συσσωρευτές), τα οποία περιέχουν υψηλά ποσοστά σεληνίου, οδηγώντας στο θάνατο σε μικρό χρονικό διάστημα
- II. Χρόνια δηλητηρίαση: Οφείλεται σε τοξικότητα σεληνίου προερχόμενη από την κατανάλωση ζωοτροφών, οι οποίες περιέχουν σημαντικά επίπεδα σεληνίου για μεγάλη χρονική περίοδο. Η παρούσα περίπτωση τοξικότητας διαχωρίζεται σε δύο υποκατηγορίες ασθένειας
  - a) Blind staggers: Οφείλεται σε κατανάλωση μέτριων ποσοτήτων από δευτερεύοντες συσσωρευτές για μακρό χρονικό διάστημα. Περιγραφικά συμπτώματα αυτού, είναι η παρατηρούμενη ανορεξία του ζώου, η μειωμένη ικανότητα όρασης, η αδυναμία άκρων, η παράλυση στο μυ της γλώσσας, κοιλιακοί πόνοι, υπερβολική σιελόρροια και θάνατος.

- b) Alkali disease: Αιτία της ασθένειας θεωρείται η κατάποση φυτών, όπως γρασίδι και δημητριακά, τα οποία με τη σειρά τους περιέχουν 5 – 40 mg Se/kg ξηρής ουσίας βλαστού, για πολύ μακρό χρονικό διάστημα. Χαρακτηρίζεται από νωθρότητα, γενικότερη μειωμένη ενεργητικότητα, απώλεια τριχώματος, μεταβολές στις οπλές και μειωμένη αναπαραγωγική απόδοση (*Dhillon 2003*).

Σε γενικό πλαίσιο συγκέντρωσης σεληνίου στις ζωοτροφές, το επίπεδο 0,02-0,10 mg Se/kg μπορεί να οδηγήσει σε ανεπάρκεια του στοιχείου, ανάλογα με το ζωικό είδος, ενώ συγκεντρώσεις από 4-5 mg Se/kg στη καθημερινή διατροφή, είναι δυνατό να προκαλέσει σοβαρά επεισόδια τοξικότητας.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

---

## 2.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΦΥΤΙΚΩΝ ΠΟΙΚΙΛΙΩΝ

### 2.1.1. Ψυχανθή (Fabaceae) – Τριφύλλι (Trifolium sp.)

Το γένος *Trifolium* είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα φυτικά γένη της οικογένειας των ψυχανθών, εκ των οποίων περίπου 250 είδη φυτών συνδέουν την ονομασία τους με αυτό.

Τα ψυχανθή κατατάσσονται στη δεύτερη θέση σε βαθμό σπουδαιότητας μετά τα σιτηρά ή αγρωστώδη. Η καλλιέργειά τους σε μεγάλη κλίμακα υλοποιείται κυρίως, για την παραγωγή καρπών προς ανθρώπινη και ζωική χρήση, για την παραγωγή χονδροειδών ζωοτροφών και ως φυτά χλωρής λίπανσης.

Οι καρποί των ψυχανθών είναι πλούσιοι σε υδατάνθρακες και πρωτεΐνες υψηλής βιολογικής αξίας, ενώ κατά μέσο όρο η περιεκτικότητα των σπόρων σε σιτηρά και ψυχανθή κυμαίνονται ποσοστιαία κυρίως στο 10% και άνω του 20%, αντίστοιχα.

Στα ψυχανθή υπάγεται μεγάλος αριθμός φυτών, όπως σόγια, βίκος, μπιζέλι, λούπινο, κουκιά, μηδική, τριφύλλια, τα οποία χρησιμοποιούνται προς ζωική διατροφή με τη μορφή καρπού, χλωρού χόρτου, σανού και ενσιρώματος, καθώς επίσης καταλαμβάνουν σημαντικό μέρος της ανθρώπινης διατροφής υπό τη μορφή ξηρών καρπών, σπερμάτων και χλωρών λοβών, ενώ η σόγια και η αραχίδα αποτελούν σπουδαία ελαιοδοτικά φυτά παγκοσμίως.

Η μεγάλη σπουδαιότητα και διαφορά των ψυχανθών έναντι του υπολοίπου των καλλιεργειών, έγκειται στην ικανότητά τους να δεσμεύουν το ατμοσφαιρικό άζωτο (αζωτοδέσμευση – αζωτοβακτήρια), με άμεση απόρροια να καλύπτουν εξ ολοκλήρου ή μέρος των αναγκών τους, αλλά και να εμπλουτίζουν το έδαφος στο οποίο αναπτύσσονται με άζωτο, το οποίο στη συνέχεια θα τροφοδοτήσει σε σημαντικό ποσοστό την καλλιέργεια που θα ακολουθήσει. Η γνώση και η περαιτέρω χρήση της ιδιότητας αυτής των ψυχανθών, εξασφαλίζει οικονομία σε αζωτούχο λίπανση και

έμμεση προστασία του περιβάλλοντος λόγω έκπλυσης νιτρικών με τελικό αποδέκτη υπόγειους υδροφορείς (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2012).

### Ταξινόμηση

Τα ψυχανθή ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια Fabaceae (Leguminosae ή Papilionaceae), η οποία περιλαμβάνει πολλά φυτικά γένη και είδη, ετήσια ή πολυετή, ποώδη θαμνώδη ή δενδρώδη, έρποντα ή αναρριχώμενα.

Η ταξινόμηση των καλλιεργούμενων ψυχανθών μπορεί να γίνει με διάφορα κριτήρια είτε με βάση τις φυσικές ιδιότητες του φυτού, είτε με τον τελικό τρόπο χρήσης του.

Συνεπώς ένας πιθανός τρόπος κατάταξης των ψυχανθών στη χώρα μας μπορεί να είναι ο ακόλουθος:

#### ❖ Ταξινόμηση με κριτήριο τη χρήση τους

- a) Καρποδοτικά για ανθρώπινη κατανάλωση και ζωική διατροφή
- b) Χορτοδοτικά
- c) Καρποδοτικά – χορτοδοτικά, από τα οποία χρησιμοποιείται ολόκληρο το υπέργειο μέρος του φυτού στη διατροφή των ζώων
- d) Φυτά χλωρής λίπανσης

#### ❖ Ταξινόμηση με κριτήριο την εποχή σποράς

- a) Φθινοπωρινά
- b) Ανοιξιάτικα

## ❖ Ταξινόμηση ανάλογα με τις απαιτήσεις άρδευσης

Στη διάταξη που ακολουθεί φαίνεται η ταξινόμηση των καλλιεργούμενων ψυχανθών στη χώρα μας, σύμφωνα με τον τρόπο χρήσης τους.

### *Καρποδοτικά*

#### 1. Ανθρώπινη κατανάλωση

##### a) Όσπρια

Φασόλια κοινά (*Phaseolus vulgaris* L. var. *vulgaris*)

Φακή (*Lens culinaris* Medik. Subsp. *Culinaris*)

Ρεβίθι (*Cicer arietinum* L.)

Κουκιά μεγάλοςπερμα (*Vicia faba* L. var. *faba*)

Γίγαντες (*Phaseolus coccineus* L.)

Λαθούρι (φάβα) (*Lathyrus sativus* L.)

Αρακάς (*Pisum sativum* L. subsp. *sativum* var. *sativum*)

##### b) Λοιπά

Αραχίδα (*Arachis hypogaea* L.)

Σόγια (*Glycine max* L. Merr.)

Λούπινο (*Lupinus* spp.)

#### 2. Ζωοτροφή

Σόγια (*Glycine max* L. Merr.)

Κουκιά κτηνοτροφικά (*Vicia faba* L. var. *equina* Pers./ var. *minuta* Mansf)

Ρεβίθι (*Cicer arietinum* L.)

Βίκος (*Vicia sativa* L. subsp. *sativa*)

Μπιζέλι (*Pisum sativum* L. subsp. *sativum* var. *arvense* L. Poiret)

Ρόβι (*Vicia ervilia* L. Willd.)

Λαθούρι κτηνοτροφικό (*Lathyrus cicera* L.)

Λούπινο (*Lupinus* spp.)

### *Χορτοδοτικά*

### Ζωοτροφή

Μηδική (*Medicago sativa* L. subsp. *sativa*)

Μηδική η δενδρώδης (*Medicago arborea* L.)

Τριφύλλι το αλεξανδρινό (*Trifolium alexandrinum* L.)

Τριφύλλι το λειμώνιο (*Trifolium pratense* L.)

Τριφύλλι το περσικό (*Trifolium resupinatum* L.)

Τριφύλλι το έρπον (*Trifolium repens* L.)

### *Καρποδοτικά και Χορτοδοτικά*

### Ζωοτροφή

Βίκος (*Vicia sativa* L. subsp. *sativa*)

Μπιζέλι (*Pisum sativum* L. subsp. *sativum* var. *arvense* L. Poiret)

Λαθούρι κτηνοτροφικό (*Lathyrus cicera* L.)

Λούπινο (*Lupinus* spp.)

## Φυτά Χλωρής Λίπανσης

Βίκος (*Vicia sativa* L. subsp. *sativa*)

Μπιζέλι (*Pisum sativum* L. subsp. *sativum* var. *arvense* L. Poiret)

Κουκιά κτηνοτροφικά (*Vicia faba* L. var. *equina* Pers./ var. *minuta* Mansf)

Λαθούρι κτηνοτροφικό (*Lathyrus cicera* L.)

### ➤ Γενικά στοιχεία

Από την κατηγορία φυτών των ψυχανθών γένος που μας απασχόλησε περισσότερο στην παρούσα εργασία ήταν το γένος *Trifolium*, το οποίο περιλαμβάνει όλα τα καλλιεργούμενα είδη τριφυλλίου στη χώρα μας, εκ των οποίων το *Trifolium alexandrinum*, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην υλοποίηση του πειραματικού σταδίου της μελέτης.

Το γένος *Trifolium* είναι ευρέως διαδεδομένο στο Β. Ημισφαίριο και λιγότερο Ν. Ημισφαίριο, ενώ το ακριβές κέντρο καταγωγής παραμένει άγνωστο. Ωστόσο λόγω της μεγαλύτερης ποικιλομορφίας ως προς τον αριθμό χρωμοσωμάτων και των τύπων του γένους που βρέθηκαν στην περιοχή της Μεσογείου, η πιθανότερη προέλευση του φυτικού γένους θεωρείται η Νοτιοδυτική Μικρά Ασία και η Νοτιοανατολική Ευρώπη.

Στην πλειοψηφία τους τα τριφύλλια χαρακτηρίζονται ως φυτά των ευκράτων κλιμάτων, ενώ οι βασικοί κλιματικοί εξωγενείς παράγοντες που επηρεάζουν περισσότερο την εξάπλωση του είδους είναι η θερμοκρασία, ο δείκτης βροχόπτωσης και η φωτοπερίοδος. Οι πιο ευνοϊκές περιβαλλοντικές συνθήκες για την καλύτερη ανάπτυξη είναι οι μέτριες θερμοκρασίες και η άφθονη ομοιόμορφη κατανομή εδαφικής υγρασίας. Τα περισσότερα είδη τριφυλλίου είναι μακράς φωτοπεριόδου, ενώ εάν διασφαλιστούν ευνοϊκές συνθήκες, είναι δυνατό να αναπτυχθούν σε ποικιλία εδαφικών μοντέλων. Σημαντική παράμετρος ταχείας ανάπτυξης αποτελεί η επάρκεια του εδαφικού συστήματος σε διαθέσιμο φώσφορο.

Σχετικά με τον χρόνο καλλιέργειας, τα τριφύλλια είναι κυρίως ετήσια ή πολυετή ποώδη φυτά, τα περισσότερα όμως, εξαιτίας δυσμενών καιρικών συνθηκών ή παθογενών αιτιών, διατηρούνται συνήθως για ένα ή δύο χρόνια.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα κυριότερα καλλιεργούμενα είδη τριφυλλιού στη χώρα μας και παγκοσμίως (Δαλιάνης Κ., 1983).

Επιστημονικό όνομα	Κοινή ονομασία	Βιολογικός κύκλος
T.alexandrinum L.	Αλεξανδρινό	Ετήσιο
T. fragiferum L.	Φραουλόμορφο	Πολυετές
T. hirtum L.	Λάσιο	Ετήσιο
T. hybridum L.	Υβρίδιο	Πολυετές
T. incarnatum L.	Σαρκόχρουν	Ετήσιο
T. pretense L.	Λειμώνιο	Πολυετές
T. repens L.	Έρπον ή λευκό	Πολυετές
T.resupinatum L.	Περσικό	Ετήσιο
T.subterraneum L.	Υπόγειο	Ετήσιο
T.vesiculosum Savi	Κυστοειδές	Ετήσιο

Τα διάφορα είδη παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους ως προς τα μορφολογικά χαρακτηριστικά. Το ριζικό σύστημα αποτελείται κυρίως, από μία απλή πασσαλώδη ρίζα, ή από μία πασσαλώδη ρίζα και επιπλέον στόλωνες και ριζώματα.

Τα φύλλα είναι σύνθετα αποτελούμενα από τρία φυλλάρια, με εξαίρεση συγκεκριμένα είδη, στα οποία είναι δυνατό να παρατηρηθούν πέντε φυλλάρια. Να σημειωθεί πως στα τριφύλλια το σύνολο των φυλλαρίων εκφύεται από το ίδιο σημείο του μίσχου των φύλλων τους, σε αντίθεση με τη μηδική όπου μόνο το μεσαίο εκφύεται από την άκρη του μίσχου και συνήθως συγγέεται ο διαχωρισμός τους.

Τα άνθη φέρονται σε σφαιρικές ή ωοειδείς ταξιανθίες, διαφόρων χρωματισμών, όλα όμως έχουν τη χαρακτηριστική μορφή του άνθους των ψυχανθών με 10 στήμονες. Ο αριθμός ανθέων ανά κεφαλή κυμαίνεται από 5 έως 275 ανάλογα με το είδος



τριφυλλιού. Επιπροσθέτως, το ένα τρίτο περίπου των ειδών είναι αυτογόνιμα, ενώ τα υπόλοιπα είτε είναι αυτόστειρα και απαιτείται σταυρογονιμοποίηση, είτε κρίνεται αναγκαία η συμβολή των εντόμων ακόμα και σε περιπτώσεις αυτογονιμοποίησης.

Τέλος, τα τριφύλλια εκτός από μονοκαλλιέργεια, είναι δυνατό να γίνει συγκαλλιέργεια με διάφορα είδη αγρωστωδών ετήσια ή πολυετή. Καλλιεργούνται κατά κανόνα περισσότερο για βόσκηση και λιγότερο για την παραγωγή χλωρού χόρτου, σανού, ενσιρώματος, ή ως φυτά χλωρής λίπανσης.

Μολονότι είναι ετήσια ή βραχύβια πολυετή, οι φυτείες τριφυλλιών διατηρούνται για μακρά περίοδο λόγω της ικανότητας αυτοσποράς τους (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2012).

### **Trifolium alexandrinum ( Αλεξανδρινό Τριφύλλι)**

Το Αλεξανδρινό τριφύλλι, ονομαζόμενο και αιγυπτιακό τριφύλλι, αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα είδη ψυχανθών στις χώρες της Μ. Ανατολής, Ινδίας και Μεσογείου. Η προέλευσή του δεν είναι πλήρως γνωστή, ωστόσο θεωρείται πως πιθανότερη περιοχή καταγωγής είναι η Συρία.

**Περιγραφή φυτού:** Το αλεξανδρινό τριφύλλι (Εικόνα 26) είναι ετήσιο φυτό με βιολογικό κύκλο 6 έως 8 μήνες. Διαθέτει πασσαλώδη ρίζα, η οποία διακλαδίζεται έντονα, με τον κύριο όγκο της να καταλαμβάνει κυρίως 30 – 60 cm από την επιφάνεια του εδάφους.

Οι βλαστοί είναι όρθιοι, κοίλοι εσωτερικά με ύψος 60 – 120 cm, ενώ τα φύλλα φέρονται σε μακρείς μίσχους και είναι σύνθετα με τρία επιμήκη φυλλάρια, ελαφρώς χνουδωτά. Από τους οφθαλμούς που βρίσκονται στη βάση των στελεχών δημιουργείται η νέα βλάστηση, μετά από κάθε κοπή. Τα άνθη του φέρονται σε κεφαλές στην άκρη των βλαστών, μικρού μεγέθους, χρώματος υποκίτρινου, σχηματίζοντας κωνοειδείς ταξιανθίες.



**Εικόνα 26:** Στέλεχος φυταρίου αλεξανδρινού τριφυλλιού

**Οικολογικές απαιτήσεις:** Το αλεξανδρινό τριφύλλι είναι απαιτητικό σε νερό και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Γενικά είναι ευπαθές στο ψύχος και θερμοκρασίες χαμηλότερες από  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$  μπορούν να καταστρέψουν πλήρως τα φυτά. Επίσης δεν αναπτύσσεται ικανοποιητικά σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ το άριστο εύρος ανάπτυξής του κυμαίνεται μεταξύ  $12 - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Παρουσιάζει την ίδια αντοχή στην ξηρασία με τη μηδική, μεγαλύτερη όμως αντοχή στην υψηλή εδαφική υγρασία. Προσαρμόζεται εύκολα σε πληθώρα εδαφών, με την προϋπόθεση να είναι βαθιά με καλή ικανότητα συγκράτησης ικανοποιητικού ποσοστού υγρασίας. Σχετικά με την μηχανική σύσταση του εδάφους, προτιμά μέσης σύστασης εδάφη, όπως πηλώδη με εύρος pH  $6,5 - 8,0$ .

**Καλλιεργητική τεχνική:** Βασικός παράγοντας για ομοιόμορφο φύτρωμα των σπόρων του τριφυλλιού είναι η εξασφάλιση ψιλοχωματισμένου επιφανειακού εδάφους. Σε περιοχές με ήπιο χειμώνα η σπορά πραγματοποιείται νωρίς το φθινόπωρο (τέλος Σεπτεμβρίου – αρχές Οκτωβρίου), ενώ σε περιοχές που παρατηρούνται αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω από  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) προτιμάται η ανοιξιάτικη σπορά. Η ποσότητα σπόρου κυμαίνεται από  $1,5$  έως  $3\text{ kg / στρ.}$  και το βάθος σποράς από  $2$  έως  $3\text{ cm}$ . Προτιμάται η γραμμική σπορά σε αποστάσεις  $15 - 20\text{ cm}$  μεταξύ των γραμμών, με τη χρήση μηχανών για λεπτούς σπόρους. Τη σπορά ακολουθεί κυλίνδρισμα της επιφάνειας του εδάφους για τη διευκόλυνση του

φυτρώματος, ενώ αναγκαία κρίνεται η άμεση αντιμετώπιση των ζιζανίων. Επίσης για τη διευκόλυνση του φυτρώματος συνιστάται άρδευση και στις δύο περιόδους σποράς του τριφυλλίου εάν οι βροχοπτώσεις δεν καλύπτουν τις ανάγκες της καλλιέργειας. Μολονότι το αλεξανδρινό τριφύλλι μπορεί να καλλιεργηθεί σαν ξηρικό, η άρδευση αυξάνει την απόδοση ανά κοπή, αλλά και λόγω της ταχύτερης ανάπτυξης των φυτών με την άρδευση, αυξάνεται ο αριθμός των κοπών αντίστοιχα.

Στη χώρα μας, σε πρώιμη φθινοπωρινή σπορά, η πρώτη κοπή γίνεται με το πέρας δύο μηνών περίπου, όταν τα φυτά έχουν ύψος 40 – 45 cm και μέση απόδοση χλωρού χόρτου 1,2 tn /στρ. Σε ανοιξιάτικη σπορά η πρώτη κοπή πραγματοποιείται μετά από 2,5 μήνες, με ύψος φυτών 80 cm και μέση απόδοση χλωρού χόρτου 2,5 tn /στρ. Οι επόμενοι θερισμοί γίνονται στην έναρξη της άνθησης.

**Αμειψισπορά:** Το αλεξανδρινό τριφύλλι επιδρά ευνοϊκά στη γονιμότητα του εδάφους και σε πολλές περιπτώσεις διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις αμειψισπορές, κυρίως υπό άρδευση. Σε εδάφη που είναι μολυσμένα από ασθένειες ριζών συνιστάται να σπέρνεται μετά από μία ξηρική καλλιέργεια, όπως το σιτάρι. Το βαμβάκι πρέπει να αποφεύγεται σαν προηγούμενο του αλεξανδρινού τριφυλλίου, εξαιτίας ασθενειών των ριζών. Ο αραβόσιτος, το σόργο, τα ζαχαρότευτλα και πολλά άλλα φυτά αναπτύσσονται ικανοποιητικά όταν σπέρνονται μετά από αλεξανδρινό τριφύλλι. Τέλος, προτείνεται η παρεμβολή διαστήματος 5 έως 6 μηνών, ανάμεσα σε διαδοχικές σπορές αλεξανδρινού τριφυλλίου στο ίδιο έδαφος.

**Λίπανση:** Το αλεξανδρινό τριφύλλι δεν έχει μεγάλες απαιτήσεις σε λίπανση σαν καλλιέργεια. Συγκεκριμένα το άζωτο είναι περιττό, λόγω της ικανότητας αζωτοδέσμευσης από τα βακτήρια του ριζικού συστήματος. Ο φώσφορος είναι απαραίτητος σε φτωχά στο στοιχείο εδάφη, και προστίθεται σε ποσότητα 4 έως 5 kg/στρ, ενώ έχει παρατηρηθεί πως διαχειρίζεται αποτελεσματικά υπολείμματα φωσφορούχων λιπασμάτων προηγούμενων καλλιεργειών. Σε εδάφη φτωχά σε κάλιο θα πρέπει να χορηγούνται 8 έως 12 kg/ στρ. ((Δαλιάνης 1983).

### 2.2.2. Σύνθετα (Compositae) - Μαρούλι (*Lactuca sativa* L.)

Το μαρούλι (*Lactuca sativa* L.) ανήκει στην μεγαλύτερη βοτανική οικογένεια φυτών Asteraceae (κοινώς Compositae = σύνθετα) και στην υποδιαίρεση Liguliflorae, ενώ αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα βρώσιμα λαχανικά παγκοσμίως. Θεωρείται ετήσια καλλιέργεια, αυτογονιμοποιούμενη, η οποία παράγει έναν πυκνό ρόδακα φύλλων στην αρχή της καλλιεργητικής περιόδου και ακολουθείται από την επιμήκυνση του κεντρικού κυλινδρικού στελέχους.

Το καλλιεργούμενο είδος μαρουλιού (*Lactuca sativa* L.) θεωρείται πως πιθανώς προέρχεται από το άγριο μαρούλι (*Lactuca serriola* ή *scariola* L.), το οποίο συναντάται ως ζιζάνιο σε πολλές περιοχές της Ευρώπης και Μεσογείου, ή κατόπιν διασταυρώσεων με τα είδη *L. saligna* και *L. virosa*.

Σήμερα το μαρούλι, σε αντίθεση με πλήθος λαχανικών που καλλιεργούνται σε εξειδικευμένες περιοχές, έχει διαδοθεί και καλλιεργείται σχεδόν σε όλα τα γεωγραφικά πλάτη του πλανήτη. Στην Ασία παράγεται περίπου το 50% της παγκόσμιας παραγωγής, ενώ το 27% και 20% στη Βόρεια και Κεντρική Αμερική και Ευρώπη αντίστοιχα. Η Κίνα και οι Η.Π.Α. αποτελούν τις κυριότερες χώρες παραγωγής σε διεθνές επίπεδο, ενώ η Ιταλία, η Ισπανία και η Γαλλία στα ευρωπαϊκά πλαίσια.

Στον ελλαδικό χώρο, το μαρούλι καλλιεργείται κυρίως ως υπαίθρια καλλιέργεια σχεδόν όλο το έτος, με βασική περίοδο το φθινόπωρο μέχρι αργά την άνοιξη. Τους καλοκαιρινούς μήνες η παραγωγή περιορίζεται σημαντικά λόγω υψηλών θερμοκρασιών και μεγάλου μήκους ημέρας (σχηματισμός ανθικών στελεχών) (Ολύμπιος, 2001).

**Περιγραφή φυτού:** Το μαρούλι είναι φυτό μονοετές, ποώδες, με βλαστό πολύ κοντό κατά τη διάρκεια της βλαστικής φάσης και φέρει τα φύλλα πολύ πυκνά, ενώ αναπτύσσεται σημαντικά κατά την αναπαραγωγική φάση, δηλαδή με την εμφάνιση ανθοφόρου στελέχους. Σχηματίζει πασσαλώδη ρίζα, η οποία με τη διαδικασία των μεταφυτεύσεων καταστρέφεται και αναπτύσσεται κυρίως θυσσανώδες επιφανειακό ριζικό σύστημα. Τα φύλλα είναι λεία, πλατιά, διαφόρου μεγέθους και σχήματος, ωοειδή, καρδιοειδή, επιμήκη, εμφανίζονται στον κοντό βλαστό κατά σπειροειδή διάταξη και είναι ακέραια ή κυματοειδή ή ακανόνιστα οδοντωτά, ανάλογα με το φυτικό είδος. Τα πρώτα νεαρά φύλλα είναι σχεδόν επίπεδα, ενώ τα επόμενα εμφανίζουν διαφόρου βαθμού κύρτωση, ανάλογα με τον τύπο και την ποικιλία, ενώ με την αλληλοκάλυψη που παρατηρείται σχηματίζεται κεφάλι. Το χρώμα κυμαίνεται από βαθύ πράσινο ή πρασινοκίτρινο έως κοκκινωπό, ανάλογα το φυτικό είδος, ενώ οι ποικιλίες που έχουν την ικανότητα να μεταχρωματίζονται σε κοκκινωπές σε χαμηλό εύρος θερμοκρασιών, περιέχουν την χρωστική ουσία ανθοκυανίνη.

Κατά την περίοδο της αναπαραγωγής σχηματίζεται ανθικό στέλεχος (ανθοφόρος βλαστός) ύψους 60 – 120 cm, όρθιο, λείο, χωρίς αγκάθια, διακλαδιζόμενο και πολύφυλλο. Τα άνθη είναι ερμαφρόδιτα και φέρονται σε ταξιανθίες γύρω από τον ανθοφόρο βλαστό σε διακλαδώσεις, υπό μορφή κορυμβόμορφου βότρου ή φόβης και κάθε κεφαλή φέρει 15 – 25 άνθη. Τα ανθίδια είναι μικρά, κίτρινα, με στεφάνη που αποτελείται από πέντε πέταλα ενωμένα μεταξύ τους, πέντε στήμονες εξίσου ενωμένους σχηματίζοντας σωλήνα γύρω από το στύλο, ο οποίος φέρει λεπτές τρίχες και καταλήγει σε δίλοβο στίγμα. Τα άνθη επί της ταξιανθίας ανοίγουν σχεδόν ταυτόχρονα και τα στίγματα είναι επιδεκτικά επικονίασης μόνο για λίγες πρωινές ώρες. Όταν το άνθος είναι ώριμο και έτοιμο να ανοίξει, ο στύλος μεγαλώνει και οι ανθήρες ανοίγουν απελευθερώνοντας τη γύρη, η οποία πέφτει στον κώνο που σχηματίζουν και βρίσκεται το στίγμα, με αποτέλεσμα να λάβει χώρα η αυτεπικονίαση με το άνοιγμα του άνθους. Η σταυρεπικονίαση δεν παρατηρείται στο γενικό σύνολό της στο φυτό του μαρουλιού, διότι τα έντομα – επικονιαστές δεν ελκύονται από τα άνθη, καθώς και από την ιδιαίτερη κατασκευή και λειτουργία του άνθους.

Ο καρπός (σπόρος) είναι αχάινιο, μικρός, επιμήκης (3-4 mm), χρώματος πρασινωπού ή λευκού, λείος με ραβδώσεις και φέρει πάππο από λεπτές τρίχες, το χαρακτηριστικό γνώρισμα των σύνθετων (*Zvalo and Respondek., 2008*).

## Ομάδες – Τύποι Μαρουλιού

Τα φυτά που καλλιεργούνται στη σημερινή εποχή, ανάλογα με τη μορφή και τη διάταξη των φύλλων τους στον κοντό βλαστό και το σχηματισμό ή απουσία κεφαλής, μπορούν να διακριθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Κως ή Ρωμάνα (Cos or Romaine) *Lactuca sativa* var. *romana* D.C.

Φυτό όρθιο, ψηλό, με λεπτή επιμήκη κεφαλή στο εσωτερικό και λεπτά μακριά φύλλα στο εξωτερικό του φυτού, χρώματος συνήθως σκούρου πράσινου (Εικόνα 27). Υπάρχουν ποικίλα είδη της παραπάνω κατηγορίας, ενώ αποτελεί το βασικό είδος μαρουλιού που καλλιεργείται στον Ελλαδικό χώρο, τη Μέση Ανατολή και τη Β. Αφρική.



**Εικόνα 27:** Κως ή Ρωμάνα (*Cos* or *Romaine*)

- Λείο, κεφαλωτό (Butterhead) *Lactuca sativa* var. *capitata* D.C.

Το φυτό σχηματίζει σφαιρική κεφαλή, τα φύλλα είναι μαλακά ενώ το χρώμα ποικίλλει από απαλό έως βαθύ σκούρο πράσινο (Εικόνα 28). Αποτελεί την πιο διαδεδομένη ποικιλία καλλιέργειας μαρουλιού στην Κεντρική και Βόρεια Ευρώπη.



**Εικόνα 28:** Λείο, κεφαλωτό (Butterhead)

- I. Κατσαρό κεφαλωτό (Crisphead, Iceberg or Curly) *Lactuca sativa* var. *capitata* D.C.

Φυτό με σφαιρική κεφαλή, φύλλα κυματοειδή (σγουρά ή κατσαρά) και εύθραυστα. Το χρώμα ποικίλλει συνήθως από ελαφρύ έως βαθύ πράσινο (Εικόνα 29). Αποτελεί την ποικιλία μαρουλιού, η οποία καλλιεργείται σε μεγάλο ποσοστό, στις Η.Π.Α. και τον Καναδά.



**Εικόνα 29:** Κατσαρό κεφαλωτό (Crisphead, Iceberg or Curly)

## II. «Χαλαρό ανοικτό φύλλωμα» (Looseleaf)

Τα φυτά αναπτύσσουν τα φύλλα τους ελεύθερα χωρίς να σχηματίζουν κεφάλι (Εικόνα 30). Τα φύλλα είναι κυματοειδή – κατσαρά και το χρώμα τους διαφοροποιείται στις αποχρώσεις του πράσινου, ενώ πολλές φορές τα εξωτερικά κυρίως φύλλα φέρουν κοκκινωπή απόχρωση.





Εικόνα 30: Χαλαρό ανοικτό φύλλωμα (Looseleaf)

Να σημειωθεί πως εκτός από τις παραπάνω ποικιλίες μαρουλιού, υπάρχουν μερικοί άλλοι τύποι, όπως το Κινέζικο (Celtuce) *Lactuca sativa* var. *angustana*, το οποίο καλλιεργείται στην Κίνα και Taiwan, τόσο για το σαρκώδες στέλεχος του, το οποίο χρησιμοποιείται νωπό ή μαγειρεμένο, όσο και για το τρυφερό φυλλώδες μέρος του. Το Ινδικό μαρούλι (*Lactuca indica* L.) ενδημεί στην Κίνα, είναι πολυετής καλλιέργεια και προορίζεται σε μεγάλο ποσοστό για νωπή χρήση (Ολύμπιος, 2001, Zyskowski *et al.*, 2010)

#### Οικολογικές απαιτήσεις καλλιέργειας

**Έδαφος :** Το μαρούλι είναι πολύ ευαίσθητο φυτό σχετικά με τις εδαφικές συνθήκες και απαιτεί έδαφος πολύ πλούσιο σε θρεπτικά στοιχεία, γόνιμο, με υψηλό βαθμό υδατοϊκανότητας, το οποίο έχει καλό βαθμό στράγγισης. Τα αμμοπηλώδη εδάφη, με υψηλό ποσοστό οργανικής ουσίας, είναι από τα καταλληλότερα, ενώ τα ελαφριά αμμώδη εδάφη προτιμώνται για πρώιμη καλλιέργεια. Το άριστο εύρος εδαφικής οξύτητας (pH) κυμαίνεται από 6 έως 7. Για να διατηρείται το έδαφος μαλακό, με καλό αερισμό, ιδιαίτερα το επιφανειακό στρώμα, είναι απαραίτητη η προσθήκη

οργανικής ουσίας, όπως καλά χωνεμένη κοπριά, ψιλοκομμένα άχυρα ή οποιαδήποτε άλλη μορφή (π.χ. κομπόστ), τουλάχιστον μία φορά το χρόνο.

Επίσης, το μαρούλι θεωρείται ευαίσθητο στην παρουσία υψηλής συγκέντρωσης αλάτων στο εδαφικό διάλυμα. Αυτό πιθανόν να προκαλέσει καθυστέρηση ανάπτυξης των φυτών και μεταβολή στο χρώμα των φύλλων (σκούρο πράσινο με δερματώδη εμφάνιση).

**Θερμοκρασία :** Το μαρούλι είναι καλά προσαρμοσμένη καλλιέργεια σε ψυχρές περιόδους, με βέλτιστη ανάπτυξη από 13 έως 18 °C. Η βλάστηση των φυτών μαρουλιού μπορεί να αποκριθεί έως τους 2 °C, ενώ οι βέλτιστες συνθήκες κυμαίνονται μεταξύ 16 και 23 °C, καθώς σε περιπτώσεις που η εδαφική θερμοκρασία υπερβαίνει τους 23 °C η ανάπτυξη αναστέλλεται. Τα σπορόφυτα είναι ανθεκτικά σε θερμοκρασιακό εύρος χαμηλών τιμών (-5 έως -7 °C), σε αντίθεση με τα ώριμα φυτά που είναι περισσότερο ευαίσθητα (-1 °C). Ελαφριοί παγετοί κατά την φθινοπωρινή περίοδο, είναι ικανοί να προκαλέσουν τραυματισμούς σε εξωτερικά φύλλα, ενώ σε γενικότερο πλαίσιο οι καταλληλότερες συνθήκες που έχουν παρατηρηθεί, είναι ζεστές ημέρες με δροσερές βραδινές ώρες. Πρώιμη άνθιση και σχηματισμός σπόρων (κεφαλής) μπορούν να αποτελέσουν απόρροια πρώιμου στρεσαρίσματος του φυτού λόγω παγετού ή έλλειψης επαρκούς λίπανσης και δόσης άρδευσης. Κάψιμο στις άκρες των φύλλων μπορεί να προκληθεί σε συνδυασμό από υψηλές τιμές θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας κατά την περίοδο της νύχτας, ώστε να μην είναι επαρκής η πρόσληψη ασβεστίου από το έδαφος.

**Άρδευση :** Το μαρούλι έχει υψηλές απαιτήσεις για σταθερή προμήθεια της υγρασίας. Η άρδευση πρέπει να παρακολουθείται, σε συνδυασμό με τις καιρικές συνθήκες, ιδίως όταν η καλλιέργεια πλησιάζει στην ωριμότητα, δεδομένου ότι η υπερβολική υγρασία μπορεί να καταστρέψει τη σοδειά. Η άρδευση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δροσίσει αργά θερινές καλλιέργειες που θα συγκομισθούν στις αρχές του φθινοπώρου. Γενικά, το μαρούλι απαιτεί 25 mm νερού κάθε επτά ημέρες, είτε μέσω της άρδευσης ή από τη βροχόπτωση. Η πιο κρίσιμη στιγμή για την άρδευση είναι κατά τη διάρκεια της επέκτασης της κεφαλής. Άρδευση με τεχνητή βροχή χρησιμοποιείται στη Νέα Σκωτία για καλλιέργεια εκτάσεων με μαρούλι.

## Λίπανση

**Άζωτο (N):** 110 kg / ha αζώτου απαιτείται για την παραγωγή αποδοτικής καλλιέργειας μαρουλιού. Εάν πριν την καλλιέργεια έχει εφαρμοστεί στο έδαφος ποσότητα οργανικής ουσίας με τη μορφή κομπόστ ή κοπριάς, σε αυτή την περίπτωση συνιστάται μείωση της ποσότητας του ολικού αζώτου που εφαρμόζεται στο πεδίο. Η τακτική λίπανσης του στοιχείου σε καλλιέργεια μαρουλιού είναι η εφαρμογή της μισής περίπου ποσότητας που απαιτείται στο έδαφος πριν την φύτευση, ενώ το υπόλοιπο από 2 έως 4 εβδομάδες αργότερα. Το μαρούλι διαθέτει περιορισμένο, επιφανειακό ριζικό σύστημα και θεωρείται ότι είναι φτωχός αποδέκτης λίπανσης, με αποτέλεσμα η ανεπάρκεια σε άζωτο να εμφανίζεται ταχύτερα με τη μορφή ελαφριάς χλώρωσης και μειωμένης ανάπτυξης (σε περίπτωση με επαρκούς κάλυψης αναγκών). Σε αντίθεση, η περίσσεια αζώτου μπορεί να οδηγήσει σε ταχεία ανάπτυξη και εμφάνιση κεφαλής.

**Φώσφορος (P):** Είναι απαραίτητη η εφαρμογή φωσφόρου πριν την εγκατάσταση της καλλιέργειας, ενώ η μέθοδος που συστήνεται στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ο σταδιακός εφοδιασμός του εδάφους. Τα συμπτώματα τροφοπενίας σε φώσφορο αποτελούν κυρίως, η καχεκτική και βραδεία ανάπτυξη, ο μεταχρωματισμός των φύλλων από πράσινο σε μωβ αποχρώσεις και η καθυστερημένη εμφάνιση ωριμότητας.

**Κάλιο (K):** Η εφαρμογή του καλίου πραγματοποιείται στα αρχές φθινοπώρου, προηγείται της φύτευσης, και ομοίως με τον φώσφορο χορηγείται τμηματικά στο καλλιεργούμενο έδαφος. Τα συμπτώματα τα οποία αποτελούν ένδειξη ανεπάρκειας του στοιχείου είναι τα επάκρια εγκαύματα σε παλαιότερα φύλλα και η βραδεία ανάπτυξη.

**Θείο (S):** Κρίνεται αναγκαία η εφαρμογή του κυρίως σε ελαφριά, αμμώδη εδάφη με χαμηλό ποσοστό οργανικής ουσίας. Τα βασικά συμπτώματα έλλειψης του στοιχείου είναι η εμφάνιση χλώρωσης σε νεαρά φύλλα και καχεκτικά φυτάρια.

**Ασβέστιο (Ca):** Ανεπάρκεια του στοιχείου συνήθως συναντάται σε περιπτώσεις πίεσης των φυτών (stress) ή έλλειψης διαθέσιμου νερού. Το πρόβλημα προκύπτει κυρίως, εξαιτίας της κακής κυκλοφορίας ασβεστίου μέσω του εδαφικού συστήματος, με αποτέλεσμα την εμφάνιση κεφαλής ή «μαύρης καρδιάς (blackheart)». Πρακτικές που μπορούν να εφαρμοστούν για τη μείωση εμφάνισης τροφopenίας ασβεστίου, περιλαμβάνουν τον περιορισμό των εφαρμογών αζώτου, ώστε να αποφευχθεί η υπερβολική ανάπτυξη, τις κατάλληλες τεχνικές διαχείρισης του εδάφους για ικανοποιητική ανάπτυξη των ριζών και αποτελεσματικότερη πρόσληψη των θρεπτικών συστατικών, καθώς επίσης την συχνή εφαρμογή άρδευσης. Υπό θερμές συνθήκες, η καλλιέργεια μπορεί να επωφεληθεί από ψεκασμούς του φυλλώματος με διάλυμα ασβεστίου (*Ολύμπιος, 2001, Zyskowski et al. 2010, Zvalo and Respondek, 2008*).

Τέλος, για την εφαρμογή κάθε απαραίτητου χημικού στοιχείου (μακροστοιχείου και ιχνοστοιχείου) με τη μορφή λιπάσματος, απαιτείται προηγουμένως η κατάλληλη εδαφική ανάλυση προερχόμενη από το μελλοντικό εδαφικό τεμάχιο καλλιέργειας.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

---

## 3.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

### 3.1.1. Περιγραφή Πειράματος

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί παρουσιάζεται το πειραματικό σκέλος της μεταπτυχιακής διατριβής, όπως επίσης οι μέθοδοι προσδιορισμού εδαφικών ιδιοτήτων και συγκέντρωσης σεληνίου σε φτικούς βλαστούς και ρίζες.

Για την υλοποίηση του πειραματικού επιλέχθηκαν δύο βασικές καλλιέργειες, το κτηνοτροφικό τριφύλλι και το μαρούλι, ως δείκτες κατανάλωσης από οικόσιτα ζώα και άνθρωπο αντίστοιχα, η περιγραφή των οποίων θα παρουσιασθεί σε επόμενο κεφάλαιο. Η εφαρμογή με σελήνιο (sodium selenate  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  1 M) έλαβε χώρα σε δύο στάδια δόσεων, συγκέντρωσης 5 ppm η καθεμία, με χρονική διαφορά δύο μηνών περίπου. Απώτερος στόχος αυτού αποτέλεσε η καλύτερη διακύμανση σεληνίου σε φυτικούς ιστούς και έδαφος, όπως επίσης η χρονική μεταβολή του στοιχείου στη φυτική βιομάζα του *Trifolium alexandrinum*, με βάση την κοπή που πραγματοποιήθηκε στο μέσο της ανάπτυξης των φυτών.

Η καλλιέργεια των ποικιλιών πραγματοποιήθηκε σε θερμοκήπιο με ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος, του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, με σκοπό να μειωθούν σε σημαντικό ποσοστό οι πιθανότητες στρεσαρίσματος των φυταρίων.

Για την πρακτική διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 31 γλάστρες (2kg), 16 φυτάρια μαρουλιού και 15 κτηνοτροφικό τριφύλλι, εκ των οποίων έγινε αρχικός διαχωρισμός σε όξινο και βασικό έδαφος.

Τα δύο είδη εδάφους συλλέχθηκαν από διαφορετικές πηγές προέλευσης, το όξινο έδαφος συγκεκριμένα μεταφέρθηκε από την ορεινή Κορινθία χαρακτηριζόμενο ως αργιλώδες, ενώ το αλκαλικό επιλέχθηκε από εδαφικό κομμάτι του δενδροκομείου του Γεωπονικού Πανεπιστημίου, με αργιλωπηλώδη μηχανική σύσταση και εμπλουτισμένο με προσθήκη ποσότητας κομπόστ. Για την ορθή διαδικασία καλλιέργειας, τα εδάφη κονιοποιήθηκαν με γουδί εργαστηρίου για περαιτέρω

διάλυση εδαφικών συσσωματωμάτων, ενώ έγινε ταυτόχρονη αφαίρεση του ποσοστού λίθων που υπήρχαν.

Σε κάθε καλλιέργεια έγινε επιλογή δειγμάτων ως μάρτυρες και επαναλήψεις, ο αριθμός των οποίων θα μπορούσε να εξασφαλίσει αξιόπιστο στατιστικό αποτέλεσμα μετρήσεων. Ως μάρτυρες χαρακτηρίζονται τα εργαστηριακά δείγματα, τα οποία στερούνται προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου, με στόχο τη μέτρηση φυσικών και χημικών ιδιοτήτων, χωρίς τη συμβολή εξωγενών παραμέτρων.

Συγκεκριμένα για την καλλιέργεια μαρουλιού στο αλκαλικό έδαφος επιλέχθηκαν τρία φυτικά δείγματα ως μάρτυρες και πέντε δείγματα ως επαναλήψεις, ομοίως για το όξινο εδαφικό υπόστρωμα. Η καλλιέργεια τριφυλλίου που αναπτύχθηκε στο αλκαλικό έδαφος χαρακτηρίστηκε από τρεις μάρτυρες και πέντε επαναλήψεις, σε αντίθεση με το όξινο έδαφος στο οποίο χρησιμοποιήθηκαν δύο μάρτυρες και πέντε επαναλήψεις.

<b>Μαρούλι</b>	<b>Τριφύλλι</b>
<b>Όξινο Έδαφος : 8 δείγματα</b>	<b>Όξινο Έδαφος : 8 δείγματα</b>
3 μάρτυρες και 5 επαναλήψεις	2 μάρτυρες και 5 επαναλήψεις
<b>Αλκαλικό Έδαφος : 8 δείγματα</b>	<b>Αλκαλικό Έδαφος : 7 δείγματα</b>
3 μάρτυρες και 5 επαναλήψεις	2 μάρτυρες και 5 επαναλήψεις
<b>Σύνολο : 16 δείγματα</b>	<b>Σύνολο : 15 δείγματα</b>

Η πειραματική διαδικασία της καλλιέργειας των φυτικών ποικιλιών ξεκίνησε 22 Νοεμβρίου με διαφορετικό χρονικό πέρας στην καθεμία ξεχωριστά. Στο μαρούλι ακολούθησε απομάκρυνση της φυλλικής επιφάνειας και της ριζόσφαιρας ενιαία, ενώ στο κτηνοτροφικό τριφύλλι εφαρμόστηκε μία κοπή πριν την εξαγωγή των φυταρίων από τις γλάστρες.

Μετά την τοποθέτηση του εδάφους στο σύνολο των γλαστρών, ακολούθησε πότισμα μέχρι να παρατηρηθεί έξοδος νερού από το κάτω μέρος της γλάστρας, γεγονός το οποίο εξασφαλίζει την επάρκεια σε νερό σε όλη την εσωτερική κατατομή και τη διασφάλιση κατάλληλων συνθηκών σποράς. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η μεταφύτευση με τα φυτάρια μαρουλιού και σπορά του *Trifolium alexandrinum*, στο

οποίο μετά τη διαδικασία σποράς προστέθηκε κοσκινισμένο έδαφος (όξινο ή βασικό αντίστοιχα) έως το ελαφρύ σκέπασμα των σπόρων για τις απαραίτητες συνθήκες φυτρώματος.

Τέλος, στα δείγματα μαρουλιού εφαρμόστηκε 100 ml δόση αντιδραστηρίου  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  με εξαίρεση τους μάρτυρες, ενώ η εφαρμογή στο τριφύλλι πραγματοποιήθηκε μετά το φύτευμα των σπόρων.

Μία εβδομάδα αργότερα, παρατηρήθηκε μαρasmus στα δείγματα μαρουλιού, λόγω της μειωμένης ικανότητας αντοχής τους στη συγκέντρωση του αντιδραστηρίου που είχε εφαρμοσθεί. Ακολούθησε μεταφύτευση φυταρίων εκ νέου και αραίωση της αρχικής δόσης  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  (1/1000), ενώ δεν πραγματοποιήθηκε την ίδια χρονική στιγμή ρύπανση, για να αποφευχθεί πιθανό στρεσάρισμα των φυτών.

Τα δείγματα του *Trifolium alexandrinum* είχαν αναπτυχθεί κανονικά στο σύνολό τους, ενώ παρατηρήθηκε αισθητή διαφορά στο ποσοστό φυτρώματος σπόρων μεταξύ όξινου και αλκαλικού εδάφους.

Η εφαρμογή της δόσης ρύπανσης με το αραιωμένο διάλυμα αντιδραστηρίου (100 ml  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ ), επιλέχθηκε να υλοποιηθεί μετά την ανάπτυξη και των δύο καλλιεργειών με στόχο την ομαλότερη απορρόφησή του (9 Δεκεμβρίου 2013). Ακολούθησε πότισμα με συγκεκριμένη δόση άρδευσης στο σύνολο των δειγμάτων, καθώς επίσης τυχαιοποίηση σε όλες τις γλάστρες για να εξασφαλιστούν ίδιες συνθήκες ανάπτυξης και φωτισμού, με τελικό στόχο την ελάττωση στατιστικού σφάλματος.

Παρακάτω, στις εικόνες που παρουσιάζονται, φαίνεται η ανάπτυξη των καλλιεργειών σε πέρας μίας εβδομάδας από την ημέρα σποράς και μεταφύτευσης, ενώ ήδη ξεχωρίζουν τα δείγματα με διαφορετική απόκριση (θετική ή αρνητική), στις περιβαλλοντικές συνθήκες (Εικόνα 31, 32, 33).



**Εικόνα 34:** Άποψη της πειραματικής διαδικασίας των καλλιεργειών



**Εικόνα 35:** Δείγματα *Trifolium alexandrinum*





**Εικόνα 36:** Δείγματα μαρουλιού

Παρατηρήθηκε αισθητή διαφορά ανάπτυξης στα στελέχη τριφυλλιού, τα οποία αναπτύχθηκαν σε περιβάλλον διαφορετικής εδαφικής οξύτητας, με πιο χαρακτηριστικές περιπτώσεις τα δείγματα των εικόνων 34 και 35, ενώ αντίθετα, η ποικιλία μαρουλιού παρουσίασε ευνοϊκότερη εικόνα στο αλκαλικό έδαφος και στα δείγματα-μάρτυρες. Συγκεκριμένα, τα δείγματα με μειωμένο στάδιο φυτρώματος στην έναρξη της καλλιέργειας, παρουσίασαν καθυστερημένη ή ακόμα και ελαττωματική ανάπτυξη, κατά τη διάρκεια όλης της καλλιεργητικής περιόδου.



**Εικόνα 37:** Δείγμα *Trifolium alexandrinum* σε όξινο έδαφος



**Εικόνα 38:** Δείγμα *Trifolium alexandrinum* σε αλκαλικό έδαφος

Κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου, η δόση άρδευσης η οποία εφαρμόστηκε, ήταν 75 ml/δείγμα, προς αποφυγή έκπλυσης του σεληνίου και απομάκρυνσής του από τη ριζόσφαιρα. Σε περιπτώσεις αύξησης της θερμοκρασίας περιβάλλοντος λόγω εξωτερικών συνθηκών, η δόση άρδευσης που εφαρμοζόταν στο σύνολο των φυτών ή σε μεμονωμένα δείγματα δεν υπερέβαινε τα 100 ml/γλάστρα.

Εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών και ποσοστών υγρασίας οι οποίες επικρατούσαν κατά τα τέλη Ιανουαρίου, εμφανίστηκε προσβολή από αφίδες στο μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων μαρουλιού. Για να αποφευχθεί η αιφνίδια διακοπή ανάπτυξης των φυτών εφαρμόστηκε ψεκάσμος με Desis, ενώ την ίδια χρονική περίοδο εφαρμόστηκε η δεύτερη δόση σεληνίου σε όλα τα φυτικά δείγματα καλλιέργειας.

Στα τέλη του πρώτου δεκαημέρου του Φεβρουαρίου πραγματοποιήθηκε η πρώτη κοπή στο *Trifolium alexandrinum*, ενώ στα μέσα του ίδιου μήνα αφαιρέθηκαν τα δείγματα μαρουλιού, λόγω της επαρκούς ανάπτυξής τους και προς αποφυγή εμφάνισης ανθικού στελέχους, γεγονός το οποίο επηρεάζει σημαντικά τη διαβάθμιση συγκέντρωσης σεληνίου στο σώμα του φυτού, όπως φαίνεται στην παρούσα εικόνα (Εικόνα 36).

Στη συνέχεια, ακολούθησε διαχωρισμός εδάφους με βλαστούς για τα φυτά μαρουλιού, ενώ η καλλιέργεια του *Trifolium alexandrinum* συνέχισε την ανάπτυξή της έως μέσα Μαρτίου. Η βιομάζα, η οποία προήλθε από την πρώτη κοπή, μετρήθηκε για νωπό βάρος και τοποθετήθηκε σε φούρνο εργαστηρίου για δύο ημέρες προς απομάκρυνση της υγρασίας. Οι αναλύσεις, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε εδάφη και φυτικούς ιστούς, όπως επίσης η εργαστηριακή διαδικασία που εφαρμόστηκε, περιγράφονται σε επόμενη παράγραφο του παρόντος κεφαλαίου



**Εικόνα 36:** Τελευταία περίοδος καλλιέργειας

## 3.2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

### 3.2.1. Υλικά και Μέθοδοι

Μετά το πέρας της καλλιεργητικής περιόδου στο θερμοκήπιο, ακολούθησε διαχωρισμός του εδάφους και της φυτικής βιομάζας (φυλλική επιφάνεια και ριζίδια) από κάθε γλάστρα, με σκοπό την υλοποίηση συγκεκριμένων εδαφικών και φυτικών αναλύσεων αντίστοιχα.

Το σύνολο των εδαφικών αναλύσεων και μετρήσεων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γεωργικής Χημείας και Εδαφολογίας του τμήματος Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Η καύση των φυτικών ιστών των δύο ποικιλιών έλαβε χώρα στο εργαστήριο χημείας του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Εν συνεχεία, η μέτρηση συγκέντρωσης σεληνίου σε βλαστούς και ρίζες των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ).

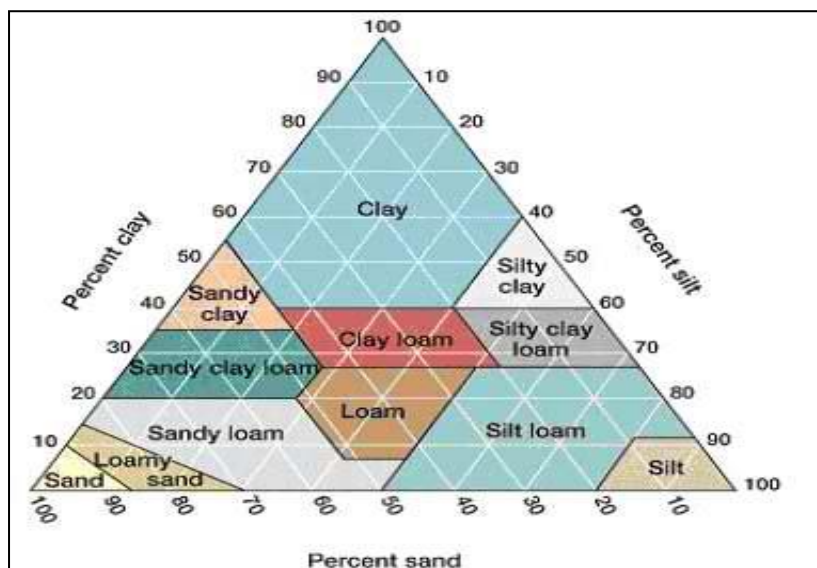
### Εδαφικές Αναλύσεις

Τα εδαφικά δείγματα αφέθηκαν τρεις ημέρες σε συνθήκες περιβάλλοντος για να ξηραθούν και να εξατμιστεί το ποσοστό υγρασίας, το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί πριν την υλοποίηση των αναλύσεων. Στη συνέχεια, λειοτριβήθηκαν σε κόσκινο διαμέτρου 2 mm για να διαχωρισθεί η λεπτή άμμος, η οποία θα αποτελέσει το μέρος του εδάφους στο οποίο θα πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις.

Στην παρούσα μελέτη μετρήθηκε η οργανική ουσία του εδάφους, η εδαφική οξύτητα (pH), η μηχανική σύσταση, ο εδαφικός φώσφορος (P), το ποσοστό ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{CaCO}_3$ ), καθώς επίσης τα ανταλλάξιμα κατιόντα του εδάφους (Ca, Mg, Na και K).

## Μηχανική Σύσταση

Η μηχανική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Βουγιούκου (Βουγιουκος, 1961), η οποία στηρίζεται στον νόμο του Stokes. Κατά τη μέθοδο αυτή, εδαφικό δείγμα γνωστού βάρους, διασπείρεται σε στήλη ύδατος και η πυκνότητα του αιωρήματος μετριέται σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα. Επειδή το μεγαλύτερο ποσοστό των χονδρόκοκκων τεμαχιδίων καθιζάνουν ταχύτερα συγκριτικά με τα λεπτόκοκκα εδαφικά υλικά, επιλέγονται οι χρόνοι μετρήσεως της πυκνότητας, έτσι ώστε σε πρωταρχικό στάδιο να καθιζήσει το ποσοστό της άμμου και δευτερευόντως της ιλύος και αργίλου (η άργιλος παραμένει σε αιώρηση). Η πυκνότητα του αιωρήματος αντιστοιχεί στην εκατοστιαία περιεκτικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων. Η διασπορά του εδάφους είναι απαραίτητη για τον ορθό υπολογισμό των τριών μηχανικών κλασμάτων (άμμου (S), ιλύος (Si) και αργίλου (C)) και για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιείται μεταφωσφορικό άλας νατρίου ( $\text{NaPO}_3$ ). Σαν τελικό στάδιο της μεθόδου αυτής υπολογίζεται η εκατοστιαία αναλογία άμμου, ιλύος και αργίλου, και ακολουθεί χαρακτηρισμός της μηχανικής (κοκκομετρικής) σύστασης του εδάφους, σύμφωνα με το τρίγωνο της μηχανικής σύστασης των εδαφών. Με γνώμονα την εκατοστιαία αναλογία των τριών εδαφικών κλασμάτων (άμμος, ιλύς, άργιλος) τα εδάφη κατανέμονται σε 12 εδαφικές κλάσεις, όπως φαίνεται στην Εικόνα 37. Οι κλάσεις αυτές διαχωρίζονται ως εξής:



Εικόνα 37: Τρίγωνο μηχανικής σύστασης εδαφών

Αμμώδης Πηλοαμμώδης	<b>S</b> <b>LS</b>	Χονδρόκοκκα
Αμμοπηλώδης	<b>SL</b>	Μετρίως χονδρόκοκκα
Πηλώδης Ιλοπηλώδης Ιλώδης	<b>L</b> <b>SiL</b> <b>Si</b>	Μέσα
Αμμοαργιλλοπηλώδης Αργιλλοπηλώδης Ιλοαργιλλοπηλώδης	<b>SCL</b> <b>CL</b> <b>SiCl</b>	Μετρίως λεπτόκοκκα
Αμμοαργιλλώδης Ιλοαργιλλώδης Αργιλλώδης	<b>SC</b> <b>SiC</b> <b>C</b>	Λεπτόκοκκα

### Οργανική Ουσία

Η οργανική ουσία του εδάφους αποτελεί μια από τις σημαντικότερες πηγές θρεπτικών στοιχείων για τα φυτά, αλλά συγχρόνως παίζει ουσιαστικό ρόλο για την απορρόφηση και συγκράτηση ύδατος στο έδαφος καθώς και την εξασφάλιση καλής δομής σε αυτό.

Η μέθοδος που πραγματοποιήθηκε για τον υπολογισμό της οργανικής ουσίας είναι η μέθοδος των WALKEY- BLACK, η οποία βασίζεται στην οξείδωση της οργανικής ουσίας από το διχρωμικό κάλιο ( $1N K_2Cr_2O_7$ ) και στη συνέχεια η τιτλοδότηση της περίσσειας αυτού από θειικό σίδηρο.

Η απαιτούμενη ποσότητα εδάφους τοποθετείται σε κωνική φιάλη με προσθήκη διχρωμικού καλίου ( $1N K_2Cr_2O_7$ ), η οποία στη συνέχεια οδηγείται στον απαγωγό. Κατά την προσθήκη θειικού οξέος παρατηρείται εμφάνιση φυσαλίδων και έντονων

ατμών. Τα δείγματα αφήνονται σε ηρεμία για 30 λεπτά στον απαγωγό και στη συνέχεια ακολουθεί προσθήκη απιονισμένου νερού και φωσφορικού οξέος, με τελικό βήμα την τιτλοδότηση από θειικό σίδηρο, όπως αναφέρθηκε.

### Εδαφική Οξύτητα (pH)

Το pH του εδάφους θεωρείται μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες που επηρεάζει άμεσα την αποσάθρωση και διάθεση των στοιχείων του εδαφοδιαλύματος, με κύρια συνέπεια την διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων στους φυτικούς ιστούς.

Για τον προσδιορισμό του pH χρησιμοποιήθηκε πεχάμετρο Beckman σε αιώρημα εδάφους : νερό, 1: 1 (20 g εδάφους : 20 ml απιονισμένο νερό), μετά από ανάδευση μίας ώρας ανά δέκα λεπτά.

### Ανταλλάξιμα Κατιόντα

Τα βασικά κατιόντα στο έδαφος κατατάσσονται σε τέσσερις κατηγορίες, οι οποίες βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία μεταξύ τους: το πρώτο κλάσμα βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα (υδατοδιαλυτή φάση), το δεύτερο αποτελείται από το προσροφημένο στις επιφάνειες ανταλλαγής και εύκολα εφοδιάζει το εδαφοδιάλυμα (ταχέως ανταλλάξιμο), το τρίτο βρίσκεται ανάμεσα στα φυλλίδια των αργιλικών ορυκτών ή στις ακμές αυτών και με βραδύ ρυθμό είναι δυνατό να εμπλουτίσει το εδαφικό διάλυμα (βραδέως ανταλλάξιμο ή δυναμικώς αφομοιώσιμο) και το τέταρτο αποτελεί συστατικό των ορυκτών.

Στην ανάλυση που πραγματοποιήθηκε εκχυλίστηκαν από το έδαφος τα δύο πρώτα κλάσματα, υδατοδιαλυτό και ταχέως ανταλλάξιμο, ενώ για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των θρεπτικών στοιχείων, του καλίου (K), του ασβεστίου (Ca), του



μαγνησίου (Mg) και του νατρίου (Na), χρησιμοποιήθηκε ως εκχυλιστικό μέσο το ουδέτερο διάλυμα οξικού αμμωνίου (1N CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>).

Για την εκτίμηση της συγκέντρωσης των στοιχείων του καλίου και νατρίου, το εκχύλισμα οδηγείται σε φλογοφωτόμετρο, ενώ για το ασβέστιο και μαγνήσιο γίνεται χρήση της ατομικής απορρόφησης, η οποία βασίζεται στην απορρόφηση ενέργειας από τα ηλεκτρόνια σθένους ατόμων που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή στάθμη. Οι τελικές συγκεντρώσεις των στοιχείων εκφράζονται σε meq/ 100 g εδάφους.

### Εδαφικός Φώσφορος

Η εργαστηριακή μέθοδος η οποία επιλέχθηκε για τον προσδιορισμό του εδαφικού φωσφόρου, είναι η μέθοδος OLSEN, μία εκ των συνηθέστερων πλέον χρησιμοποιούμενων μεθόδων προσδιορισμού του διαθέσιμου κλάσματος. Κρίνεται ικανοποιητική για εδάφη με οξύτητα μεγαλύτερη από 6,5 (pH >6,5) και χαμηλής περιεκτικότητας σε διαθέσιμο φώσφορο, όπως συμβαίνει στην πλειονότητα των γεωργικών εδαφών.

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην εκχύλιση του φωσφόρου από το έδαφος με τη βοήθεια διαλύματος NaHCO<sub>3</sub> 0.5 M και pH 8,5. Με το διάλυμα αυτό εκχυλίζονται οι υπό διαλυτή μορφή ενώσεις του φωσφόρου και τα ανταλλάξιμα φωσφορικά ανιόντα. Σαν τελικό στάδιο του προσδιορισμού του στοιχείου αποτελεί η ανάπτυξη χρώματος κατά MURPHY-RILEY, ενώ για τον ακριβή υπολογισμό της συγκέντρωσής του, τα διαλύματα οδηγούνται σε σπεκτροφωτόμετρο μήκους κύματος 882 nm.

### Ανθρακικό Ασβέστιο

Ο προσδιορισμός του ποσοστού σε ανθρακικό ασβέστιο πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια συστήματος διαβαθμισμένης υδάτινης στήλης και κωνικής φιάλης.

Η μέθοδος βασίζεται στην έκλυση διοξειδίου του άνθρακα μέσω εξουδετέρωσης του υπάρχοντος ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{CaCO}_3$ ) στο εδαφικό δείγμα και του προστιθέμενου υδροχλωρικού οξέος ( $\text{HCl}$ ).

Το εδαφικό δείγμα τοποθετείται στην κωνική φιάλη μαζί με κυψελίδα υδροχλωρικού οξέος. Το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο εκλύεται λόγω εξουδετέρωσης, μεταφέρεται μέσω σωλήνα στο άνω μέρος της υδάτινης στήλης και μεταβάλλει τη στάθμη της, ανάλογα με την ύπαρξη ανθρακικού ασβεστίου στο εξεταζόμενο δείγμα.

### Βιοδιαθέσιμο Εδαφικό Σελήνιο

Για την υλοποίηση εκτίμησης του εδαφικού σεληνίου στον συνολικό αριθμό δειγμάτων καλλιέργειας, επιλέχθηκε η μέθοδος εκχύλισης με AB-DTPA.

Κατά τη διαδικασία της παραπάνω μεθόδου, ζυγίστηκαν 10 g εδάφους από κάθε δείγμα και ακολούθησε προσθήκη 20 g εκχυλιστικού AB-DTPA, το οποίο παρασκευάστηκε στο εργαστήριο μέσω ανάμιξης και διαλυτοποίησης 1,97 gr DTPA και 79,06 gr  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Προς ρύθμιση του pH σε ουδέτερη τιμή προστέθηκε ποσότητα  $\text{HCl}$ . Ως τελικό στάδιο της διαδικασίας αποτέλεσε η ανακίνηση όλων των δειγμάτων για χρονική διάρκεια 15 λεπτών σε 180 στροφές και εκχύλιση αυτών μέσω ειδικού διηθητικού χαρτιού Whatman No. 42.

Τα τελικά εκχυλίσματα παραδόθηκαν για μέτρηση περιεκτικότητας στο Εργαστήριο Χημικών και Γεωργικών Αναλύσεων της εταιρείας ARAL στον Ασπρόπυργο. Η περιεκτικότητα του βιοδιαθέσιμου εδαφικού σεληνίου μετρήθηκε με τη βοήθεια οργάνου φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με τη μέθοδο υδριδίων.

## Φυτικές Αναλύσεις

Ο προσδιορισμός χημικών στοιχείων στα φυτικά δείγματα επικεντρώθηκε στη μέτρηση του σεληνίου στο υπέργειο (βλαστοί) και υπόγειο (ρίζες) μέρος τους.

Μετά την αφαίρεση των φυταρίων από τις γλάστρες ακολούθησε διαχωρισμός σε βλαστούς και ρίζες, πλύσιμο με απιονισμένο νερό για απομάκρυνση περιττών ουσιών και τοποθέτηση σε εργαστηριακό φούρνο ξήρανσης για 3 ημέρες στους 40 °C.

Στη συνέχεια, λειοτριβήθηκαν με εργαστηριακό γουδί πορσελάνης προς δημιουργία λεπτόμορφης σκόνης. Εξαιτίας της υψηλής πτητικής ικανότητας του σεληνίου επιλέχθηκε ως αποδοτικότερος τρόπος καύσης του φυτικού μέρους, το αυτόκλειστο μηχάνημα καύσης υψηλής πίεσης, στο Γεωλογικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Τα δείγματα αφού ζυγίστηκαν σε ζυγό υψηλής ακρίβειας (0.5 g) τοποθετήθηκαν σε κυλινδρικές κάψουλες πορσελάνης, με την προσθήκη 1 ml υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και 6ml πυκνού νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub>).

Το πρόγραμμα καύσης είχε διάρκεια 30 λεπτά και εξασφάλισε πλήρη διαλυτοποίηση των φυτικών ιστών. Τέλος, τα διαλύματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 50 ml με συμπλήρωση του όγκου έως τη χαραγή με απιονισμένο νερό και μετάγγιση αυτών σε πλαστικά μπουκαλάκια, τα οποία στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό ψυγείο για αποφυγή αλλοίωσης της συγκέντρωσης του σεληνίου.

Η μέτρηση και προσδιορισμός της συγκέντρωσης σεληνίου πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (IGME) με τη βοήθεια του οργάνου φασματομετρίας μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ICP-MS.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

---

Το παρόν κεφάλαιο περιλαμβάνει τον αντικειμενικό σκοπό της διπλωματικής εργασίας και αποτελείται από τη συσχέτιση των εδαφολογικών παραμέτρων που προσδιορίστηκαν την αξιολόγηση των περιεκτικοτήτων σεληνίου οι οποίες αναλύθηκαν σε φυτικούς ιστούς και εδάφη, καθώς επίσης την καταγραφή των αντλούμενων συμπερασμάτων και προτάσεων. Πρωταρχικός στόχος του παρόντος συγγραφικού τμήματος, είναι η ορθή παρουσίαση των μετρήσεων, προς ακριβέστερη συσχέτιση του συνόλου των μελετώμενων παραγόντων και την εξαγωγή κατάλληλων συμπερασμάτων με βάση το πειραματικό μοντέλο καλλιέργειας.

## 4.1. Εδαφολογικά Χαρακτηριστικά

Τα εδαφικά στοιχεία, τα οποία μελετήθηκαν στο σύνολο των δειγμάτων καλλιέργειας, είναι η εδαφική οξύτητα (pH), το ποσοστό οργανικής ουσίας, ο διαθέσιμος φώσφορος, το ποσοστό ανθρακικού ασβεστίου, η μηχανική σύσταση του εδάφους και τα ανταλλάξιμα κατιόντα του εδαφικού διαλύματος.

- *Εδαφική Οξύτητα – pH*

Η εδαφική οξύτητα μετρήθηκε για το σύνολο των δειγμάτων και κατηγοριοποιήθηκε με βάση τη μηχανική σύσταση των δύο τύπων εδάφους της καλλιέργειας, όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1). Παρατηρείται ένα ομοιόμορφο εύρος τιμών εδαφικής οξύτητας, για όξινο και αλκαλικό έδαφος, για τις δύο καλλιέργειες, ενώ παρατηρήθηκε επίσης αύξηση της αρχικής τιμής του pH και στις δύο φυτικές ποικιλίες.

*Πίνακας 1: Τιμές εδαφικής οξύτητας*

Εδαφική Οξύτητα (pH)		
	<i>Μαρούλι</i>	<i>Τριφύλλι</i>
OM1	6,6	6,4
OM2	6,1	6,5
OM3	6,2	6,3
OE1	6,6	6,9
OE2	6,5	6,6
OE3	6,6	6,4
OE4	6,5	6,7
OE5	6,1	6,4
BM1	8,0	8,0
BM2	8,1	7,9
BM3	8,1	–
BE1	7,9	8,1
BE2	8,0	8,0
BE3	8,0	8,1
BE4	8,0	8,1
BE5	7,8	8,0

Η βασική αιτιολογία της συστηματικής αύξησης του pH κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου, βρίσκει βάση στην ύπαρξη και ανάπτυξη των φυτικών ποικιλιών. Η εδαφική οξύτητα επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία φυτών, λόγω έκλυσης κατιόντων στην περιοχή της ριζόσφαιρας, όπως  $H^+$  τα οποία μειώνουν την τιμή του pH, αλλά και αύξηση αυτού λόγω απελευθέρωσης βασικών κατιόντων από τις θέσεις προσρόφησης στην άργιλο στο εδαφοδιάλυμα, προς κάλυψη των αναγκών σε θρεπτικά στοιχεία (Ασημακόπουλος *et al.* 2009).

- *Οργανική Ουσία*

Το ποσοστό της οργανικής ουσίας των δειγμάτων διαφοροποιείται ανάλογα με τον τύπο εδάφους και την καλλιέργεια. Το όξινο έδαφος, το οποίο προέρχεται από αγροτικό τεμάχιο παρουσίασε μειωμένα ποσοστά οργανικής ύλης, συγκριτικά με το αλκαλικό έδαφος του δενδροκομείου, λόγω της προσθήκης σημαντικής ποσότητας κομπόστ πριν την παραλαβή του. Όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2), η διαφορά του ποσοστού οργανικής ουσίας δεν έγκειται μόνο στην πηγή προέλευσης του εδάφους, αλλά και στην ποικιλία καλλιέργειας. Παρατηρείται σχεδόν η διπλάσια ποσότητα οργανικής ύλης στην καλλιέργεια μαρουλιού, σε αντίθεση με εκείνη του τριφυλλίου και στα δύο είδη εδάφους. Ο βασικός λόγος διαφοροποίησης μεταξύ των καλλιεργειών, οφείλεται στη διαδικασία αζωτοδέσμευσης από βακτήρια στην περιοχή της ριζόσφαιρας στο τριφύλλι. Το τριφύλλι βοτανικά ανήκει στην οικογένεια των ψυχανθών (Fabaceae), τα είδη των οποίων διαθέτουν την χαρακτηριστική ικανότητα ανάπτυξης ειδικών αζωτοδεσμευτικών βακτηρίων στις ρίζες αυτών, τα οποία μέσω του κύκλου νιτροποίησης – απονιτροποίησης του αζώτου, δεσμεύουν ή απελευθερώνουν ποσότητες αυτού στην ατμόσφαιρα. Η διαδικασία της αζωτοδέσμευσης λαμβάνει χώρα κυρίως με το χρονικό πέρας των 20 ημερών από την έναρξη της καλλιεργητικής περιόδου. Με την εμφάνιση και παρουσία των βακτηρίων μειώνεται το ποσοστό της διαθέσιμης οργανικής ουσίας του εδάφους, αφού χρησιμοποιείται ως πηγή τροφής αυτών, ενώ εφοδιάζει το φυτό με την απαιτούμενη ποσότητα σε άζωτο κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας. Τα είδη των ψυχανθών θεωρούνται από τα καταλληλότερα μέσα εφοδιασμού των καλλιεργούμενων εδαφών σε άζωτο, χρησιμοποιούμενα ως χλωρή λίπανση για το επόμενο είδος καλλιέργειας.

**Πίνακας 2: Ποσοστό οργανικής ουσίας εδαφικών δειγμάτων**

	Οργανική Ουσία (%)	
	<i>Μαρούλι</i>	<i>Τριφύλλι</i>
OM1	2,6	2,1
OM2	1,6	2,0
OM3	2,8	1,6
OE1	2,4	0,9
OE2	2,4	1,1
OE3	2,7	1,6
OE4	2,5	1,5
OE5	1,9	2,0
BM1	8,1	4,7
BM2	5,5	4,4
BM3	5,4	-
BE1	8,4	4,4
BE2	9,9	4,4
BE3	8,6	5,1
BE4	8,8	4,4
BE5	8,3	4,2

- *Τύπος εδάφους*

Σε επιλεγμένα δείγματα από κάθε περιοχή παραλαβής εδάφους για την υλοποίηση του πειράματος πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση. Το όξινο έδαφος από αγροτεμάχιο της ορεινής Κορινθίας χαρακτηρίστηκε ως αργιλώδες, με ποσοστό αργίλου  $\approx 41\%$ , σε αντίθεση με το αλκαλικό έδαφος προερχόμενο από το δενδροκομείο του Γεωπονικού Πανεπιστημίου, το οποίο λόγω διαφοράς ποσοστού αργίλου ( $\approx 31\%$ ) κατατάχθηκε ως αργιλοπηλώδες.

- *Διαθέσιμος Εδαφικός Φώσφορος*

Παρουσιάστηκε σημαντική διαφορά περιεκτικότητας διαθέσιμου φωσφόρου μεταξύ των δύο τύπων εδάφους, γεγονός το οποίο οφείλεται στη λίπανση και ενσωμάτωση του βασικού εδάφους με κομπόστ, πριν την επιλογή του ως βασικό υπόστρωμα της καλλιέργειας του πειράματος. Το κομπόστ ως επεξεργασμένη οργανική ύλη φυτικών υπολειμμάτων, αποτελεί πλούσια πηγή οργανικού άνθρακα και θρεπτικών στοιχείων για το έδαφος και τις καλλιέργειες. Ως αποτέλεσμα της προσθήκης κομπόστ, για τη δυνατή μέτρηση του διαθέσιμου φωσφόρου στα αλκαλικά δείγματα ακολούθησε αραιώση 50/250, όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 3).

Εκτός από την προσθήκη κομπόστ, στο ποσοστό βιοδιαθέσιμου φωσφόρου διαδραματίζει πρωταρχικό ρόλο το εύρος διακύμανσης του pH. Όταν παρατηρείται αύξηση της τιμής του pH, ιόντα  $\text{OH}^-$  και  $\text{HCO}_3^-$  εναλλάσσονται με προσροφημένα φωσφορικά ιόντα, τα οποία μεταφέρονται στο εδαφικό διάλυμα. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως αποπροσρόφηση και λαμβάνει χώρα σε πεδία τιμών  $\text{pH} > 7$  (Ασημακόπουλος *et al.*, 2009).



**Πίνακας 3: Μετρήσεις διαθέσιμου φωσφόρου δειγμάτων**

	<b>Εδαφικός Φώσφορος (P) (ppm)</b>	
	<i>Μαρούλι</i>	<i>Τριφύλλι</i>
OM1	5,4	29,4
OM2	3,1	7,6
OM3	4,8	12,3
OE1	2,8	9,5
OE2	3,1	7,4
OE3	2,8	7,4
OE4	2,8	9,1
OE5	2,8	9,1
<i>Αραίωση 50/250</i>		
BM1	172	156
BM2	142	200
BM3	164	-
BE1	153	186
BE2	152	174
BE3	130	173
BE4	213	180
BE5	150	157

Σε αντίθετη περίπτωση μείωσης της εδαφικής οξύτητας ( $\text{pH} < 5$ ) διαλυτοποιούνται σημαντικές ποσότητες σιδήρου (Fe) και αργιλίου (Al), με απόρροια τα φωσφορικά να κατακρημνίζονται ως αδιάλυτα άλατα των παραπάνω χημικών στοιχείων. Μία άλλη παράμετρος, η οποία επηρεάζει άμεσα και έμμεσα τη διεργασία προσρόφησης των φωσφορικών, αποτελεί η αποσύνθεση της οργανικής ουσίας. Άμεσα διότι μέσω της αποσύνθεσης απελευθερώνονται φωσφορικά ιόντα στο εδαφικό διάλυμα, τα οποία λαμβάνουν μέρος στην ισορροπία μεταξύ ελεύθερων και προσροφημένων φωσφορικών ιόντων. Έμμεσα, εξαιτίας της συμμετοχής του μικροβιακού κόσμου στην αποδόμηση της οργανικής ύλης, η οποία συνοδεύεται από αυξημένη παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), το οποίο διαλυόμενο στο εδαφικό διάλυμα συνεισφέρει στην οξίνισή του, αυξάνοντας τη διαλυτότητα των φωσφορικών ορυκτών του

εδάφους, με αποτέλεσμα την εισροή μεγαλύτερης συγκέντρωσης φωσφορικών ανιόντων στο σύστημα ανταλλαγής. Συνεπώς, η διακριτή διαφορά του βιοδιαθέσιμου φωσφόρου, ανάμεσα στα δύο εδαφικά υποστρώματα, οφείλεται εκτός από τον εμπλουτισμό με κομπόστ, στην επικράτηση διαφορετικού πεδίου τιμών pH για την ερμηνεία των αισθητά μεγαλύτερων συγκεντρώσεων στο αλκαλικό έδαφος και την παρουσία διαφορετικού ποσοστού οργανικής ύλης.

- *Ανθρακικό Ασβέστιο ( $CaCO_3$ )*

Σε γενικό πλαίσιο, η παρουσία ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου σε εδάφη συνδέεται στενά με την ύπαρξη κατάλληλου μητρικού πετρώματος πλούσιο σε ασβέστιο, όπως ασβεστόλιθος. Το ασβέστιο συναντάται κυρίως, σε αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως οι άστριοι και οι αμφίβολοι και σε ασβεστούχα εδάφη υπό τη μορφή ασβεστίτη ( $CaCO_3$ ) και του δολομίτη ( $CaCO_3 MgCO_3$ ). Εδάφη με τιμές pH μικρότερες από 7, στερούνται συνήθως ανθρακικού ασβεστίου, σε αντίθεση με τα εδάφη περιλαμβανόμενα στην άνω κλίμακα τιμών του pH >7. Στις μετρήσεις των εδαφικών δειγμάτων του πειράματος, παρατηρήθηκε σχεδόν ίδιο ποσοστό ανθρακικού ασβεστίου για τα αλκαλικά δείγματα, κοινώς προερχόμενα, ενώ για τα όξινα εδαφικά δείγματα δεν πάρθηκε καμία ένδειξη παρουσίας ανθρακικού ασβεστίου, ως κάτωθι (Πίνακας 4).

**Πίνακας 4. Ανθρακικό ασβέστιο στο έδαφος**

<b>Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>)</b>			
<i>Μαρούλι (%)</i>			
OM1	-	BM1	20,9
OM2	-	BM2	20,1
OM3	-	BM3	20,1
OE1	-	BE1	21,3
OE2	-	BE2	20,5
OE3	-	BE3	20,1
OE4	-	BE4	21,3
OE5	-	BE5	21,3
<i>Τριφύλλι (%)</i>			
OM1	-	BM1	21,7
OM2	-	BM2	21,7
OM3	-	BM3	-
OE1	-	BE1	21,7
OE2	-	BE2	21,7
OE3	-	BE3	21,3
OE4	-	BE4	22,1
OE5	-	BE5	22,1

- *Ανταλλάξιμα Κατιόντα*

Ονομάζονται τα κατιόντα, τα οποία βρίσκονται προσροφημένα στις θέσεις ανταλλαγής της αργίλου, λόγω παρουσίας αρνητικού φορτίου και είναι σε δυναμική ισορροπία με τα ιόντα του εδαφικού διαλύματος. Επηρεάζονται άμεσα από το ποσοστό αργίλου τους εδάφους και της οργανικής ουσίας, καθώς αποτελούν τα δύο εδαφικά στοιχεία τα οποία χαρακτηρίζονται από ύπαρξη αρνητικού φορτίου και συνεπώς διαθέτουν την ικανότητα προσρόφησης θετικών ιόντων στην ενεργό επιφάνειά τους. Έμμεσος παράγοντας μεταβολής της ισορροπίας των ανταλλάξιμων κατιόντων μεταξύ αργίλου και εδαφοδιαλύματος, αποτελεί το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh). Τα ανταλλάξιμα κατιόντα διαχωρίζονται συνήθως σε βασικά και όξινα, ανάλογα με το αν συνεπάγονται αύξηση ή μείωση του pH αντίστοιχα. Σαν βασικά κατιόντα χαρακτηρίζονται τα ιόντα ασβεστίου ( $\text{Ca}^{2+}$ ), μαγνησίου ( $\text{Mg}^{2+}$ ), καλίου ( $\text{K}^+$ ) και νατρίου ( $\text{Na}^+$ ), ενώ ως όξινα τα ιόντα υδρογόνου ( $\text{H}^+$ ) και αργιλίου ( $\text{Al}^{3+}$ ). Στους πίνακες που παρουσιάζονται παρακάτω, εμφανίζονται τα βασικά ανταλλάξιμα κατιόντα στους δύο τύπους εδάφους των καλλιεργειών (Πίνακας 5,6) για κάλιο, ασβέστιο και μαγνήσιο.

Στην καλλιέργεια του μαρουλιού, στο όξινο έδαφος παρατηρήθηκε αυξημένη συγκέντρωση ασβεστίου και μαγνησίου, γεγονός το οποίο ίσως αποδίδεται σε εφαρμογή λιπασμάτων εμπλουτισμένα με βασικά κατιόντα, λόγω του χαμηλού pH, που χαρακτήριζε το αγροτεμάχιο. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις καλίου που μετρήθηκαν, χαρακτηρίζονται ως χαμηλές με τάση σταθεροποίησης και στις 2 καλλιέργειες.

*Πίνακας 5: Συγκεντρώσεις βασικών κατιόντων στο εδαφικό διάλυμα σε δείγματα καλλιέργειας μαρουλιού*

	Ca (meq/100g)	Mg (meq/100g)	K (meq/100g)
OM1	2,99	2,31	0,33
OM2	3,81	2,38	0,33
OM3	3,60	2,31	0,33
OE1	3,41	2,43	0,33
OE2	2,96	2,23	0,33
OE3	4,69	2,53	0,31
OE4	4,09	2,38	0,31
OE5	4,23	2,20	0,26
<b>M.O.</b>	<b>3,72</b>	<b>2,35</b>	<b>0,32</b>
BM1	11,34	6,75	4,77
BM2	10,77	8,58	4,77
BM3	10,07	6,92	4,21
BE1	11,31	7,17	4,97
BE2	9,44	8,00	5,08
BE3	13,77	10,08	4,87
BE4	10,91	8,50	6,28
BE5	9,45	8,42	4,77
<b>M.O.</b>	<b>10,88</b>	<b>8,05</b>	<b>4,96</b>

Από τα δεδομένα που προκύπτουν μέσω των αντίστοιχων χημικών αναλύσεων στα εδαφικά δείγματα των καλλιεργειών, εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα ως προς τη φύση των φυτικών ειδών και το περιβάλλον του εδαφοδιαλύματος.

- Στο σύνολο των εδαφικών δειγμάτων του όξινου περιβάλλοντος, στις δυο καλλιέργειες, οι τιμές συγκέντρωσης των βασικών κατιόντων κυμαίνονται σε παρόμοια εύρη συγκέντρωσης, με εξαίρεση το ασβέστιο
- Συγκριτικά το όξινο με το αλκαλικό έδαφος και στις 2 καλλιέργειες, παρουσιάζει σημαντικά μειωμένες τιμές στο σύνολο των ανταλλάξιμων κατιόντων, γεγονός το οποίο συνάδει με τη φύση του εδαφοδιαλύματος υπό όξινες συνθήκες

*Πίνακας 6: Συγκεντρώσεις βασικών κατιόντων στο εδαφικό διάλυμα σε δείγματα καλλιέργειας τριφυλλιού*

	Ca (meq/100g)	Mg (meq/100g)	K (meq/100g)
OM1	8,65	2,52	0,31
OM2	8,70	2,41	0,30
OM3	9,70	2,50	0,36
OE1	8,50	2,36	0,30
OE2	8,55	2,42	0,30
OE3	9,70	2,28	0,33
OE4	9,15	2,43	0,29
OE5	9,00	2,42	0,33
<b>M.O.</b>	<b>8,99</b>	<b>2,41</b>	<b>0,32</b>
BM1	13,00	2,88	4,21
BM2	26,25	5,58	4,72
BM3			
BE1	30,25	6,46	4,92
BE2	20,75	4,71	5,23
BE3	18,75	4,88	5,38
BE4	23,00	5,25	5,13
BE5	27,75	6,29	5,44
<b>M.O.</b>	<b>22,82</b>	<b>5,15</b>	<b>5,00</b>

- Μεταξύ των δυο καλλιεργειών παρατηρείται έντονη διαφοροποίηση στη συγκέντρωση του ασβεστίου, σε όξινο και βασικό περιβάλλον. Η παραπάνω παρατήρηση είναι πιθανό να αποδίδεται στη διαφορετική φύση των καλλιεργειών και στις απαιτήσεις της καθεμίας ξεχωριστά σε ασβέστιο.
- Με την αύξηση του ανταλλάξιμου ασβεστίου στο βασικό έδαφος των δυο καλλιεργειών (σχεδόν διπλασιασμός), παρατηρείται έντονη μείωση στις τιμές συγκέντρωσης μαγνησίου, με εξαίρεση το κάλιο, το οποίο διατηρήθηκε σταθερό. Το παραπάνω αποδίδεται κυρίως, στον ανταγωνισμό ανάμεσα σε ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, ο οποίος συναντάται έντονα σε περιβάλλον εδαφικού διαλύματος και ελεύθερες θέσεις προσρόφησης κolloειδών.

#### 4.2. Περιεκτικότητες σεληνίου σε εδάφη και φυτά

Στην παρούσα υποενότητα, παρουσιάζονται οι τιμές περιεκτικότητας σεληνίου σε φυτικά δείγματα εν αντιστοιχία με τα εδαφικά υποστρώματα, στους δύο τύπους καλλιέργειας. Όλες οι συγκεντρώσεις εμφανίζονται σε μονάδες  $\mu\text{g/g}$  και στις δύο κατηγορίες μετρήσεων, ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση τιμών και η εξαγωγή κατάλληλων συμπερασμάτων. Η απαραίτητη διαδικασία προετοιμασίας του συνολικού αριθμού δειγμάτων, καθώς επίσης ο τρόπος ανάλυσης και μέτρησης της συγκέντρωσης σεληνίου, έχει περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο της εργασίας. Στον παρακάτω πίνακα δεδομένων (Πίνακας 7), παρουσιάζονται οι μετρήσεις περιεκτικότητας σεληνίου στα εδαφικά δείγματα, όξινο και αλκαλικό υποστρώματος για την καλλιέργεια μαρουλιού και τριφυλλίου.

*Πίνακας 7: Περιεκτικότητα σεληνίου στο σύνολο των εδαφικών δειγμάτων*

<b>Εδαφικό Σελήνιο (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>			
	όξινο		βασικό
	<b>τριφύλλι</b>		
TOM1	<0,004	TBM1	<0,004
TOM2	<0,004	TBM2	<0,004
TOM3	<0,004	TBM3	-
TOE1	<0,004	TBE1	0,008
TOE2	<0,004	TBE2	$98,4 \cdot 10^{-3}$
TOE3	<0,004	TBE3	$109,6 \cdot 10^{-3}$
TOE4	<0,004	TBE4	$93,6 \cdot 10^{-3}$
TOE5	<0,004	TBE5	$97,6 \cdot 10^{-3}$
	<b>μαρούλι</b>		
MOM1	<0,004	MBM1	<0,004
MOM2	<0,004	MBM2	<0,004
MOM3	<0,004	MBM3	<0,004
MOE1	<0,004	MBE1	<0,004
MOE2	<0,004	MBE2	<0,004
MOE3	<0,004	MBE3	<0,004
MOE4	<0,004	MBE4	<0,004
MOE5	<0,004	MBE5	<0,004

Στην πλειονότητα των εδαφικών δειγμάτων, η συγκέντρωση σεληνίου του εκχυλίσματος κυμάνθηκε σε πεδία τιμών κάτω από τα όρια ανιχνευσιμότητας του στοιχείου. Εξαιρέση αποτέλεσαν τα δείγματα επαναλήψεων του βασικού εδάφους στο τριφύλλι. Βασικές παράμετροι οι οποίες συνέβαλαν εξίσου σημαντικά στο τελικό αποτέλεσμα μέτρησης εδαφικού σεληνίου, αποτέλεσαν ο τύπος ριζικού συστήματος και φυτική προέλευση των καλλιεργειών.

Στην καλλιέργεια μαρουλιού, όπου το σύνολο των δειγμάτων χαρακτηρίζεται από έλλειψη εδαφικού σεληνίου, σημαντικός παράγοντας τίθεται ο τύπος ριζικού συστήματος, καθώς ως πασσαλώδες ενισχύει το φαινόμενο της έκπλυσης και απομάκρυνσής του, καθιστώντας αδύνατη την απορρόφησή του από τα ριζικά τριχίδια. Στην περίπτωση της καλλιέργειας φυταρίων τριφυλλίου, εμφανίζεται εμφανέστερα ο ρόλος της εδαφικής οξύτητας μεταξύ των δειγμάτων. Το τριφύλλι διαθέτει θυσσανώδες ριζικό σύστημα, με τη βοήθεια του οποίου μειώνεται το ποσοστό έκπλυσης και ενισχύεται η συμβολή του pH.

Παρουσιάζεται αισθητή διαφορά συγκέντρωσης σεληνίου, μεταξύ των όξινων και βασικών δειγμάτων, καθώς μόνο στη δεύτερη κατηγορία υπάρχει ένδειξη μέτρησης του στοιχείου. Το παραπάνω μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως το όξινο περιβάλλον καθίσταται καταλληλότερο για την απορρόφηση του σεληνίου από την καλλιέργεια τριφυλλίου συγκρινόμενο με υψηλά πεδία τιμών εδαφικής οξύτητας.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται σε συγκεντρωτικούς πίνακες (Πίνακας 8,9), όλες οι μετρήσεις περιεκτικότητας σεληνίου σε φυτικά τμήματα των καλλιεργειών σε συνδυασμό με τα εδάφη, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση τιμών και η παρουσίαση τελικών συμπερασμάτων.



*Πίνακας 8: Περιεκτικότητα σεληνίου σε φυτόκα τμήματα και εδάφη καλλιέργειας μαρουλιού*

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ (1)				
ΜΑΡΟΥΛΙ				
	pH	βλαστοί (μg/g)	ρίζες (μg/g)	έδαφος (μg/g)
OM1	6,6	1,2	1,4	<0,004
OM2	6,1	7,2	3,4	<0,004
OM3	6,2	24	14	<0,004
OE1	6,6	18	13	<0,004
OE2	6,5	12	8	<0,004
OE3	6,6	18	0	<0,004
OE4	6,5	22	9	<0,004
OE5	6,1	34	15	<0,004
BM1	8,0	4	3,2	<0,004
BM2	8,1	3	2,8	<0,004
BM3	8,1	2,6	3,4	<0,004
BE1	7,9	4	5	<0,004
BE2	8,0	4	3,6	<0,004
BE3	8,0	5	5	<0,004
BE4	8,0	5,6	6	<0,004
BE5	7,8	5,4	6	<0,004

Πίνακας 9: Περιεκτικότητα σεληνίου σε φυτικά τμήματα και εδάφη καλλιέργειας τριφυλλίου

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ (2)					
ΤΡΙΦΥΛΛΙ					
Δείγματα	pH	1η ΚΟΠΗ (μg/g)	2η ΚΟΠΗ (μg/g)	ρίζες (μg/g)	έδαφος (μg/g)
OM1	6,4	4	3	1,6	<0,004
OM2	6,5	2,8	4	4	<0,004
OM3	6,3	2,2	3	2,8	<0,004
OE1	6,9	108	46	36	<0,004
OE2	6,6	74	42	26	<0,004
OE3	6,4	66	38	26	<0,004
OE4	6,7	72	34	22	<0,004
OE5	6,4	72	36	26	<0,004
BM1	8,0	2,2	3,4	3,2	<0,004
BM2	7,9	3	2,4	4	<0,004
BM3	7	0	0	0	
BE1	8,1	10	8	6	0,008
BE2	8,0	9	11	12	98,4*10 <sup>-3</sup>
BE3	8,1	10	10	12	109,6*10 <sup>-3</sup>
BE4	8,1	8	9	10	93,6*10 <sup>-3</sup>
BE5	8,0	10	10	11	97,6*10 <sup>-3</sup>

Τα δεδομένα που περιλαμβάνονται στους παραπάνω πίνακες, έχουν κατηγοριοποιηθεί με βάση την καλλιέργεια, το pH και την προέλευσή τους (βλαστοί, ρίζες), με στόχο την καλύτερη εξαγωγή αποτελεσμάτων.

### 4.3. Στατιστική Επεξεργασία Δεδομένων

Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία, τα οποία προέκυψαν με το πέρας στατιστικής ανάλυσης με τη βοήθεια του προγράμματος StatGraphics, βασισμένη στη μέθοδο ANOVA.

Η παραπάνω μέθοδος αποτελεί χρήσιμο εργαλείο στατιστικής ανάλυσης, καθώς βασίζεται στο διαχωρισμό της συνολικής μεταβλητότητας, η οποία χαρακτηρίζει ένα καθορισμένο σύνολο δεδομένων, σε δύο κύριες συνιστώσες: τυχαίες και συστηματικές παραμέτρους. Σε αντίθεση με τους συστηματικούς, οι τυχαίοι παράγοντες δεν διαθέτουν καμία στατιστική επίδραση επί των τιμών δεδομένων. Η δοκιμή ANOVA συμβάλλει στον προσδιορισμό της επίδρασης επιλεγμένων ανεξάρτητων μεταβλητών σε εξαρτημένη παράμετρο, η οποία εξετάζεται κάθε φορά σε ανάλυση παλινδρόμησης.

Στο πείραμα, το οποίο αναλύεται στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, έχει επιλεγθεί ως εξαρτημένη μεταβλητή η περιεκτικότητα σεληνίου (Se) σε φυτικά τμήματα καλλιέργειας μαρουλιού και τριφυλλιού, με απώτερο στόχο τον καθορισμό επίδρασης μεταβαλλόμενων παραμέτρων, οι οποίοι είναι οι κάτωθι:

- Είδος φυτικού είδους καλλιέργειας (Μαρούλι – Lettuce, Τριφύλλι – Trifolium)
- Εδαφική οξύτητα (Οξινο – Acid, Βασικό – Basic)
- Τμήματα φυτικοί ιστών (Φύλλα – Leaves, Ρίζες – Roots)
- Επεμβάσεις (Μάρτυρας, χωρίς προσθήκη Se – Control, Μεταχείριση, με προσθήκη Se – Treatment)

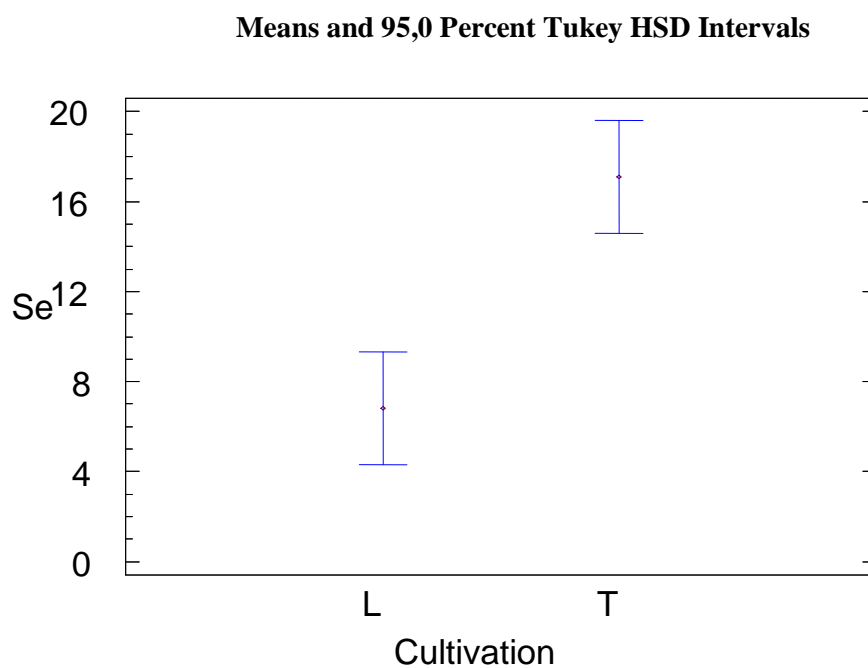
Σύμφωνα με τον πίνακα της ANOVA (Πίνακας 10) όλοι οι παράγοντες έχουν στατιστικά σημαντική επίδραση στην περιεκτικότητα του σεληνίου (Se), ενώ το σύνολο των τιμών του F-ratio βασίζονται στο μέσο τετραγωνικό σφάλμα.

*Πίνακας 10: Analysis of Variance for Se - Type III Sums of Squares*

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
<b>A:Cultivation</b>	1587,75	1	1587,75	17,06	<b>0,0001</b>
<b>B:Soils</b>	2733,08	1	2733,08	29,37	<b>0,0000</b>
<b>C:Tissues</b>	871,347	1	871,347	9,36	<b>0,0035</b>
<b>D:Treatments</b>	4767,74	1	4767,74	51,23	<b>0,0000</b>
INTERACTIONS					
AB	1602,0	1	1602,0	17,22	<b>0,0001</b>
AC	603,931	1	603,931	6,49	<b>0,0138</b>
AD	1676,4	1	1676,4	18,01	<b>0,0001</b>
BC	1594,01	1	1594,01	17,13	<b>0,0001</b>
BD	2726,33	1	2726,33	29,30	<b>0,0000</b>
CD	807,767	1	807,767	8,68	<b>0,0048</b>
RESIDUAL	4932,04	53	93,0574		
TOTAL (CORRECTED)	27369,3	63			

Ο πίνακας ANOVA εξετάζει τη μεταβλητότητα του ποσοστού συγκέντρωσης σεληνίου σε φυτικά τμήματα ιστών, μέσω συνεισφοράς ανεξάρτητων παραγόντων. Με τη βοήθεια του Τύπου III αθροίσματος τετραγώνων, ως προεπιλογή, η συμβολή του κάθε παράγοντα μετριέται αφού αφαιρεθούν οι επιδράσεις όλων των άλλων ανεξάρτητων παραμέτρων. Οι τιμές του P- value εξετάζει την στατιστική σημασία κάθε παράγοντα ξεχωριστά. Συγκεκριμένα για τιμές P-value μικρότερες από 0,05, οι

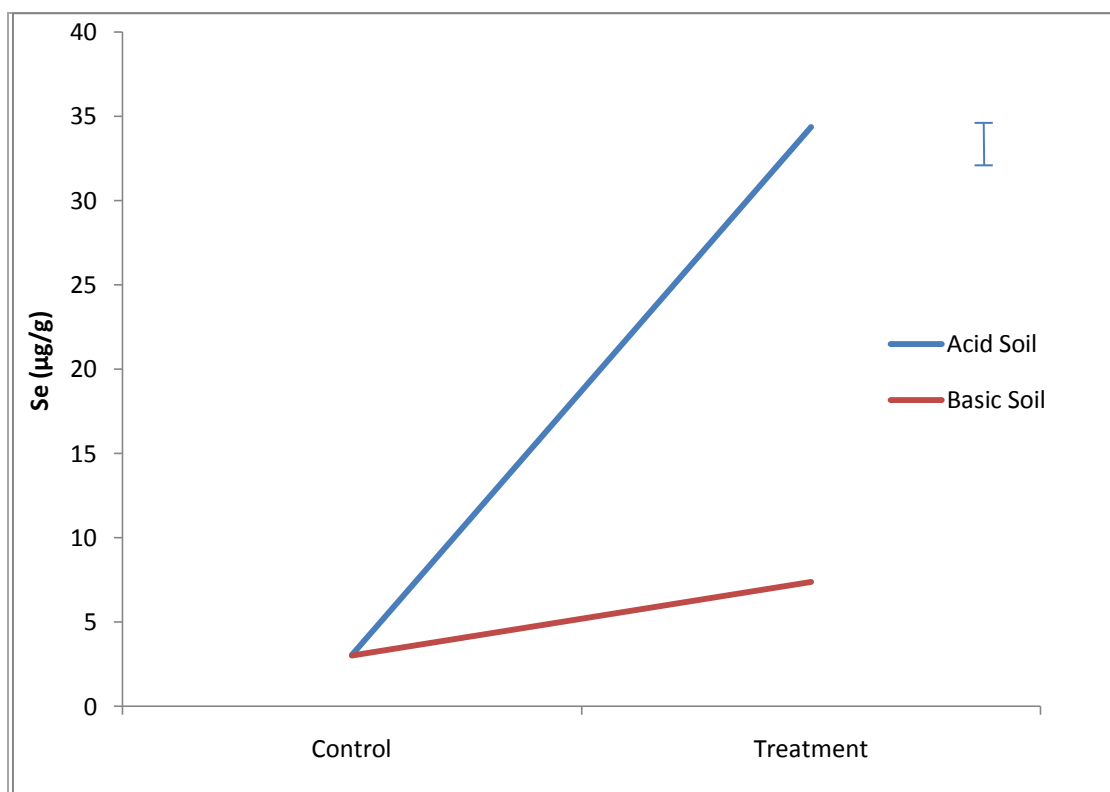
παράγοντες αυτοί έχουν στατιστικά σημαντική επίδραση στην περιεκτικότητα σεληνίου (εξαρτημένη μεταβλητή) σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95,0%. Συνεπώς για κάθε παράγοντα μπορούν να γίνουν απλά διαγράμματα της μορφής:



Το διάγραμμα παρουσιάζει την επίδραση της καλλιέργειας στην περιεκτικότητα σε σελήνιο και μας φανερώνει πως η καλλιέργεια τριφυλλίου (T) συσσωρεύει περίπου τρεις φορές περισσότερο σελήνιο συγκριτικά με το μαρούλι (L) και αυτή η διαφορά μεταξύ των δύο καλλιεργειών είναι στατιστικά σημαντική. Ωστόσο, μεγαλύτερο ενδιαφέρον από τον παραπάνω τύπο διαγράμματος παρουσιάζουν εκείνα, τα οποία προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των παραγόντων όπου σε κάθε περίπτωση παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές τουλάχιστον σε επίπεδο σημαντικότητας  $p < 0.05$ .

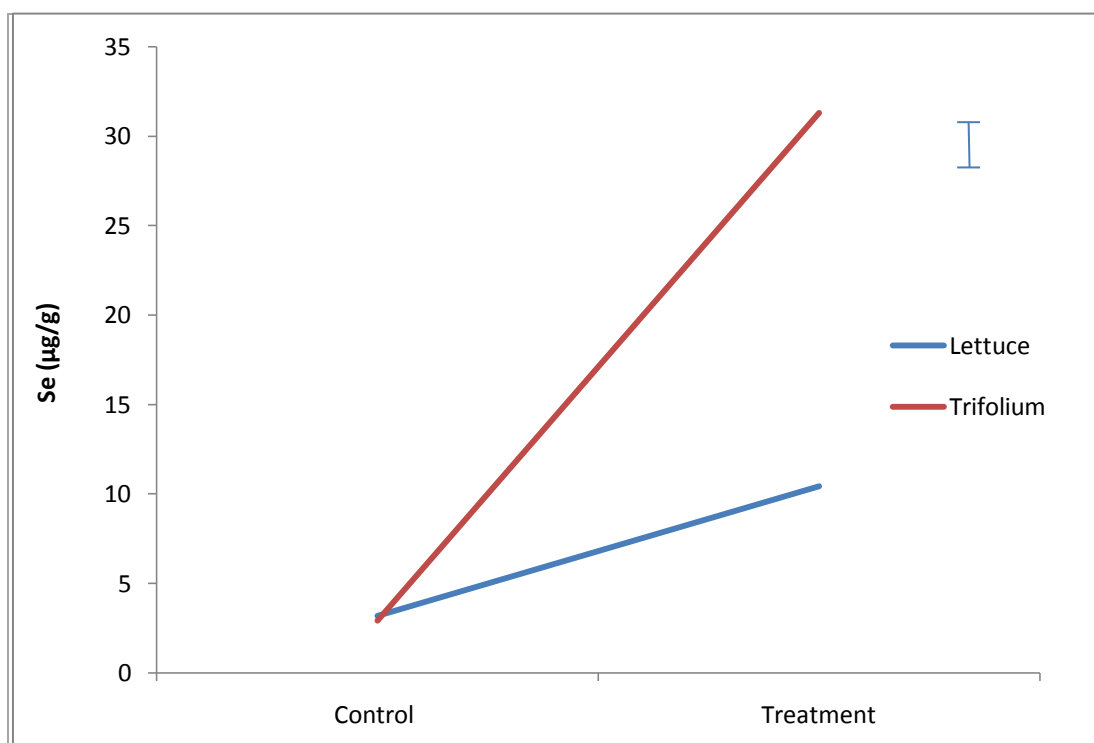
Παρακάτω παρουσιάζεται διαγραμματικά ο βαθμός στατιστικής συσχέτισης ανά ζεύγος παραγόντων για το σύνολο των δειγμάτων, εδαφικών και φυτικών.

## 1. Αλληλεπίδραση επεμβάσεων και εδάφους (BD)



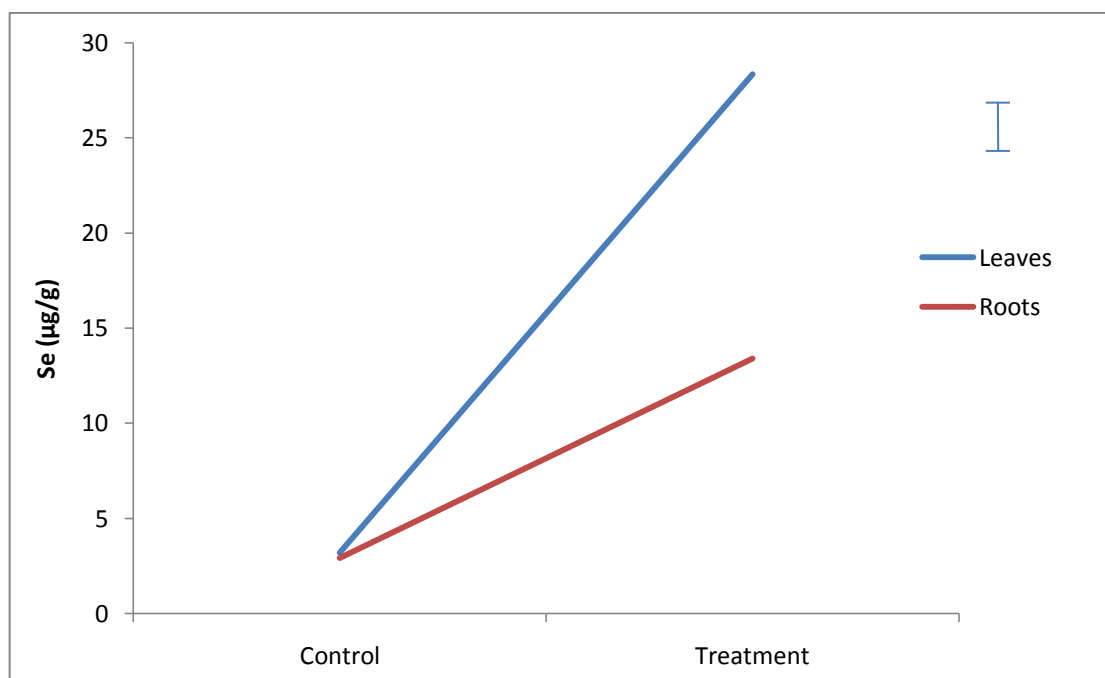
Το διάγραμμα παρουσιάζει πως η περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε σελήνιο ανεξαρτήτως καλλιέργειας, **στο μάρτυρα (control) δεν επηρεάζεται από τον τύπο του εδάφους**, σε αντίθεση με τα δείγματα-επαναλήψεις όπου πραγματοποιήθηκε επέμβαση με χημικό αντιδραστήριο σεληνίου (treatment), **η συσσώρευση του σεληνίου στους φυτικούς ιστούς είναι υψηλότερη στο όξινο έδαφος σε σχέση με το βασικό** σε επίπεδο σημαντικότητας  $p < 0,001$ . Η κάθετη μπάρα αντιπροσωπεύει το τυπικό σφάλμα της ανάλυσης.

## 2. Αλληλεπίδραση επεμβάσεων και καλλιέργειας (AD)



Το διάγραμμα φανερώνει πως η περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε σελήνιο, ανεξαρτήτως τύπου εδάφους **στο μάρτυρα (control) δεν επηρεάζεται από την καλλιέργεια, δηλαδή σε εδάφη που δεν εφαρμόστηκε αντιδραστήριο σεληνίου, τα φυτικά είδη φαίνεται να προσλαμβάνουν παρόμοια ποσά από το στοιχείο.** Ωστόσο, μετά την προσθήκη σεληνίου (treatment) **η συσσώρευση στους φυτικούς ιστούς είναι υψηλότερη στο τριφύλλι συγκριτικά με το μαρούλι σε επίπεδο σημαντικότητας  $p < 0.001$ .** Συνεπώς, η επίδραση της καλλιέργειας γίνεται σημαντική μόνο στα εδάφη που έχουν υψηλή συγκέντρωση σε σελήνιο. Η κάθετη μπάρα αντιπροσωπεύει το τυπικό σφάλμα της ανάλυσης.

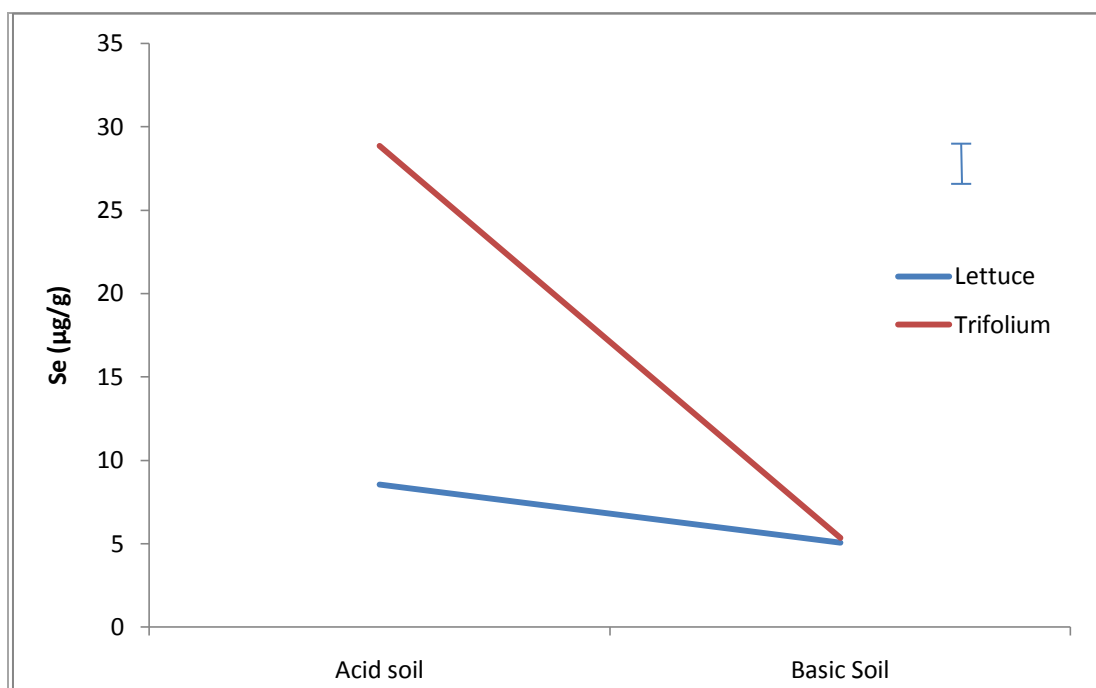
### 3. Αλληλεπίδραση επεμβάσεων και φυτικών ιστών (CD)



Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η συσχέτιση επεμβάσεων σεληνίου και φυτικών ιστών, σύμφωνα με την οποία, η περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε σελήνιο ανεξαρτήτως καλλιέργειας, **δεν επηρεάζεται σημαντικά στα δείγματα μάρτυρες (control), δηλαδή σε εδάφη που στερούνται χημική προσθήκη σεληνίου, τόσο στα φύλλα όσο και στις ρίζες των φυτών, τα οποία συσσωρεύουν παρόμοια ποσά σεληνίου.** Μετά όμως την επέμβαση με σελήνιο (treatment) **η συσσώρευση του σεληνίου είναι υψηλότερη στα φύλλα σε σχέση με τις ρίζες** σε επίπεδο σημαντικότητας  $p < 0.001$ . Άρα η επίδραση του φυτικού ιστού γίνεται σημαντική μόνο στα εδάφη που έχουν υψηλή συγκέντρωση σε σελήνιο. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα φύλλα συγκεντρώνουν διπλάσια ποσότητα σεληνίου συγκριτικά με τις ρίζες. Η κάθετη μπάρα αντιπροσωπεύει το τυπικό σφάλμα της ανάλυσης.

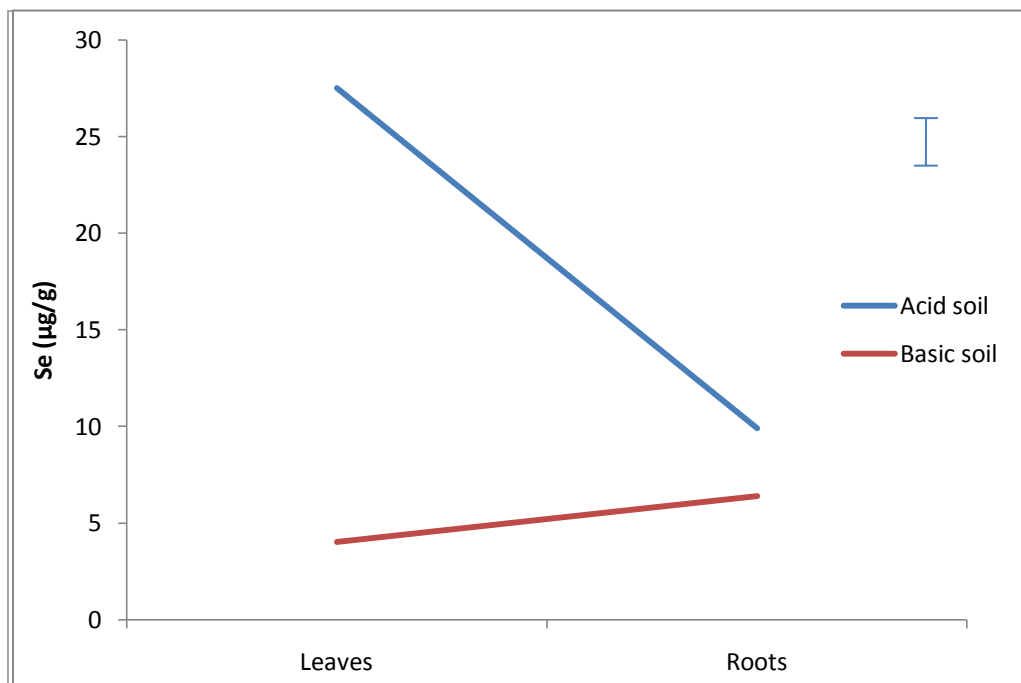


#### 4. Αλληλεπίδραση καλλιέργειας και εδάφους (AB)



Στο διάγραμμα απεικονίζεται πως η περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε σελήνιο στο βασικό έδαφος (basic) δεν επηρεάζεται από την καλλιέργεια, δηλαδή σε εδάφη με  $pH > 7.0$ , ενώ η μεταφορά του σεληνίου από το έδαφος στο φυτό δεν εξαρτάται από το είδος του φυτού σε αντίθεση με το όξινο έδαφος, όπου η περιεκτικότητα του Se στο τριφύλλι επηρεάζεται στατιστικά σημαντικά από το όξινο pH (επίπεδο σημαντικότητας  $p < 0.001$ ). Συνεπώς, η επίδραση του φυτικού είδους καθίσταται σημαντική μόνο στα όξινα εδάφη, όπου η απορρόφηση του σεληνίου είναι μεγαλύτερη. Η κάθετη μπάρα αντιπροσωπεύει το τυπικό σφάλμα της ανάλυσης.

## 5. Αλληλεπίδραση καλλιέργειας και φυτικών ιστών (AC)



Το διάγραμμα φανερώνει πως το εδαφικό pH επηρεάζει σημαντικά την μεταφορά σεληνίου από τις ρίζες στην υπέργεια βιομάζα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν αξιοσημείωτη διαφοροποίηση συσσώρευσης σεληνίου μεταξύ υπέργειου και υπόγειου φυτικού τμήματος υπό όξινες εδαφικές συνθήκες. Σε αλκαλικό εδαφικό περιβάλλον, η μετακίνηση σεληνίου εντός του φυτού περιορίζεται σημαντικά. Η κάθετη μπάρα αντιπροσωπεύει το τυπικό σφάλμα της ανάλυσης.

Ως δευτερεύουσα εξαρτημένη μεταβλητή του πειράματος τέθηκε το νωπό βάρος υπέργειας βιομάζας των καλλιεργειών, με βάση τους κάτωθι παράγοντες:

A: Καλλιέργεια (Μαρούλι – Lettuce, Τριφύλλι – Trifolium)

B: Εδάφη (Οξινο – Acid, Βασικό – Basic)

C: Επεμβάσεις (Μάρτυρας, χωρίς προσθήκη Se – Control, Μεταχείριση, με προσθήκη Se – Treatment)

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάλυση διακύμανσης των πολλαπλών παραγόντων, που προαναφέρθηκαν (multifactor ANOVA), ενώ σύμφωνα με τον πίνακα της ANOVA όλοι οι παράγοντες έχουν στατιστικά σημαντική επίδραση στο νωπό βάρος της υπέργειας βιομάζας. Η ανάλυση που ακολουθεί, βασίζεται σε δεδομένα μετρήσεων στο σύνολο δειγμάτων των δυο καλλιεργειών, σχετικά με το νωπό βάρος των φυταρίων (Πίνακας 11).

**Πίνακας 10: Νωπό βάρος καλλιεργειών**

ΤΡΙΦΥΛΛΙ		ΜΑΡΟΥΛΙ		
	Νωπό Βάρος (g)		Νωπό Βάρος (g)	
	Φύλλα		Φύλλα	Ρίζες
OM1	12,76	OM1	32,12	5,41
OM2	23,3	OM2	37,41	6
OM3	18,69	OM3	43,29	6,78
OE1	18,23	OE1	28,7	4,39
OE2	20,87	OE2	19,49	2,83
OE3	22,45	OE3	24,93	4,55
OE4	17,29	OE4	24,21	3,36

OE5	14,46	OE5	24,41	3,69
BM1	23,14	BM1	116,3	12,67
BM2	30,95	BM2	103,45	15,91
BM3		BM3	111,03	11,65
BE1	31,64	BE1	50,84	10,78
BE2	25,5	BE2	61,79	10,07
BE3	26,46	BE3	59,91	12,97
BE4	37,36	BE4	54,93	10,01
BE5	36,08	BE5	66,88	12,12

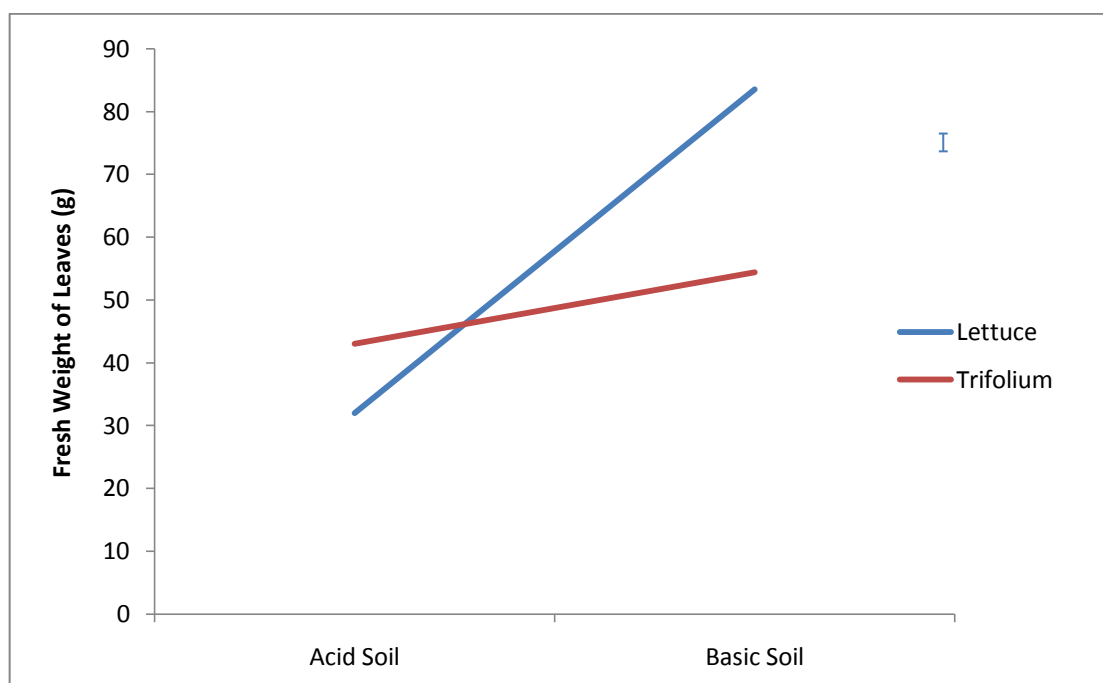
Ο πίνακας ANOVA εξετάζει τη μεταβλητότητα του νωπού βάρους σε φυτικά τμήματα ιστών, μέσω συνεισφοράς ανεξάρτητων παραγόντων. Με τη βοήθεια του Τύπου III αθροίσματος τετραγώνων, ως προεπιλογή, η συμβολή του κάθε παράγοντα μετριέται αφού αφαιρεθούν οι επιδράσεις όλων των άλλων ανεξάρτητων παραμέτρων. Οι τιμές του P- value εξετάζει την στατιστική σημασία κάθε παράγοντα ξεχωριστά. Συγκεκριμένα για τιμές P-value μικρότερες από 0,05, οι παράγοντες αυτοί έχουν στατιστικά σημαντική επίδραση στην περιεκτικότητα σεληνίου (εξαρτημένη μεταβλητή) σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95,0%.

*Πίνακας 12: Analysis of Variance for Fresh Weight Leaves\_1\_1 - Type III Sums of Squares*

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
<b>A:Cultivation</b>	617,44	1	617,44	10,32	<b>0,0036</b>
<b>B:Soil</b>	7416,7	1	7416,7	123,97	<b>0,0000</b>
<b>C:Treatment</b>	2597,77	1	2597,77	43,42	<b>0,0000</b>
INTERACTIONS					

AB	3231,68	1	3231,68	54,02	<b>0,0000</b>
AC	1410,42	1	1410,42	23,57	<b>0,0001</b>
BC	890,53	1	890,53	14,88	<b>0,0007</b>
RESIDUAL	1495,69	25	59,8275		
TOTAL (CORRECTED)	16480,9	31			

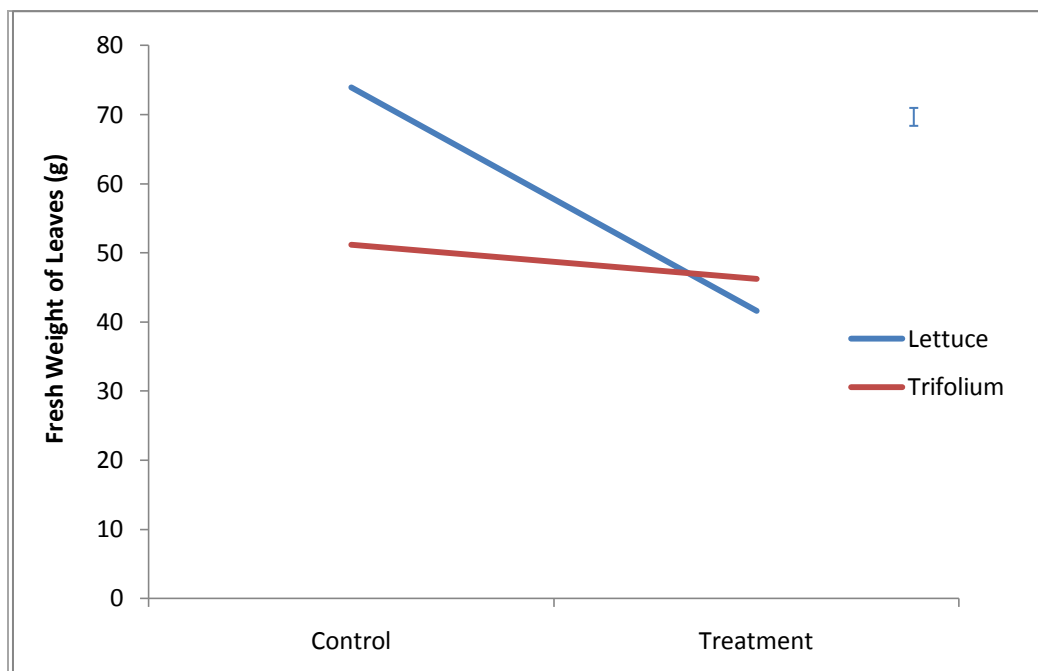
### 1. Αλληλεπίδραση καλλιέργειας και εδάφους (AB)



Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η σημαντική σχέση αλληλεπίδρασης του εδαφικού pH με την ανάπτυξη στην καλλιέργεια μαρουλιού, καθώς παρατηρήθηκε ότι υπό όξινες συνθήκες η ανάπτυξη του περιορίζεται σημαντικά. Αντίθετα, για την καλλιέργεια

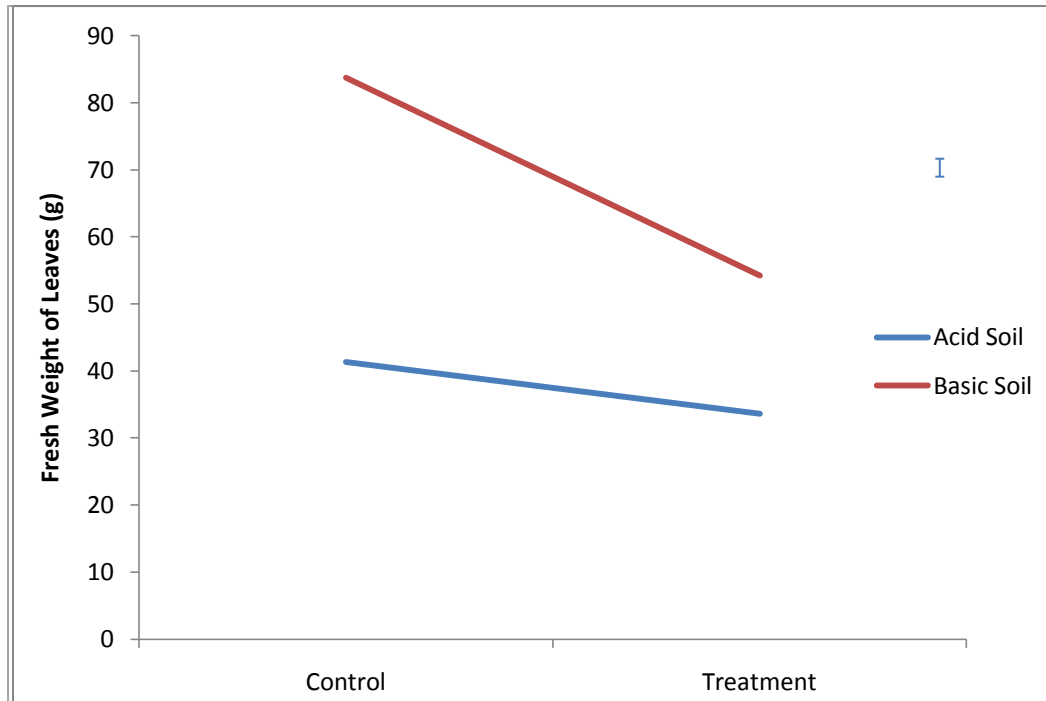
τριφυλλιού, η επίδραση του εδαφικού τύπου καθίσταται μικρότερης σημασίας. Η κάθετη μπάρα αντιπροσωπεύει το τυπικό σφάλμα της ανάλυσης.

## 2. Αλληλεπίδραση καλλιέργειας και επέμβασης (AC)



Το διάγραμμα παρουσιάζει την ύπαρξη σημαντικής μείωσης της υπέρχειας βιομάζας του μαρουλιού μετά από την επέμβαση με σελήνιο, μείωση που αγγίζει το 45%, σε αντίθεση με το τριφύλλι όπου η αντίστοιχη μείωση είναι μόνο 10% σε σχέση με τον μάρτυρα. Η κάθετη μπάρα αντιπροσωπεύει το τυπικό σφάλμα της ανάλυσης.

### 3. Αλληλεπίδραση εδάφους και επέμβασης (BC)



Το διάγραμμα φανερώνει την ύπαρξη σημαντικής μείωσης στην υπέργεια βιομάζα ανεξαρτήτως φυτικού είδους, καθώς παρατηρείται υψηλότερη μετά την εφαρμογή του σεληνίου υπό αλκαλικές συνθήκες (35%) συγκριτικά με το μάρτυρα. Η κάθετη μπάρα αντιπροσωπεύει το τυπικό σφάλμα της ανάλυσης.

### 4.3. Συμπεράσματα – Προτάσεις

Τα συμπεράσματα τα οποία απορρέουν από τα στοιχεία μετρήσεων της παραπάνω υποενότητας, αποτελούν συνδυασμό όλων των πιθανών παραγόντων και δεδομένων που εξήχθησαν από τις αντίστοιχες αναλύσεις.

Κύριος στόχος αποτελεί η ορθή συσχέτιση μεταξύ των καλλιεργειών με βάση την απορρόφηση σεληνίου, καθώς η παράθεση τελικών προτάσεων προς μελλοντική εκμετάλλευση.

#### Συσχέτιση καλλιεργειών

Με βάση την απορρόφηση σεληνίου στα φυτικά τμήματα, βλαστοί και ρίζες, μεγαλύτερη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο σύνολο των δειγμάτων στην καλλιέργεια τριφυλλιού, σε όξινο και αλκαλικό έδαφος με αισθητή διαφορά στο όξινο εδαφικό υπόστρωμα. Η παραπάνω διαπίστωση συνδέεται πιθανώς με τη βοτανική ταξινόμηση και κατάταξη των δύο καλλιεργειών, καθώς στην απορρόφηση και βιοσυσσώρευση ενός χημικού στοιχείου, καθοριστικό ρόλο διαδραματίζει η γενετική προέλευση ενός φυτικού είδους. Το τριφύλλι ανήκει στην φυτική οικογένεια των ψυχανθών ή Fabaceae, η οποία συγκριτικά με την οικογένεια σταυρανθών, στην οποία ανήκουν τα διάφορα είδη μαρουλιού, διαθέτει την ικανότητα να απορροφά και να δεσμεύει υψηλότερα ποσοστά σεληνίου στους φυτικούς ιστούς της (*Dhillon 2009*). Εκτός από την γενετική διαφοροποίηση μεταξύ των καλλιεργειών, ένας άλλος παράγοντας, ο οποίος συμμετέχει ενεργά στην απορρόφηση του σεληνίου αποτελεί η μορφή και τύπος του ριζικού συστήματος των φυταρίων. Το μαρούλι χαρακτηρίζεται από πασσαλώδες ριζικό σύστημα, χαρακτηριστικό το οποίο συναινεί στο αυξημένο ποσοστό έκπλυσης και στα μειωμένα αποτελέσματα απορρόφησης του στοιχείου. Αντίθετα, τα φυτάρια τριφυλλιού διαθέτουν θυσσανώδες ριζικό σύστημα, το οποίο καταλαμβάνει σχεδόν ολόκληρο τον όγκο διαθέσιμου εδάφους ανάπτυξης, με αποτέλεσμα την αυξημένη δυνατότητα συσσώρευσης σεληνίου.



Στο πλαίσιο των εδαφών, παρατηρείται πολύ χαμηλό ποσοστό διαθέσιμου σεληνίου στην πλειονότητα των δειγμάτων, με εξαίρεση τα αλκαλικά δείγματα στο τριφύλλι. Βασική αιτία εμφάνισης χαμηλών τιμών περιεκτικότητας σεληνίου στα εδαφικά δείγματα μαρουλιού, όπως προαναφέρθηκε, θεωρείται η μορφή του ριζικού συστήματος, η οποία χαρακτηρίζεται ανεπαρκής για την προσδοκώμενη απορρόφηση του σεληνίου. Η κυριότερη διαφοροποίηση του πειραματικού σκέλους της εργασίας, η οποία συμβάλλει στην ορθή συσχέτιση εδαφικής οξύτητας και απορρόφησης σεληνίου, παρουσιάζεται στα εδαφικά δείγματα τριφυλλίου, μεταξύ όξινου και αλκαλικού υποστρώματος.

Το ποσοστό έκπλυσης που πιθανώς να παρουσιάζεται ανάμεσα σε όξινο και αλκαλικό έδαφος στην καλλιέργεια τριφυλλίου, χαρακτηρίζεται ως ίσο καθώς ο τύπος ριζικού συστήματος είναι ο ίδιος. Συνεπώς, η διαφορά τιμών περιεκτικότητας εδαφικού σεληνίου έγκειται στη διαφοροποίηση πεδίου τιμών εδαφικής οξύτητας, με υψηλότερες τιμές μετρήσεων στο αλκαλικό έδαφος. Το παραπάνω συμπέρασμα συνάδει απολύτως με το υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης σεληνίου στους φυτικούς βλαστούς και ρίζες, ανάμεσα στο όξινο και βασικό έδαφος, καθώς στο πρώτο παρατηρείται καλύτερη απορρόφηση του στοιχείου από τα όργανα της ρίζας.

Συνεπώς, από τα στοιχεία μετρήσεων τα οποία παρατέθηκαν σε αντίστοιχους πίνακες, εξάγεται το συμπέρασμα πως ο τύπος γραμμικής συσχέτισης ανάμεσα στο κυμαινόμενο πεδίο τιμών εδαφικής οξύτητας και απορρόφησης σεληνίου από τους φυτικούς ιστούς (υπόγειο και υπέργειο τμήμα) είναι αρνητικός, καθώς όσο αυξάνεται η εδαφική οξύτητα παρατηρούνται βαθμιαία υψηλότερα ποσοστά συσσωρεύσιμου σεληνίου.

Τα τελικά συμπεράσματα βασίζόμενα στο σύνολο των εδαφικών και ενδογενών παραγόντων, συνοψίζονται παρακάτω περιγράφοντας την κάθε καλλιέργεια ξεχωριστά, καθώς επίσης το προτεινόμενο εύρος ανάπτυξης σχετικά με το εύρος πεδίου τιμών εδαφικής οξύτητας και βοτανικών χαρακτηριστικών.

- ❖ Η περιεκτικότητα σεληνίου των φυτικών ιστών, ανεξαρτήτως καλλιέργειας, δε μεταβάλλεται στα φυτά-μάρτυρες, σε αντίθεση με τα δείγματα-επαναλήψεις, για τις οποίες παρατηρείται έντονη αύξηση σε όξινο εύρος pH
- ❖ Ομοίως με τα δείγματα καλλιέργειας μαρουλιού, η περιεκτικότητα σεληνίου σε βλαστούς (1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> κοπής) και ρίζες είναι εμφανώς μεγαλύτερη σε φυτικά δείγματα προερχόμενα από το όξινο έδαφος
- ❖ Στο συνολικό αριθμό δειγμάτων εδάφους, η ένδειξη τιμών περιεκτικότητας σεληνίου κυμαίνεται χαμηλότερα από το όριο ανιχνευσιμότητας του στοιχείου, γεγονός το οποίο πιθανώς οφείλεται είτε στο ποσοστό έκπλυσης, είτε συνολικής απορρόφησης του στοιχείου από τα φυτικά τμήματα, κατά την περίοδο προσθήκης του αντιδραστηρίου σεληνίου
- ❖ Ανάμεσα στα φυτικά δείγματα 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> κοπής, η απορρόφηση σεληνίου στο όξινο περιβάλλον παρουσιάζεται υψηλότερη στους φυτικούς βλαστούς της 1<sup>ης</sup> κοπής, ενώ αντίθετα τα αλκαλικά φυτικά δείγματα δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των δύο κοπών
- ❖ Η περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε σεληνίο, ανεξαρτήτως τύπου εδάφους, στους μάρτυρες **δεν** επηρεάζεται από το είδος της καλλιέργειας, δηλαδή σε εδαφικά δείγματα στα οποία δεν εφαρμόστηκε αντιδραστήριο σεληνίου, τα φυτικά είδη προσλαμβάνουν παρόμοια ποσά από το στοιχείο. Αντίθετα, μετά την

προσθήκη σεληνίου στα δείγματα- επαναλήψεις, η συσσώρευση σε φυτικά τμήματα χαρακτηρίζεται υψηλότερη στο τριφύλλι συγκριτικά με το μαρούλι

- ❖ Σημαντική διαφορά περιεκτικότητας σεληνίου εντοπίζεται μεταξύ των δύο τύπων εδάφους, καθώς μόνο στην κατηγορία των βασικών δειγμάτων παρουσιάζεται ένδειξη τιμής μετρήσεων, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα δείγματα όξινου εδάφους, στα οποία παρατηρείται ένδειξη περιεκτικότητας κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας
- ❖ Η συσσώρευση σεληνίου και στις δυο καλλιέργειες παρατηρείται σχεδόν παρόμοια σε φύλλα και ρίζες για τα φυτά μάρτυρες, σε αντίθεση με τα δείγματα επαναλήψεων, στα οποία παρατηρήθηκε διαφοροποίηση μεταξύ υπόγειου και υπέργειου τμήματος, με τα φύλλα των φυτικών ειδών να παρουσιάζουν αυξημένη περιεκτικότητα
- ❖ Παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της υπέργειας βιομάζας των φυταρίων μαρουλιού, ύστερα από επέμβαση με χημικό αντιδραστήριο σεληνίου (έως 45%), σε αντίθεση με την καλλιέργεια μαρουλιού, όπου η αντίστοιχη μείωση αγγίζει μόνο το 10% σε σχέση με το μάρτυρα
- ❖ Ως τελικό και κύριο συμπέρασμα το οποίο επαληθεύεται για το συνολικό αριθμό δειγμάτων, φυτικών και εδαφικών, της πειραματικής διαδικασίας, τονίζεται η διαφοροποίηση απορρόφησης σεληνίου σχετιζόμενη με το κυμαινόμενο εύρος τιμών εδαφικής οξύτητας, καθώς σε καλλιέργεια τριφυλλίου υψηλότερες τιμές περιεκτικότητας σεληνίου παρατηρούνται σε χαμηλές τιμές pH, σε αντίθεση με φυτάρια μαρουλιού τα οποία συσσωρεύουν σελήνιο σε ουδέτερες έως ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες εδαφικής οξύτητας.
- ❖ Δεδομένου ότι το σελήνιο αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο της ημερήσιας διατροφικής πρόσληψης για τον άνθρωπο και τα ζωικά είδη, η σχέση που διαπιστώθηκε μεταξύ εδαφικού υποστρώματος και φυτικών γενών ανωτέρων διατροφικών επιπέδων, δείχνει ότι είναι δυνατή η είσοδος σεληνίου σε επαρκείς

ποσότητες στη διατροφική αλυσίδα, μέσω τεχνητού εμπλουτισμού του εδάφους ανάπτυξης καλλιεργειών.

- ❖ Μέσω λίπανσης των εδαφών, ελλιπούς περιεκτικότητας σε σελήνιο, ενισχύεται η απορρόφηση και μεταφορά του σεληνίου εντός των φυτικών τμημάτων, τα οποία στη συνέχεια χαρακτηρίζονται ως βρώσιμα για τη διατροφή ανθρώπου και ζώων.

## ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Από τα συμπεράσματα που προκύπτουν μέσω των δεδομένων εργαστηριακών αναλύσεων σε έδαφος και φυτικούς ιστούς, κρίνεται δυνατός ο τεχνητός εμπλουτισμός σεληνίου μέσω λίπανσης, ευρείας κλίμακας εδαφών σε παγκόσμιο επίπεδο, με κύριο στόχο την χρήση τους ως υπόστρωμα ανάπτυξης φυτικών ειδών και εκμετάλλευση αυτών προς αγροτικό, κτηνοτροφικό ή εμπορικό τελικό προορισμό. Ιδιαίτερη μέριμνα πρέπει να ληφθεί υπόψη, σχετικά με τα όρια μεταξύ επάρκειας και τοξικότητας του στοιχείου, καθώς το εύρος που τα χαρακτηρίζει είναι πολύ μικρό.

Απαραίτητος κρίνεται ο επιστημονικός συσχετισμός καλλιεργειών και εδαφολογικών χαρακτηριστικών, με απώτερο στόχο το υψηλότερο ποσοστό βιοδιαθέσιμης μορφής σεληνίου στα εδάφη και εν συνεχεία την είσοδό του στους φυτικούς ιστούς. Πιθανές προτάσεις φυτικών ειδών προς καλλιέργεια, θα μπορούσαν να αποτελούν είδη από τις οικογένειες Cruciferae, και Fabaceae, με κοινούς εκπροσώπους τους, το κουνουπίδι, το λάχανο, το μπρόκολο, τα λαχανάκια Βρυξελλών, συγκεκριμένα είδη γρασιδιού, τα είδη ψυχανθών, όπως βίκος, τριφύλλι, ρεβίθι, λούπινο, φασόλι και άλλα φυτικά είδη, όπως το κοινό ραδίκι, το σινάπι, καθώς επίσης είδη ζιζανίων κατάλληλα προς ζωοτροφή.

Μέσω της παρούσας διπλωματικής διατριβής, προτείνεται η καλλιέργεια φυταρίων μαρουλιού (*Lactuca sativa*) προς ανθρώπινη βρώση και ο εφοδιασμός ποσοτήτων τριφυλλίου (*Trifolium alexandrinum*) σε οικόσιτα ζώα μονάδων εκμετάλλευσης, βασιζόμενες στα αντίστοιχα όρια τιμών εδαφικής οξύτητας, με απώτερο στόχο το υψηλότερο ποσοστό χορήγησης βιοσυσσωρεύσιμου σεληνίου εντός των φυτικών

ιστών. Απαραίτητη θεωρείται η διασφάλιση υψηλής εδαφικής οξύτητας σε καλλιέργεια μαρουλιού, με τον ενδεχόμενο έλεγχο λοιπών εδαφικών παραμέτρων μεταβολής αυτής, εν αντιθέσει με καλλιέργεια τριφυλλιού η οποία απαιτεί όξινο εδαφικό περιβάλλον.

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

## ΛΙΘΙΝΗ

- ❖ Amouroux David, Liss Peter S. , Tessier Emmanuel , Hamren-Larsson Marie, Donard Olivier F.X., «**Role of oceans as biogenic sources of selenium**», Earth and Planetary Science Letters 189 (2001) 277-283
- ❖ Bailey J.E., Campbell P.V., Lowman B.M., Montali D.A., Morgan J.A., and Wirts J.C., «**Selenium bioaccumulation in selected stream and lake fishes of West Virginia**»
- ❖ Banuelos Gary S., Arroyo Irvin, Pickering Ingrid J., Yang Soo In and Freeman John L., «**Selenium biofortification of broccoli and carrots grown in soil amended with Se-enriched hyperaccumulator Stanleya pinnata**», Food Chemistry 166 (2015) 603–608
- ❖ Banuelos Gary S., Fakra Sirine C., Walse Spencer S., Marcus Matthew A., In Yang Soo, Pickering Ingrid J., Pilon-Smits Elizabeth A.H., and Freeman John L., «**Selenium Accumulation, Distribution, and Speciation in Spineless Prickly Pear Cactus: A Drought- and Salt-Tolerant, Selenium-Enriched Nutraceutical Fruit Crop for Biofortified Foods**», Plant Physiology, January 2011, Vol. 155, pp. 315–327
- ❖ Beck Melinda A., «**Selenium and Vitamin E Status: Impact on Viral Pathogenicity**», The Journal of Nutrition, Symposium: Micronutrient Regulation of Host-Pathogen Interactions, 2014
- ❖ Bitterli C., Bañuelos G.S. and Schulin R., «**Use of transfer factors to characterize uptake of selenium by plants**», Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 206–216
- ❖ Broadley Martin R., White Philip J., Bryson Rosie J., Meacham Mark C., Bowen Helen C., Johnson Sarah E., Hawkesford Malcolm J., McGrath Steve P., Zhao Fang-Jie, Breward Neil, Harriman Miles and Tucker Mark, «**Biofortification of UK food crops with selenium**», Proceedings of the Nutrition Society (2006), 65, 169–181

- ❖ Brown T. A. and Shrift A., «**Selenium: toxicity and tolerance in higher plants**», 1982
- ❖ Cao Z.H., Wang X.C., Yao D.H., Zhang X.L. and Wong M.H., «**Selenium geochemistry of paddy soils in Yangtze River Delta**», Environment International 26 (2001) 335±339
- ❖ Chapman Peter M., Adams William J., Brooks Marjorie L., Delos Charles G., Luoma Samuel N., Maher William A., Ohlendorf Harry M., Presser Theresa S. and Shaw Patrick D., «**Ecological assessment of selenium in the aquatic environment: Summary of a SETAC Pellston Workshop**», Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), 2009
- ❖ Charron Craig S., Kopsell Dean A., Randle William M. and Sams Carl E., «**Sodium selenate fertilisation increases selenium accumulation and decreases glucosinolate concentration in rapid-cycling**», Journal of the Science of Food and Agriculture, 81, 962-966, 2001
- ❖ Cobo-Angel Claudia, Wichtel Jeffrey and Ceballos-Márquez Alejandro, «**Selenium in milk and human health**», Animal Frontiers 2014, Vol. 4, No. 2
- ❖ De Temmerman Ludwig, Waegeneers Nadia, Thiry Céline , Du Laing Gijs, Tack Filip, Ruttens Ann, «**Selenium content of Belgian cultivated soils and its uptake by field crops and vegetables**», Science of the Total Environment 468–469 (2014) 77–82
- ❖ Dhillon K. S. and Dhillon S. K. «**Distribution and Management of seleniferous soils**», Advances in Agronomy, Volume 79, 2003
- ❖ Dhillon K.S. and Dhillon S.K., «**Quality of underground water and its contribution towards selenium enrichment of the soil–plant system for a seleniferous region of northwest India**», Journal of Hydrology 272 (2003) 120–130
- ❖ Dhillon Karaj S. and Dhillon Surjit K., «**Selenium concentrations of common weeds and agricultural crops grown in the seleniferous soils of northwestern India**», Science of the Total Environment 407 (2009) 6150–6156
- ❖ Ducsay L., Ložek O., Varga L., «**The influence of selenium soil application on its content in spring wheat**», Plant and Soil Environment, 55, 2009 (2): 80–84

- ❖ El Ghany Hefnawy Abd and Tortora-Pirez J.L., « **The importance of selenium and the effects of its deficiency in animal health**», Small Ruminant Research 89 pg: 185–192, 2010
- ❖ El Mehdawi A. F. and Pilon-Smits E.A.H., «**Ecological aspects of plant selenium hyperaccumulation**», PLB 535, 2011
- ❖ El Mehdawi Ali F., Quinn Colin F. and Pilon-Smits Elizabeth A.H., «**Selenium Hyperaccumulators Facilitate Selenium-Tolerant Neighbors via Phytoenrichment and Reduced Herbivory**», Current Biology 21, 1440–1449, September 13, 2011
- ❖ El Mehdawi Ali F., Quinn Colin F. and Pilon-Smits Elizabeth A. H., «**Effects of selenium hyperaccumulation on plant–plant interactions: evidence for elemental allelopathy?**», New Phytologist (2011) 191: 120–131
- ❖ Exponent, « **Selenium Technical Memorandum**», July 2010
- ❖ Feng Renwei, Wei Chaoyang and Tu Shuxin, «**The roles of selenium in protecting plants against abiotic stresses**», Environmental and Experimental Botany 87 (2013) 58– 68
- ❖ Filley S. J., PAS, A. Peters, Bouska C., Pirelli G. and Oldfield J., «**Selenium Fertilization of Pastures for Improved Forage Selenium Content**», The Professional Animal Scientist 23 (2007):144–147
- ❖ Fordyce Fiona, «**The Natural Environment - Selenium Deficiency and Toxicity – Process Related Diseases**», Contribution to Medical Geology Book
- ❖ Freeman John L., Dawn Lindblom Stormy, Quinn Colin F., Fakra Sirine, Marcus Matthew A. and Pilon-Smits Elizabeth A. H., «**Selenium accumulation protects plants from herbivory by Orthoptera via toxicity and deterrence**», New Phytologist, (2007) 175: 490–500
- ❖ Funwie, Azong Valery « **Effect of soil properties on availability and mobility of Selenium**», Master of Science in Environmental Sanitation, August 24th, 2012
- ❖ Germ Mateja and Stibilj Vekoslava, «**Selenium and plants**», Acta agriculturae Slovenica, 89 - 1, avgust 2007
- ❖ Germ Mateja, Stibilj Vekoslava and Kreft Ivan « **Metabolic Importance of Selenium for Plants**», The European Journal of Plant Science and Biotechnology ©2007 Global Science Books



- ❖ Germ Mateja, Stibilj Vekoslava, Kreft Samo, Gaberščik Alenka, Pajk Franja and Kreft Ivan, «**Selenium concentration in St. John's wort (*Hypericum perforatum* L.) herb after foliar spraying of young plants under different UV-B radiation levels**», Food Chemistry 117 (2009) 204–206
- ❖ Gissel-Nielsen G. and Gupta, U.C., «**Agronomic approaches to increase selenium concentration in livestock feed and food crops**», Encyclopedia of Life Support Systems, Vol.1
- ❖ Gissel-Nielsen Gunnar, «**Influence of pH and Texture of the Soil on Plant Uptake of Added Selenium**», 1971
- ❖ Goldberg Sabine, Martens D.A., Forster H.S. and Herbel M.J., «**Speciation of Selenium(IV) and Selenium(VI) using Coupled Ion Chromatography—Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry**», Soil Science Society of America Journal, Vol.70, 2006
- ❖ Hamilton Steven J. «**Review of selenium toxicity in the aquatic food chain**», Science of the Total Environment 326 (2004) 1–31
- ❖ Hansen Donald, Hathaway Ronald and Oldfield J. E, «**White Muscle and Other Selenium-Responsive Diseases of Livestock**», Beef Cattle Handbook-3410, 2014
- ❖ Hartikainen Helina «**Biogeochemistry of selenium and its impact on food chain quality and human health**», Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 18 (2005) 309–318
- ❖ Hasanuzzaman Mirza, Anwar Hossain M. and Fujita Masayuki «**Selenium in higher plants: Physiological Role, Antioxidant Metabolism and Abiotic Stress Tolerance**», Journal of Plant Sciences 5(4): 354 – 375, 2010
- ❖ Hatfield Dolph L., Tsuji Petra A., Carlson Bradley A., and Gladyshev Vadim N., «**Selenium and selenocysteine: roles in cancer, health, and development**», Trends in Biochemical Sciences, 2014 pg 1-9
- ❖ Hladun Kristen R., Parker David R., Tran Khoa D. and Trumble John T., «**Effects of selenium accumulation on phytotoxicity, herbivory, and pollination ecology in radish (*Raphanus sativus* L.)**», Environmental Pollution 172 (2013) 70-75
- ❖ Hopper Jennifer L. and Parker David R., «**Plant availability of selenite and selenate as influenced by the competing ions phosphate and sulfate**», Plant and Soil **210**: 199–207, 1999

- ❖ Janz David M., «**Selenium**», Homeostasis and Toxicology of Essential Metals: Volume 31A FISH PHYSIOLOGY, 2012
- ❖ Ježek P., Škarpa P., Lošák T., Hlušek J., Jůzl M. and Elzner P., «**Selenium – An Important Antioxidant in Crops Biofortification**», 2012
- ❖ Johnson Christopher C., Fordyce Fiona M. and Rayman Margaret P., «**Symposium on ‘Geographical and geological influences on nutrition’ Factors controlling the distribution of selenium in the environment and their impact on health and nutrition**», Proceedings of the Nutrition Society (2010), 69, 119–132
- ❖ Johnsson Lars, «**Selenium uptake by plants as a function of soil type, organic matter content and pH**», Plant and Soil 133:57-64, 1991
- ❖ Keskinen Riika «**Selenium fertilization: plant uptake and residuals in soil**», Doctoral Dissertation, MTT Agrifood Research Finland, Plant Production Research, FI -31600 Jokioinen, 2012
- ❖ Keskinen Riikka, Turakainen Marja and Hartikainen Helinä, «**Plant availability of soil selenate additions and selenium distribution within wheat and ryegrass**», Plant Soil (2010) 333:301–313
- ❖ Khattab Hemmat, «**Metabolic and Oxidative Responses Associated with Exposure of Eruca sativa (Rocket) Plants to Different Levels of Selenium**», International Journal of Agriculture & Biology, 1101–1106, 2004
- ❖ Kikkert Julie, Hale Beverley and Berkelaar Edward «**Selenium accumulation in durum wheat and spring canola as a function of amending soils with selenite, selenate and or sulphate**», Plant Soil (2013) 372:629–641
- ❖ Kolachi N.F., Kazi T.G., Afridi H.I., Khan S., Wadhwa S.K., Shah A.Q., Shah F., Baig J.A. and Sirajuddin, «**Determination of selenium content in aqueous extract of medicinal plants used as herbal supplement for cancer patients**», Food and Chemical Toxicology 48 (2010) 3327–3332
- ❖ Kopsell Dean A. and Randle William M., «**Selenate concentration affects selenium and sulfur uptake and accumulation by “Granex 33” Onions**», 1997
- ❖ Kumar Santhosh B. and Priyadarsini K.I., «**Selenium nutrition: How important is it?**», Biomedicine & Preventive Nutrition, 2014 pg: 1-9
- ❖ Lv Yaoyao, Yu Tao, Yang Zhongfang, Zhao Wanfu, Zhang Meng and Wang Qian, «**Constraint on selenium bioavailability caused by its geochemical**

- behavior in typical Kaschin–Beck disease areas in Aba, Sichuan Province of China**», *Science of the Total Environment* 493 (2014) 737–749
- ❖ Mantovani Alberto, Frazzoli Chiara, and Cubadda Francesco, «**Organic forms of trace elements as feed additives: Assessment of risks and benefits for farm animals and consumers**», *Pure Appl. Chem.*, Vol. 82, No. 2, pp. 393–407, 2010
  - ❖ Mayland H.F., Gough L.P., and Stewart K.C., «**Selenium Mobility in Soils and its Absorption, Translocation, and Metabolism in Plants**», *Proceedings, Symposium on Selenium, Western U.S.*
  - ❖ Mazej Darja, Osvald Joz̃e and Stibilj Vekoslava, «**Selenium species in leaves of chicory, dandelion, lamb’s lettuce and parsley**», *Food Chemistry* 107 (2008) 75–83
  - ❖ Moghadaszadeh Behzad and Beggs Alan H., «**Selenoproteins and Their Impact on Human Health Through Diverse Physiological Pathways**», *Physiology* 21:307-315, 2006
  - ❖ Nakamaru Yasuo M. and Altansuvd Javkhlantuya, «**Speciation and bioavailability of selenium and antimony in non-flooded and wetland soils: A review**», *Chemosphere* 111 (2014) 366–371
  - ❖ Nakamaru Yasuo, Tagami Keiko and Uchida Shigeo, «**Effect of phosphate addition on the sorption–desorption reaction of selenium in Japanese agricultural soils**», *Chemosphere* 63 (2006) 109–115
  - ❖ Nubé M. and Voortman R.L. «**Simultaneously addressing micronutrient deficiencies in soils, crops, animal and human nutrition: opportunities for higher yields and better health**», *Centre for World Food Studies*, 2006
  - ❖ Ohlendorf Harry, Byron Earl, Covington Sean and Arenal Christine, «**Approach for Conducting Site-specific Assessments of Selenium Bioaccumulation in Aquatic Systems**», *North American Metals Council, Final Guide* 2008
  - ❖ Owusu-Sekyere Anthony, Kontturi Juha, Hajiboland Roghieh, Rahmat Somaieh, Aliasgharzad Naser, Hartikainen Helinä and Seppänen Mervi M., «**Influence of selenium (Se) on carbohydrate metabolism, nodulation and growth in alfalfa (Medicago sativa L.)**», *Plant Soil*, 2013
  - ❖ Pickering Ingrid J., Wright Carrie, Bubner Ben, Ellis Danielle, Persans Michael W., Yu Eileen Y., Graham N. George, Prince Roger C. and Salt David E., «**Chemical Form and Distribution of Selenium and Sulfur in the Selenium**

- Hyperaccumulator Astragalus bisulcatus**», Plant Physiology, March 2003, Vol. 131, pp. 1460–1467
- ❖ Poblaciones Maria J., Rodrigo Sara, Santamaria Oscar, Chen Yi and McGrath Steve P., «**Selenium accumulation and speciation in biofortified chickpea (Cicer arietinum L.) under Mediterranean conditions**», Journal of the Science Food and Agriculture, 2013
  - ❖ Pyrzynska Krystyna, «**Selenium speciation in enriched vegetables**», Food Chemistry 114 (2009) 1183–1191
  - ❖ Qin Hai-bo, Zhu Jian-ming, Liang Liang, Wang Ming-shi and Su Hui, «**The bioavailability of selenium and risk assessment for human selenium poisoning in high-Se areas, China**», Environment International 52, pg: 66–74, 2013
  - ❖ Rahman M.M., Erskine W., Zaman M.S., Thavarajah P., Thavarajah D. and Siddique K.H.M., «**Selenium biofortification in lentil (Lens culinaris Medikus subsp. culinaris): Farmers' field survey and genotype × environment effect**», Food Research International 54 (2013) 1596–1604
  - ❖ Ralston Nicholas V.C., Unrine Jason and Wallschläger Dirk «**Biogeochemistry and Analysis of Selenium and its Species**», 2008
  - ❖ Ramos S.J., Faquin V., Guilherme L.R.G., Castro E.M., Ávila F.W., Carvalho G.S., Bastos C.E.A. and Oliveira C., «**Selenium biofortification and antioxidant activity in lettuce plants fed with selenate and selenite**», Plant Soil Environment, 56, 2010 (12): 584–588
  - ❖ Rayman Margaret P., «**Selenium and human health**», Lancet March 2012 Vol. 379, pg: 1256–68
  - ❖ Rios J.J., Rosales M.A., Blasco B., Cervilla L.M., Romero L. and Ruiz J.M., «**Biofortification of Se and induction of the antioxidant capacity in lettuce plants**», Scientia Horticulturae 116 (2008) 248–255
  - ❖ Robson Sarah and Plant J.W., «**Selenium deficiency in sheep**», NSW Department of Primary Industries 2007
  - ❖ Roca-Perez L., Gil C., Cervera M.L., González A., Ramos-Miras J., Pons V., Bech J. and Boluda R., «**Selenium and heavy metals content in some Mediterranean soils**», Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 110–116
  - ❖ Roseberg Richard J., Smith Jim E. and Hathway Ronald L., «**Using selenium fertilizer to improve forage nutrition**», 2005

- ❖ Rowntree J. E., Hill G. M., Hawkins D. R., Link J. E., Rincker M. J., Bednar G. W. and Kreft R. A., « **Effect of Se on selenoprotein activity and thyroid hormone metabolism in beef and dairy cows and calves**», *J ANIM SCI* 2004, 82: 2995-3005
- ❖ Sager M. and Hoesch J., «**Selenium uptake in cereals grown in lower Austria**», *Journal of Central European Agriculture* Vol 7 (2006) No 1
- ❖ Shaffer Matthew, «**Waste lands - the threat of toxic fertilizer**», 2001
- ❖ Singh Mahendra and Kumar Malhotra Pradeep, «**Selenium availability in berseem (*Trifolium alexandrinum*) as affected by selenium and phosphorus application**», *Plant and Soil* 44, 261-266, 1976
- ❖ Sors T.G., Ellis D.R. and Salt D.E., «**Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants**», *Photosynthesis Research* (2005) 86: 373–389
- ❖ Sors Thomas G., Ellis Danielle R., Nam Na Gun, Lahner Brett, Lee Sangman, Leustek Thomas, Pickering Ingrid J. and Salt David E., «**Analysis of sulfur and selenium assimilation in *Astragalus* plants with varying capacities to accumulate selenium**», *The Plant Journal* (2005) 42, 785–797
- ❖ Srikanth Lavu Rama V., De Schepper Veerle, Steppe Kathy, Majeti Prasad N. V., Tack Filip, and Du Laing Gijs, «**Use of selenium fertilizers for production of Se-enriched Kenaf (*Hibiscus cannabinus*): Effect on Se concentration and plant productivity**», *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 2013, 000, 1–6
- ❖ Strawn Daniel, Doner Harvey, Zavarin Mavrik and McHugo Scott, «**Microscale investigation into the geochemistry of arsenic, selenium, and iron in soil developed in pyritic shale materials**», *Geoderma* 108 (2002) 237– 257
- ❖ Stroud J. L., Broadley M. R., Foot I., Fairweather-Tait S. J., Hart D. J., Hurst R. , Knott P., Mowat H., Norman K., Scott P., Tucker M., White P. J., McGrath S. P. , Zhao F. J., «**Soil factors affecting selenium concentration in wheat grain and the fate and speciation of Se fertilizers applied to soil**», *Plant Soil* (2010) 332:19–30
- ❖ Sun Hong-Jie, Rathinasabapathi Bala, Wu Bing, Luo Jun, Pu Li-Ping and Ma Lena Q., «**Arsenic and selenium toxicity and their interactive effects in humans**», *Environment International* 69 (2014) 148–158

- ❖ Terry N., Zayed A. M., de Souza M. P., and Tarun A. S., «**Selenium in higher plants**», Plant Physiology, 2000
- ❖ Thavarajah Dil, Vandenberg Albert, Graham N. George and Pickering Ingrid J., «**Chemical Form of Selenium in Naturally Selenium-Rich Lentils (*Lens culinaris* L.) from Saskatchewan**», Journal of Agricultural and Food Chemistry 2007, 55, 7337-7341
- ❖ **The advanced soil geochemical atlas of England and Wales**, British Geological Survey, 2012
- ❖ Tolu Julie, Thiry Yves, Bueno Maïté, Jolivet Claudy, Potin-Gautier Martine and Le Hécho Isabelle, «**Distribution and speciation of ambient selenium in contrasted soils, from mineral to organic rich**», Science of the Total Environment 479–480 (2014) 93–101
- ❖ Tolua Julie, Le Hechoa Isabelle, Buena Maite, Thiry Yves, Potin-Gautier Martine, «**Selenium speciation analysis at trace level in soils**», Analytica Chimica Acta 684 (2011) 126–133
- ❖ Valdez Barillas José R., Quinn Colin F., Freeman John L., Lindblom Stormy D., Fakra Sirine C., Marcus Matthew A., Gilligan Todd M., Alford Élan R., Wangeline Ami L., and Pilon-Smits Elizabeth A.H., «**Selenium Distribution and Speciation in the Hyperaccumulator *Astragalus bisulcatus* and Associated Ecological Partners**», Plant Physiol. Vol. 159, 2012
- ❖ Varo Pertti, Alfthan Georg, Ekholm Päivi, Aro Antti and Koivistoinen Pekka, «**Selenium intake and serum selenium in Finland: effects of soil fertilization with selenium**», The American Journal of Clinical Nutrition, 28 July 2013
- ❖ Wena Hanjie and Carignan Jean, «**Reviews on atmospheric selenium: Emissions, speciation and fate**», Atmospheric Environment 41 (2007) 7151–7165
- ❖ White P. J., Bowen H. C., Parmaguru P., Fritz M., Spracklen W. P., Spiby R. E., Meacham M. C., Mead A., Harriman M., Trueman L. J., Smith B. M., Thomas B. and Broadley M.R., «**Interactions between selenium and sulphur nutrition in *Arabidopsis thaliana***», Journal of Experimental Botany, Vol. 55, No. 404, 2004
- ❖ White Philip J. and Broadley Martin R., «**Biofortification of crops with seven mineral elements often lacking in human diets – iron, zinc, copper, calcium, magnesium, selenium and iodine**», New Phytologist, 2008

- ❖ Wilhelm Amanda «**Investigation of the Toxicity and Toxicokinetics of Selenium from the Accumulator Plant *Symphyotrichum spathulatum* (Western Mountain Aster) in Sheep**», Utah State University, 5-1-2010
- ❖ World Health Organization and Food and Agriculture Organization of the United Nations, «**Vitamin and mineral requirements in human nutrition - Second edition**», 2004
- ❖ Yu Tao, Yang Zhongfang, Yaoyao Lv, Hou Qingye, Xia Xueqi, Feng Haiyan, Zhang Meng, Jin Lixin and Kan Zezhong, «**The origin and geochemical cycle of soil selenium in a Se-rich area of China**», Journal of Geochemical Exploration xxx (2013) xxx–xxx
- ❖ Zhang Mu, Tang Shuanhu, Huang Xu, Zhang Fabao, Pang Yuwan, Huang Qiaoyi and Yi Qiong, «**Selenium uptake, dynamic changes in selenium content and its influence on photosynthesis and chlorophyll fluorescence in rice (*Oryza sativa* L.)**», Environmental and Experimental Botany 107 (2014) 39–45
- ❖ Zhu Jianming and Zheng Baoshan, «**Distribution of selenium in a mini-landscape of Yutangba, Enshi, Hubei Province, China**», Applied Geochemistry 16 (2001) 1333–1344
- ❖ Zvalo Viliam and Respondek Alana, «**Vegetable crop production guide for Nova Scotia**», 2008
- ❖ Zyskowski Jared, Navazio John, Morton Frank and Colley Micaela «**Principles and practices of organic lettuce seed production in the Pacific Northwest**», Organic Seed Alliance 2010

## ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- ❖ Ασημακόπουλος Ι., Οιχαλιώτης Κ. και Μπόβης Κ., «Γονιμότητα του εδάφους», 2009
- ❖ Δαλιάνης Κ. «Μηδική και Τριφύλλια», Αθήνα 1983 σελ.416
- ❖ Ολύμπιος Χ.Μ. «Η τεχνική της καλλιέργειας των κηπευτικών στα θερμοκήπια», εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα 2001
- ❖ Παπακώστα-Τασοπούλου Δ. «Ειδική Γεωργία – Σιτηρά και Ψυχανθή», Θεσσαλονίκη 2012 σελ. 423,429,725
- ❖ Πατίκας Δημήτριος, «Συσχέτιση δραστηριότητας υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης πλάσματος με καρδιομεταβολικούς παράγοντες κινδύνου σε παιδιά», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Διατροφής και Διαιτολογίας, 2012
- ❖ Περράκη Άρτεμις, «Το σελήνιο-εφαρμογή της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2009