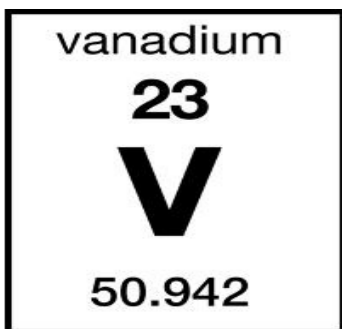


ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ



Τίτλος: ΤΟ ΒΑΝΑΔΙΟ ΣΤΑ ΦΥΤΑ

**Πτυχιακή εργασία του σπουδαστή:
Μήτρου Αλέξανδρου**

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Α. Λιόπα-Τσακαλίδη
..... 2015

Περιεχόμενα

	Αντί Προλόγου	4
	Περίληψη	5
	Κεφάλαιο 1	
1	Έδαφος	6
1.1	Το έδαφος σε σχέση με το οικοσύστημα και το περιβάλλον	7
1.2	Διάβρωση και οξείδωση των εδαφών	9
1.3	Τα συστατικά του εδάφους	11
1.3.1	Τα στερεά συστατικά του εδάφους	12
1.3.2	Η υγρή φάση του εδάφους	13
1.3.3	Οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης στερεής και υγρής φάσης του εδάφους	14
	Κεφάλαιο 2	
2	Η σημασία του εδάφους στην ανάπτυξη των φυτών	16
2.1	Τα θρεπτικά στοιχεία για την ανάπτυξη των φυτών	16
2.1.1	Μακροστοιχεία	18
2.1.2	Μικροστοιχεία	21
	Κεφάλαιο 3	
3.1.1	Ωφέλιμα στοιχεία	27
3.1.2	Βαρέα μέταλλα	27
3.1.3	Βαρέα μέταλλα και έδαφος	27
3.1.4	Επίδραση βαρέων μετάλλων στο έδαφος και στην ανάπτυξη φυτών	28
3.1.5	Ριζόσφαιρα	
3.1.6	Φυτά ως υπερσυσσωρευτές βαρέων μετάλλων	29
	Κεφάλαιο 4	
4.1	Βανάδιο	35

4.1.1	Εισαγωγή στο βανάδιο	37
4.1.2	Ιστορικά στοιχεία	41
4.1.3	Προέλευση	41
4.1.4	Παρασκευές	42
4.1.5	Ιδιότητες	42
4.1.6	Χρήσεις	43
4.1.7	Άνθρωπος	45
4.1.8	Τοξικότητα βαναδίου	45
4.1.9	Ανεπιθύμητες ενέργειες / αντενδείξεις	47
4.2.	Έδαφος	49
4.2.1	Έδαφος-φυτό	50
4.2.2	Έδαφος -ζώα	52
4.2.3	Φυτά- έδαφος	53
4.2.4	Η φυσιολογία του βαναδίου στο φυτό	61
4.3	Συμπεράσματα	62
	Βιβλιογραφία	63

Αντί Προλόγου

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, που όλα αυτά τα χρόνια με στήριξε και με βοήθησε, παρέχοντάς μου τη δυνατότητα να αφοσιωθώ στις σπουδές μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την επίκουρο καθηγήτρια Δρ. Α. Λιόπα-Τσακαλίδη για τη βοήθειά της στο σχεδιασμό και επιμέλεια της εργασίας αυτής.

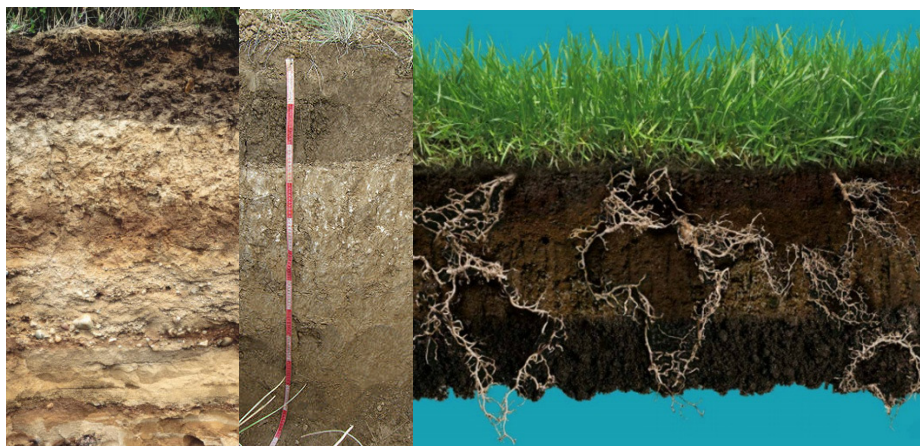
Περίληψη

Το έδαφος είναι ένας από τους βασικότερους παράγοντες, από τον οποίο εξαρτάται όλο το οικοσύστημα. Στην παρούσα εργασία αναλύεται στο πρώτο κεφάλαιο η έννοια του εδάφους, η μορφολογία του, τα συστατικά του, οι παράγοντες που επηρεάζουν την μορφολογία και την σύστασή του και γενικά την ιδιοσύστασή του. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύεται η σημασία του εδάφους στην ανάπτυξη των φυτών και τα θρεπτικά στοιχεία και μελετάται η σημασία που έχουν τα συστατικά του εδάφους για την ανάπτυξη των φυτών. Στο τρίτο κεφάλαιο μελετώνται ωφέλιμα στοιχεία, τα βαρέα μέταλλα και έδαφος, η επίδραση βαρέων μετάλλων στο έδαφος και στην ανάπτυξη των φυτών, η ριζόσφαιρα και τα φυτά ως υπερσυσσωρευτές βαρέων μετάλλων. Στο τέταρτο κεφάλαιο αναφέρεται το βανάδιο και ειδικά αναφέρονται στοιχεία για την προέλευση, τις παρασκευές, τις ιδιότητες, τις βιομηχανικές χρήσεις, την τοξικότητα του βαναδίου, τις ανεπιθύμητες ενέργειες/αντενδείξεις, το έδαφος, τις σχέσεις έδαφος-φυτό και φυτά-έδαφος και ζώα - έδαφος. Το βανάδιο αποτελεί μικροστοιχείο στη λιθόσφαιρα της γης και προέρχεται είτε από μητρική υλη ή από ανθρωπογενής πηγές, όπως η καύση άνθρακα και η απελευθέρωση απόβλητων από χυτήρια και μεταλλουργία. Το βανάδιο τύπου V^{5+} θεωρείται ότι είναι πιθανώς ένας επικίνδυνος ρύπος. Η ανεπάρκεια του βαναδίου είναι υπεύθυνη για αρκετές φυσιολογικές δυσλειτουργίες οι οποίες περιλαμβάνουν τον θυρεοειδή, το διαβήτη και τον μεταβολισμό των λιπιδίων. Η ανάπτυξη δυο ειδών φυκιών αυξήθηκε από 5 έως 6 φορές με την παρουσία του βαναδίου, το βανάδιο μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των κυττάρων στις ρίζες των κρεμμυδιών, δεν απορροφάται ενεργά από τις κομμένες ρίζες του κριθαριού, μειώνει τα μέρη του φυτού *Cuphea hyssopifolia*. Μερικά φυτά μπορούν να συσσωρεύσουν αξιοσημείωτες ποσότητες βαναδίου.

Κεφάλαιο 1

1 Έδαφος

Το έδαφος είναι το ανώτερο τμήμα του φλοιού της γης που φέρει βλάστηση με μηδενική ή ασθενή συγκόλληση μεταξύ των κόκκων (οι κόκκοι διαχωρίζονται με ήπια ανάδευση του υλικού στο νερό). Είναι ένα πολύ οργανωμένο σύστημα φυσικών, χημικών, και βιολογικών διεργασιών και έτσι διαμορφώνεται μια κατάσταση που είναι διαφορετική για κάθε τύπο του. Το έδαφος απαρτίζεται από οργανικά στοιχεία καθώς επίσης και από αποσαθρωμένα πετρώματα και ορυκτά. Τα συστατικά ενός εδάφους είναι τα στερεά συστατικά (χαλίκια, άμμος, άργιλος, ιλύς), τα οργανικά συστατικά, το νερό και ο αέρας. Αν από ένα τέτοιο σύστημα απουσιάζει ένα από τα συστατικά αυτά τότε δε γίνεται λόγος για έδαφος αλλά για μία άλλη κατάσταση που συνήθως ονομάζεται θρεπτικό υπόστρωμα. Σε ένα τυπικό έδαφος οι αναλογίες αυτών των στοιχείων είναι 45% περίπου στερεά υλικά, 5% οργανικά υλικά, 20-30% νερό και 20-30% αέρας.



Μερικοί από τους ορισμούς για το έδαφος είναι οι εξής:

- Έδαφος είναι το ανώτερο, αποσαθρωμένο στρώμα του στερεού φλοιού της Γης (Ramann 1911).
- Έδαφος είναι το ψαθυρό υλικό από το οποίο τα φυτά αντλούν θρεπτικά στοιχεία και βρίσκουν κατάλληλες συνθήκες για την ανάπτυξη τους (Hilgard 1914).
- Έδαφος είναι ένα ανοιχτό φυσικό σύστημα (Jenny 1941). Φυσικό σε αντιδιαστολή με τα λογικά συστήματα και ανοιχτό αφού διάφορα συστατικά

αφαιρούνται από αυτό ή προσθέτονται σε αυτό. Το έδαφος επομένως ως ανοιχτό σύστημα δέχεται τις επιδράσεις του περιβάλλοντος, στο οποίο και ασκεί επιδράσεις.

1.1 Το έδαφος σε σχέση με το οικοσύστημα και το περιβάλλον

Το έδαφος αποτελεί τη διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στην ατμόσφαιρα και τη λιθόσφαιρα και επίσης διαχωρίζει τη λιθόσφαιρα από τις υδάτινες μάζες, όπως τις λίμνες, τα ποτάμια, τις θάλασσες και τους ωκεανούς (υδρόσφαιρα). Στο γεωλογικό παρελθόν της γης, τα εδάφη άρχισαν να σχηματίζονται όταν οι πρώτοι φυτικοί οργανισμοί άρχισαν να αναπτύσσονται στα πετρώματα της ξηράς. Τα πετρώματα αυτά εφοδίαζαν τα φυτά με νερό και ανόργανα συστατικά. Οι νεκροί φυτικοί ιστοί εμπλούτιζαν τα επιφανειακά στρώματα των πετρωμάτων με οργανική ύλη από την οποία με την επίδραση οργανισμών όπως τα βακτήρια και οι μύκητες διαμορφώθηκε ο εδαφικός χούμος δηλ. η οργανική ύλη που κατά την αποσύνθεση μετατρέπεται στα απαραίτητα για τη θρέψη των φυτών ανόργανα συστατικά. Η διαδικασία αυτή της ανταλλαγής ύλης και ενέργειας μεταξύ των πετρωμάτων και των φυτών αποτέλεσε την αρχή του σχηματισμού του πολύπλοκου φυσικού - βιολογικού συστήματος του εδάφους.



Το έδαφος αποτελεί το μέσο στήριξης και θρέψης των φυτών, συνιστά τη βάση της αγροτικής και δασικής παραγωγής, το φυσικό φίλτρο και το προστατευτικό στρώμα των αποθεμάτων του υπόγειου νερού καθώς επίσης και το ζωτικό χώρο ενός απίστευτα μεγάλου αριθμού οργανισμών οι οποίοι συμμετέχουν στη διαδικασία της ανακύκλωσης των τροφικών στοιχείων στη γη. Το έδαφος δεν αποτελεί ανανεώσιμο φυσικό πόρο αφού για το σχηματισμό του απαιτούνται εκατοντάδες ή και χιλιάδες χρόνια. Ανθρώπινες παρεμβάσεις όπως οι εκχερσώσεις της γης, οι εντατικές

καλλιέργειες, η υπεράντληση των υπόγειων νερών, κ.ά. δημιουργούν σοβαρές διαταραχές στα εδάφη. Οι διαταραχές αυτές συνήθως εμφανίζονται με τη μορφή των περιβαλλοντικών προβλημάτων της διάβρωσης, της ερημοποίησης, της αλάτωσης και της ρύπανσης και έχουν ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση ή και την οριστική απώλεια των εδαφών.

Η προστασία του εδάφους από τα περιβαλλοντικά προβλήματα είναι δυνατή με την υιοθέτηση κατάλληλων τεχνικών και κυρίως με τη θέσπιση και την εφαρμογή πολιτικής χρήσεως γης που βασίζεται στη διατήρηση της αειφορίας των εδαφικών πόρων (περιβαλλοντική διαχείριση των εδαφών).



Η μακροχρόνια αλλοίωση των επιφανειακών στρωμάτων του φλοιού της Γης παράγει ένα θρυμματισμένο ορυκτό υλικό. Η περαιτέρω επίδραση περιβαλλοντικών και άλλων παραγόντων ενεργούν σε μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο και παράγουν ένα προϊόν - το έδαφος - που διαφέρει από το ορυκτό υλικό από το οποίο προήλθε σε πολλές φυσικές, χημικές, βιολογικές και μορφολογικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά. Το έδαφος αντιμετωπίζεται συχνά ως αδρανές υλικό και κυρίως ως μέσο στήριξης των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Το έδαφος όμως είναι κάτι πολύ πιο σημαντικό: είναι ένα δυναμικό, ζωντανό σύστημα που περιλαμβάνει ένα δίκτυο από ανόργανα και οργανικά συστατικά και περιέχει ένα πλήθος κενών χώρων και πόρων μέσα στους οποίους περιέχονται και κυκλοφορούν υγρά και αέρια. Επιπρόσθετα, τα εδάφη περιέχουν έμβιους πληθυσμούς που ξεκινούν από βακτήρια μέχρι μύκητες, γαιοσκώληκες και μικρά τρωκτικά. Οι χημικές, φυσικές και βιολογικές ιδιότητες των εδαφών ποικίλλουν τόσο σε έκταση όσο και σε βάθος σε ποικιλία κλιμάκων. Η δημιουργία εδάφους είναι αποτέλεσμα επίδρασης του ανάγλυφου, του κλίματος, της βλάστησης, των μικροοργανισμών του εδάφους και του χρόνου στα πετρώματα και στα μητρικά υλικά. Έτσι η διαφοροποίηση ενός από τους προηγούμενους παράγοντες μπορεί να μεταβάλει την πορεία σχηματισμού του εδάφους. Η δημιουργία εδάφους

είναι διαδικασία που διαρκεί επί μεγάλο χρονικό διάστημα. Για τη δημιουργία π.χ. 30 cm εδάφους απαιτούνται περίπου 1.000 έως 10.000 χρόνια.

1.2 Διάβρωση και οξείδωση των εδαφών

Το έδαφος προήλθε από την αποσάθρωση (διάβρωση) των πετρωμάτων της γήινης επιφάνειας. Η αποσάθρωση αυτή οφείλεται σε πολλές αιτίες. Μία από τις αιτίες είναι και τα φυτά. Το έδαφος, όταν δεν καλλιεργείται, πλουτίζεται ακατάπαυστα: Τα αυτοφυή φυτά (χόρτα, θάμνοι, δέντρα) με τις ρίζες τους το αποσαθρώνουν κάθε μέρα και το πλουτίζουν με τροφές που παίρνουν απ' τον αέρα (άζωτο κλπ.) και με τα φύλλα τους και τους κορμούς τους, που, όταν σαπίζουν, μεταβάλλονται σε τροφές για τα νέα φυτά.

Όμως και το νερό και οι ακτίνες του ήλιου και ο αέρας, με την οξείδωση που προκαλούν στα συστατικά του εδάφους, τα διασπούν και τα διαλύουν μεταβάλλοντάς τα σε θρεπτικές για τα φυτά ουσίες.

Όλες οι παραπάνω αλλοιώσεις, που γίνονται στο έδαφος, το κάνουν να διαφέρει από το υπέδαφος και σε συνεκτικότητα και σε απόχρωση. Λίγες βέβαια οργανικές ουσίες κατεβαίνουν με τα νερά ως το υπέδαφος, οι οποίες οργανικές ουσίες με το γύρισμα του εδάφους που προκαλεί το όργωμα ξανανεβαίνουν στην επιφάνεια και πρέπει να σπέρνεται ύστερα από 5 ή 6 μήνες, για να γίνεται στο διάστημα αυτό η εδαφική αποσάθρωση (διάβρωση).

Το **έδαφος** (soil) είναι μια λεπτή φλούδα γης σε σχέση με το συνολικό μέγεθος του πλανήτη. Και όμως έλκει το ενδιαφέρον του ανθρώπου και σε επιστημονικό επίπεδο, αλλά και σε επίπεδο παραγωγής. Το έδαφος λοιπόν από τη μία αποτελεί έναν βασικό πλουτοπαραγωγικό παράγοντα για τον άνθρωπο (γεωργία, κτηνοτροφία κτλ), ενώ από την άλλη έχει ρόλο 'κλειδί' στις επιστήμες που ασχολούνται με το περιβάλλον. Και αυτό γιατί όλες οι διεργασίες της φύσης έχουν άμεση συσχέτιση με το έδαφος, αλλά και όλοι οι γεωχημικοί κύκλοι θρεπτικών και τοξικών στοιχείων ρυθμίζονται και εξαρτώνται από το έδαφος.

Το έδαφος δημιουργείται από την **αποσάθρωση** (weathering) των πετρωμάτων. Η αποσάθρωση είναι μια διαδοχή φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Πρώτα δρουν οι φυσικές διεργασίες, οι οποίες συντελούν στην κατάτμηση του πετρώματος. Αυτό οδηγεί στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας του πετρώματος. Μετά δρουν οι χημικοί παράγοντες, όπως υδρόλυση, διαλυτοποίηση κτλ., οι οποίοι

αλλοιώνουν τα πρωτογενή ορυκτά και οδηγούν στη δημιουργία των ορυκτών του εδάφους ή καλύτερα των **ορυκτών της αργίλου** (clay minerals). Οι βιολογικοί παράγοντες είναι βοηθητικοί και στα δύο αυτά στάδια. Για παράδειγμα οι ρίζες των φυτών διεισδύουν στο βράχο και συντελούν στην κατάτμησή του, και τα μικρόβια του εδάφους εκκρίνουν οξέα που αλλοιώνουν τα χημικά χαρακτηριστικά των πρωτογενών ορυκτών και επιταχύνουν τη δημιουργία των ορυκτών της αργίλου.



Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον επιστήμονα του περιβάλλοντος παίρνει η ιστορία που διαδραματίζεται στο έδαφος, όταν δημιουργηθούν οι κατάλληλες συνθήκες για την εγκατάσταση ανωτέρων φυτών πάνω σε αυτό. Τότε θα έχουμε και τη δημιουργία χερσαίων οικοσυστημάτων. Οι συνθήκες που χαρακτηρίζονται κατάλληλες είναι:

- ***Η συγκράτηση νερού από το έδαφος***
- ***Ο καλός αερισμός του εδάφους***
- ***Η παρουσία θρεπτικών συστατικών στο έδαφος***

Οι χημικοί και φυσικοί μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα στο εδαφικό περιβάλλον είναι πολύπλοκοι και όχι ανεξάρτητοι μεταξύ τους. Τα στοιχεία που είναι παρόντα στο έδαφος, είτε διαλυμένα στο εδαφικό διάλυμα είτε στη στερεή φάση, βρίσκονται σε μία διαρκή κίνηση, σε μία δυναμική ανταλλαγή. Η ταχύτητα των μεταβολών αυτών, όπως και η κατεύθυνση που έχει η χημική ισορροπία στα εδαφικά περιβάλλοντα είναι αντικείμενο μελέτης της εδαφολογίας. Αυτή η δυναμική αφορά:

- ***Τα ιόντα (μπορεί να είναι προσροφημένα στην εδαφική επιφάνεια, διαλυμένα στο εδαφικό διάλυμα κτλ.)***
- ***Το νερό (συμμετέχει στον κύκλο του νερού στη φύση)***
- ***Τα οργανικά υλικά (αποσυντίθενται από τη νεκρή ύλη, αλλά και ανασυντίθενται)***

- Τα ανόργανα υλικά (δημιουργία δευτερογενών ορυκτών της αργίλου κτλ.)

Μέση πυκνότητα πετρωμάτων ανάλογα με το βάθος όπου βρίσκονται.

Βάθος	Κυρίαρχα ορυκτά	Μέση πυκνότητα, g cm ⁻³
Πυρήνας	Ni- Fe	6- 12
Μανδύας	Si- Mg	2.8- 4
Εξωτερική Κρούστα	Si- Al	2.65

Αυτή, λοιπόν, η λεπτή φλούδα γης έχει πυκνότητα υλικών περίπου 2.65 g cm⁻³. Όσο προχωρούμε προς το εσωτερικό της γης φαίνεται ότι η πυκνότητα αυξάνεται, και λόγω της αύξησης της πίεσης λόγω της βαρύτητας, αλλά και λόγω του ότι τα υλικά που βρίσκουμε στο βάθος είναι από τη φύση τους βαρύτερα.

1.3 Τα συστατικά του εδάφους

Ένα καλά διαμορφωμένο έδαφος έχει στη μάζα του και τις τρεις φάσεις της ύλης, δηλαδή στερεή, υγρή και αέρια. Η στερεή φάση αποτελείται κυρίως από ανόργανα συστατικά που είναι προϊόντα της αποσάθρωσης, αλλά και από οργανικά. Τα οργανικά προέρχονται από την καλή αποσύνθεση της νεκρής ύλης των φυτικών και ζωικών ιστών που διαβιούν στο έδαφος. Τα οργανικά από εδώ και στο εξής θα ονομάζονται πιο σωστά **οργανική ουσία του εδάφους** (soil organic matter).



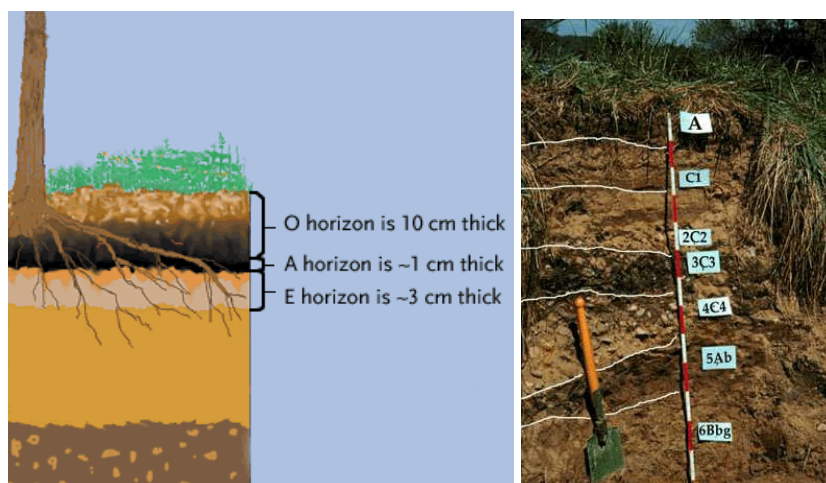
Η υγρή φάση του εδάφους αναφέρεται στο εδαφικό διάλυμα, από όπου τρέφονται τα ανώτερα φυτά, και η αέρια φάση στο διαχυμένο αέρα του εδάφους που συντελεί στην ανάπτυξη κατάλληλων συνθηκών για την επιβίωση των φυτικών και ζωικών οργανισμών του εδάφους.

Το έδαφος είναι πορώδες υλικό και μάλιστα έχει ένα δαιδαλώδες δίκτυο πόρων. Το εδαφικό διάλυμα και ο εδαφικός αέρας καταλαμβάνουν τον ελεύθερο χώρο των πόρων αυτών.

Σε ένα μέσο έδαφος η στερεή φάση θα είναι το 50%, και το υπόλοιπο 50% θα έχουν οι πόροι, δηλαδή θα μοιράζεται σε εδαφικό διάλυμα και αέρα. Τα ελληνικά εδάφη είναι γενικά φτωχά σε οργανική ουσία, καθώς σπάνια αυτή υπερβαίνει το 2%. Έτσι από το 50% της στερεής φάσης το 48% είναι ανόργανα υλικά και το 2% οργανική ουσία.

1.3.1 Τα στερεά συστατικά του εδάφους

Το έδαφος είναι μια τρισδιάστατη ολότητα. Καθώς προχωράει η αποσάθρωση των μητρικών υλικών, το έδαφος αποκτάει μια διαστρωμάτωση, όπου τα υπερκείμενα στρώματα είναι καλύτερα αποσαθρωμένα και υποκείμενα λιγότερο, και αποκτά διακριτούς ορίζοντες (horizons).



Σε μια **εδαφική κατατομή** (soil profile) μπορούμε να διακρίνουμε τον A ορίζοντα, όπου η οργανική ουσία είναι πλουσιότερη και από όπου κυρίως τρέφονται τα φυτά (αυτός ο ορίζοντας ενδιαφέρει περισσότερο και τους περιβαλλοντολόγους, για αυτό και οι δειγματοληψίες εδάφους γίνονται σε αυτήν την επιφανειακή στρώση). Ο B ορίζοντας είναι εκείνος που δέχεται τα εκπλύματα του A, και είναι κυρίως ανόργανος, ενώ ο C είναι ο λιγότερο αποσαθρωμένος. Οι εδαφολογικές ολότητες με όμοια κατατομή και παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες λέγονται **πέδον** (pedon).

Μέση χημική σύσταση κατά βάρος του φλοιού της γης (λάβετε υπόψη ότι είναι 95% πυριγενή, 4% σχιστόλιθοι, 0.75% ψαμμίτες και 0.25% ασβεστόλιθοι).

Στοιχείο	Ποσοστιαία αναλογία κατά βάρος, %
O	46.5
Si	27.6
Al	8.1
Fe	5.1
Ca	3.6
Mg	2.1
Na	2.8
K	2.6
Άλλα*	1.4

1.3.2 Η υγρή φάση του εδάφους

Το νερό δρα με δύο τρόπους:

- Ως χημικός διαλύτης
- Ως μέσο μεταφοράς των αποσαθρωμένων στοιχείων

Αλλά και στη θρέψη των φυτών, δηλαδή σε ένα σύνολο φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του εδάφους που έχει σημαντικό ρόλο. Όσον αφορά το τελευταίο, το υγρό στοιχείο του εδάφους είναι μεγάλης σημασίας από πολλές πλευρές. Είπαμε ήδη ότι τα φυτά τρέφονται από το **εδαφικό διάλυμα** (soil solution). Με το ρεύμα της διαπνοής των φυτών οι ρίζες απορροφούν νερό από το έδαφος, και μαζί με αυτό ότι είναι διαλυμένο μέσα σε αυτό, είτε 'τυχαίνει' να είναι θρεπτικό για τα φυτά, είτε όχι. Προαναφέραμε όμως ότι είναι εξαιρετικά ευμετάβλητος παράγων, και άρα δύσκολα υποκείμενος στην επιστημονική μελέτη. Είναι, λοιπόν, δύσκολο να καθορίσουμε τις ανάγκες των φυτών σε θρεπτικά στοιχεία, γιατί στηριζόμαστε σε έναν παράγοντα που είναι σήμερα έτσι και αύριο μπορεί να είναι αλλιώς. Είναι επίσης άξιο προσοχής ότι το εδαφικό νερό αποτελεί μόνο το 0.01% του νερού του πλανήτη. Από αυτό το ιδιαίτερα μικρό ποσοστό εξαρτάται η φυτική παραγωγή, και τελικά η επιβίωσή μας. Τα ζητήματα, λοιπόν, που άπτονται των χημικών ιδιοτήτων του εδαφικού διαλύματος είναι εξαιρετικά κρίσιμα. Είναι όμως και κάτι άλλο που κάνει τα

πράγματα δυσκολότερα στη μελέτη μας. Το εδαφικό διάλυμα δεν είναι ανεξάρτητο της στερεής φάσης του εδάφους, αλλά βρίσκεται σε συνεχή ισορροπία με αυτήν. Τα διαλυμένα στοιχεία του εδαφικού διαλύματος αλληλεπιδρούν με 3 μηχανισμούς με τις εδαφικές επιφάνειες.

1.3.3 Οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης στερεής και υγρής φάσης του εδάφους

Η παροχή θρεπτικών στοιχείων στο ριζικό σύστημα των φυτών επηρεάζεται από τη στερεά, την υγρή και την αέρια φάση του εδάφους. Η υγρή φάση του εδάφους αποτελείται από το εδαφικό διάλυμα, το οποίο αποτελεί ένα αραιό διάλυμα θρεπτικών στοιχείων κατιόντων και ανιόντων, η σύνθεση και η συγκέντρωση του οποίου μεταβάλλεται καθώς εξαρτάται, μεταξύ άλλων, από την ποσότητα του νερού που υπάρχει στο έδαφος. Ο όγκος του εδάφους της εδαφικής περιοχής πλησίον του ριζικού συστήματος, από το εδαφικό διάλυμα της οποίας πραγματοποιείται η απορρόφηση των θρεπτικών στοιχείων, ονομάζεται όγκος ή ζώνη απορρόφησης.

Μηχανισμός	Πώς λειτουργεί	Χημική συγγένεια μεταξύ του κυρίαρχου στοιχείου στο ορυκτό και του στοιχείου του εδαφικού διαλύματος
Έγκληση	Το στοιχείο μπαίνει στη δομή του στερεού και εγκλωβίζεται	Ελάχιστη
Προσρόφηση	Το στοιχείο προσκολλάται αντιστρεπτά στην επιφάνεια του στερεού	Μικρή
Σχηματισμός στερεού διαλύματος	Το στοιχείο αντικαθιστά το κυρίαρχο στοιχείο του ορυκτού, δηλαδή γίνεται ισόμορφη αντικατάσταση	Μεγάλη

Τα στοιχεία C, O και H είναι τα μόνα, για των οποίων την απόκτηση το φυτό δεν εξαρτάται από το εδαφικό διάλυμα. Εκτός από τον άνθρακα (C), το υδρογόνο (H) και το οξυγόνο (O), απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία θεωρούνται: το άζωτο (N), ο

φωσφόρος (P), το κάλιο (K), το ασβέστιο (Ca), το μαγνήσιο (Mg), το θείο (S), ο σίδηρος (Fe), το μαγγάνιο (Mn), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), το μολυβδαίνιο (Mo), το βόριο (B) και το χλώριο (Cl). Τα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία, ανάλογα με τις σχετικές ποσότητες που απαιτούνται στα φυτά, χωρίζονται σε δύο ομάδες: α) τα **μακροστοιχεία** (macronutrients) και **ιχνοστοιχεία** (micronutrients ή trace nutrients). Τα ιχνοστοιχεία είναι εκείνα, των οποίων η συγκέντρωση στο εδαφικό διάλυμα είναι μικρότερη από 1 mmol m^{-3} . Τα στοιχεία αυτά είναι:

- **Μακροστοιχεία- C, O, H, N, P, K, S, Ca, Mg και Fe**
- **Ιχνοστοιχεία- Mn, Cu, Mo, Zn, Cl και B**

Ορισμένα άλλα ανόργανα στοιχεία θεωρούνται χρήσιμα ή και απαραίτητα σε ιδιαίτερες ομάδες ανώτερων ή κατώτερων φυτών όπως το νάτριο (Na), το κοβάλτιο (Co), το βανάδιο (V), το πυρίτιο (Si), το σελήνιο (Se), το γάλλιο (Ga), το αργίλιο (Al), το ιώδιο (J) και το τιτάνιο (Ti). Τα θρεπτικά αυτά στοιχεία επειδή θεωρούνται απαραίτητα σε ορισμένα μόνο φυτικά είδη ή επειδή η παρουσία τους είναι ευνοϊκή αλλά όχι καθοριστική για την ανάπτυξη ορισμένων φυτικών ειδών, δεν περιλαμβάνονται στον κατάλογο των απαραίτητων θρεπτικών στοιχείων. Τα στοιχεία αυτά αποτελούν την ομάδα των χρήσιμων ή ευεργετικών θρεπτικών στοιχείων.

Τέλος, τα θρεπτικά στοιχεία ταξινομούνται, ανάλογα με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, σε μεταλλικά θρεπτικά στοιχεία, όπως είναι το κάλιο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το μολυβδαίνιο και το νικέλιο και σε μη μεταλλικά ιόντα, όπως είναι το άζωτο, το θείο, ο φωσφόρος, το βόριο και το χλώριο.

Κεφάλαιο 2

2 Η σημασία του εδάφους στην ανάπτυξη των φυτών

2.1 Τα θρεπτικά στοιχεία για την ανάπτυξη των φυτών

Τα φυτά είτε μεγαλώνουν στο χωράφι είτε μεγαλώνουν σε γλάστρες, χρησιμοποιούν ανόργανα ορυκτά για τη διατροφή τους. Για τη δημιουργία των ανόργανων ορυκτών στο χώμα συμβάλουν σύνθετες διαδικασίες που περιλαμβάνουν τη φυσική φθορά των πετρωμάτων, την αποσύνθεση οργανικής ύλης, ζώα και οργανισμούς και μικροβιακή δραστηριότητα. Οι ρίζες απορροφούν τα θρεπτικά ανόργανα συστατικά ως ιόντα διαλυμένα στο νερό. Πολλοί είναι οι παράμετροι που επηρεάζουν την απορρόφηση των θρεπτικών συστατικών από τα φυτά. Τα ιόντα μπορεί να είναι άμεσα διαθέσιμα στις ρίζες των φυτών, ή μπορεί να είναι προσδεμένα σε άλλα στοιχεία, ή στο ίδιο το έδαφος. Έδαφος με υψηλό pH (αλκαλικό) ή με χαμηλό pH (όξινο) έχει ως αποτέλεσμα τα ανόργανα ορυκτά θρεπτικά συστατικά να μην είναι διαθέσιμα στα φυτά.

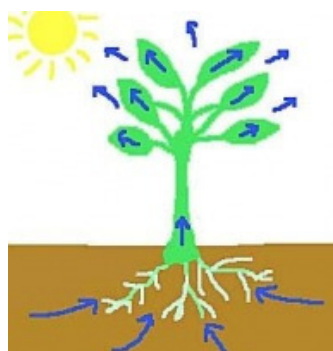


	Τιμές pH	Παραδείγματα
ΟΞΙΝΟ	pH=0	Οξύ μπαταρίας
	pH=1	Θειικό οξύ
	pH=2	Χυμός λεμονιού, Ξύδι
	pH=3	Χυμός πορτοκαλιού, σόδα
	pH=4	Όξινη βροχή (4,2 - 4,4) Όξινη λίμνη (4,5)
	pH=5	Μπανάνες (5,0 - 5,3) Βροχή-καύσση (5,6) Υγιής λίμνη (6,3) Γάλα (6,5 - 6,8)
ΟΥΔΕΤΕΡΟ	pH=6	
	pH=7	Καθαρό νερό
	pH=8	Θαλασσινό νερό, σιγά
	pH=9	Μαγειρική σόδα
	pH=10	Γάλα μαγνησίας
	pH=11	Αμμωνία
	pH=12	Σαπουνιωτό νερό
	pH=13	Χλωρίνη
ΑΛΚΑΛΙΚΟ	pH=14	Υγρό ξηρό καθαριστικό

Τα ανώτερα φυτά ως αυτότροφοι οργανισμοί είναι ικανά να εξασφαλίζουν την απαραίτητη ενέργεια μέσω της φωτοσύνθεσης και ταυτόχρονα να απορροφούν δομικά μόρια από το εδαφικό περιβάλλον, κυρίως νερό και ανόργανα άλατα. Μέσω των παραπάνω διεργασιών συνθέτουν όλα τα οργανικά συστατικά των κυττάρων τους.

Τα ανόργανα θρεπτικά στοιχεία έχουν ιδιαίτερη σημασία για την κανονική ανάπτυξη των φυτικών οργανισμών καθώς δεν καθορίζουν μόνο τις τελικές αποδόσεις των καλλιεργούμενων φυτών, αλλά, επιπλέον, σοβαρές ελλείψεις σε ένα ή περισσότερα από αυτά μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς την επιβίωσή τους

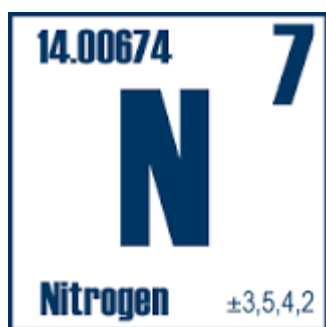
Η ανάπτυξη των φυτών εξαρτάται από τις εισροές θρεπτικών στοιχείων τόσο του εδάφους όσο και της ατμόσφαιρας. Τα θρεπτικά στοιχεία προσλαμβάνονται από τα φυτά είτε από την ατμόσφαιρα με τη φωτοσύνθεση δια μέσου των φύλλων, είτε από το νερό του εδάφους δια μέσου των ριζών, είτε από το εδαφικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων.



Τα θρεπτικά στοιχεία των φυτών μπορεί να διαχωριστούν σε μακροστοιχεία ή μακροθρεπτικά και σε ιχνοστοιχεία ή μικροθρεπτικά. Παρατηρήθηκε ότι τα μακροθρεπτικά προσλαμβάνονται από τα φυτά σε μεγαλύτερες ποσότητες απ' ό,τι προσλαμβάνονται τα μικροθρεπτικά. Τα στοιχεία Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, B, και Cl ανήκουν στην ομάδα των μικροθρεπτικών, εξαιτίας της παρουσίας τους στο σύστημα εδάφους - φυτού, σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Το γεγονός, ότι τα μικροθρεπτικά περιέχονται στα φυτά σε πολύ μικρές ποσότητες, δεν σημαίνει ότι αυτά είναι λιγότερο απαραίτητα από τα άλλα θρεπτικά στοιχεία. Αυτά, έχουν κυρίως καταλυτικό ρόλο, δηλαδή αποτελούν απαραίτητα συστατικά διάφορων ενζύμων που από την παρουσία τους εξαρτάται ο κανονικός μεταβολισμός των κυττάρων και συνεπώς η κανονική ανάπτυξη των φυτών. Επτά ακόμη χημικά στοιχεία (ευεργετικά στοιχεία) έχουν αποδειχθεί αναγκαία σε ορισμένα είδη φυτών. Πρόκειται για τα: Αλουμίνιο (Al), Κοβάλτιο (Co), Νάτριο (Na), Νικέλιο (Ni), Πυρίτιο (Si), Βανάδιο (V) και Φθόριο (F). Τα θρεπτικά αυτά στοιχεία επειδή θεωρούνται απαραίτητα σε ορισμένα μόνο φυτικά είδη ή επειδή η παρουσία τους είναι ευνοϊκή αλλά όχι καθοριστική για την ανάπτυξη ορισμένων φυτικών ειδών, δεν περιλαμβάνονται στον κατάλογο των απαραίτητων θρεπτικών στοιχείων. Τα στοιχεία αυτά αποτελούν την ομάδα των χρήσιμων ή ευεργετικών θρεπτικών στοιχείων

2.1.1 Μακροστοιχεία

- **Άζωτο**



Το άζωτο είναι κύριο συστατικό των πρωτεϊνών, των ορμονών, της χλωροφύλλης, των βιταμινών, των ενζύμων που είναι απαραίτητα για τη ζωή των φυτών. Ο μεταβολισμός του αζώτου είναι ουσιαστικός για την ανάπτυξη των μίσχων και των φύλλων (ανάπτυξη λαχανικών). Το υπερβολικό άζωτο μπορεί να καθυστερήσει την ανάπτυξη των ανθών και των καρπών. Η έλλειψη του αζώτου μπορεί να μειώσει την παραγωγή, να οδηγήσει σε κιτρίνισμα των φύλλων και να καθυστερήσει την ανάπτυξη.

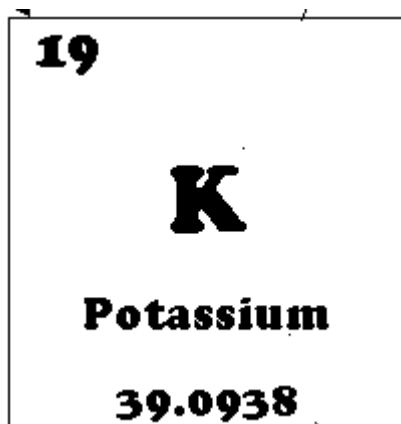
- **Φώσφορος**



Ο φώσφορος είναι απαραίτητος για τη βλάστηση των σπόρων, τη φωτοσύνθεση, τη δημιουργία πρωτεϊνών και σχεδόν σε ότι έχει να κάνει με την ανάπτυξη και το μεταβολισμό των φυτών. Ο φώσφορος είναι απαραίτητος για τη δημιουργία των ανθών και των φρούτων. Οι χαμηλές τιμές pH στο έδαφος (<4), έχουν ως αποτέλεσμα ο φώσφορος να εγκλωβίζεται στα οργανικά στοιχεία του εδάφους. Τα συμπτώματα της έλλειψης φωσφόρου είναι μοβ χρώμα στους μίσχους και τα φύλλα, καθυστερημένη ωριμότητα και ανάπτυξη. Οι σοδειές των φρούτων και των λουλουδιών είναι μικρές. Πρόωρη πτώση των φρούτων και των λουλουδιών. Ο φώσφορος θα πρέπει να εφαρμόζεται κοντά στις ρίζες των φυτών ώστε να μπορέσει

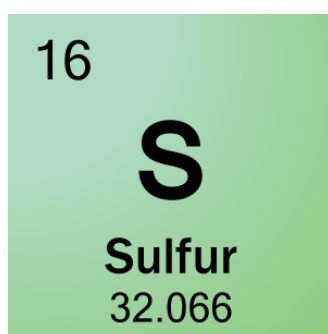
το φυτό να τον αξιοποιήσει. Μεγάλες ποσότητες φωσφόρου χωρίς επαρκή επίπεδα ψευδαργύρου, μπορούν να οδηγήσουν σε έλλειψη ψευδαργύρου.

- **Κάλιο**



Το κάλιο είναι απαραίτητο για το σχηματισμό σακχάρων, αμύλων, υδατανθράκων, σύνθεση πρωτεϊνών και κυτταρική διαίρεση στις ρίζες και σε άλλα μέρη του φυτού. Βοηθά στην προσαρμογή της ισορροπίας του νερού, βελτιώνει την ακαμψία των μίσχων και την ανθεκτικότητα στο κρύο, βελτιωμένη γεύση και χρώμα στα φρούτα και τα λαχανικά, αυξάνει την περιεκτικότητα σε έλαια στα φρούτα και είναι σημαντικό για τα λαχανικά στα οποία τρώμε τα φύλλα. Η έλλειψη καλίου έχει ως αποτέλεσμα χαμηλή παραγωγή, κυρτωμένα φύλλα με στίγματα, ή φύλλα με όψη καμένου.

- **Θείο**



Το θείο είναι δομικό συστατικό των αμινοξέων, των πρωτεϊνών, των βιταμινών και των ενζύμων και είναι απαραίτητο για την παραγωγή χλωροφύλλης. Επηρεάζει τη γεύση σε πολλά λαχανικά. Η έλλειψη θείου γίνεται ορατή στα φύλλα που αποκτούν ανοικτό πράσινο χρώμα. Το θείο χάνεται από το έδαφος με την έκπλυση και θα πρέπει να προστίθεται με τη χρήση βελτιωτικών. Δεν αποκλείεται και το νερό που χρησιμοποιείται για το πότισμα να περιέχει θείο και να αναπληρώνει αυτό που χάνεται από το έδαφος με την έκπλυση.

- **Μαγνήσιο**

<p>12</p> <p>Mg</p> <p>Magnesium</p> <p>24.305</p>	
--	--

Το μαγνήσιο είναι κρίσιμο δομικό συστατικό του μορίου της χλωροφύλλης και είναι απαραίτητο για τη λειτουργία των ενζύμων του φυτού ώστε να παράγουν υδατάνθρακες, σάκχαρα και λίπη. Χρησιμοποιείται για τη δημιουργία των φρούτων και των ξηρών καρπών. Είναι ουσιώδες για τη βλάστηση των σπόρων. Τα φυτά που πάσχουν από έλλειψη μαγνησίου εμφανίζονται χλωρωτικά, εμφανίζουν κιτρινίσματα ανάμεσα στις φλέβες των παλαιότερων φύλλων και μπορεί να πέφτουν και τα φύλλα τους. Το μαγνήσιο εκπλύνεται με το πότισμα και θα πρέπει να προστίθεται με βελτιωτικά. Μπορεί να εφαρμοστεί και με τη μορφή σπρέι απευθείας στα φύλλα.

- **Ασβέστιο**

<p>Calcium</p> <p>20</p> <p>Ca</p> <p>40.078</p>	
---	--

Το ασβέστιο ενεργοποιεί τα ένζυμα, είναι δομικό στοιχείο της κυτταρικής μεμβράνης, επηρεάζει την κίνηση του νερού στα κύτταρα και είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη των κυττάρων και τη διαίρεσή τους. Κάποια φυτά πρέπει να έχουν ασβέστιο για να απορροφήσουν άζωτο και άλλα ορυκτά. Το ασβέστιο εκπλύνεται εύκολα κατά το πότισμα. Το ασβέστιο, από τη στιγμή που θα αποτεθεί στον ιστό των φυτών δεν μετακινείται, άρα θα πρέπει να υπάρχει συνεχής τροφοδοσία με ασβέστιο ώστε να υπάρχει ανάπτυξη. Η έλλειψη ασβεστίου οδηγεί σε διακοπή της ανάπτυξης των μίσχων, των λουλουδιών και των ριζών. Ανάμεσα στα συμπτώματα της έλλειψης ασβεστίου είναι η μειωμένη ανάπτυξη, μαύρες κηλίδες στα φύλλα και τα φρούτα. Μπορεί επίσης να εμφανιστεί και κιτρινίσμα των άκρων των φύλλων.

2.1.2 Μικροστοιχεία

- **Μαγγάνιο**

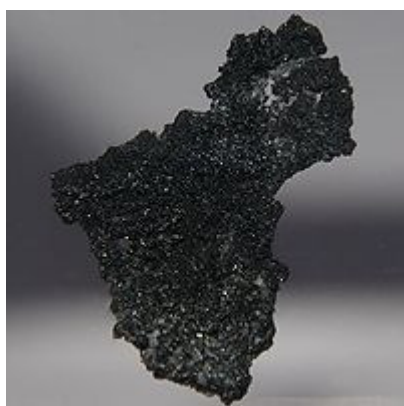
Το μαγγάνιο εμπλέκεται στη δραστηριότητα των ενζύμων για τη φωτοσύνθεση, την αναπνοή και το μεταβολισμό του αζώτου. Η έλλειψη μαγγανίου μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση στα νεαρά φύλλα ενός δικτύου από πράσινες φλέβες σε ανοικτό πράσινο υπόβαθρο. Το σύμπτωμα αυτό είναι παρόμοιο με την έλλειψη σιδήρου.



Σε προχωρημένα στάδια έλλειψης μαγγανίου, τα ανοιχτόχρωμα μέρη του φυτού γίνονται λευκά και τα φύλλα πέφτουν. Μπορεί να εμφανιστούν καφέ, μαύρες ή γκριζες κηλίδες δίπλα στις φλέβες. Σε ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη, τα φυτά συχνά εμφανίζουν συμπτώματα έλλειψης μαγγανίου. Σε όξινα εδάφη, το μαγγάνιο μπορεί να υπάρχει σε τέτοια περιεκτικότητα που καθίσταται τοξικό για τα φυτά.

- **Βόριο**

Το βόριο είναι απαραίτητο για το σχηματισμό της κυτταρικής μεμβράνης, την ακεραιότητα της μεμβράνης, την απορρόφηση ασβεστίου και μπορεί να βοηθήσει στην κυκλοφορία των σακχάρων. Το βόριο επηρεάζει τουλάχιστον 16 λειτουργίες στα φυτά.



Αυτές οι λειτουργίες περιλαμβάνουν την άνθιση, τη βλάστηση της γύρης, την παραγωγή φρούτων, τη διαίρεση των κυττάρων, τη κίνηση των ορμονών και τη κυκλοφορία του νερού. Το βόριο πρέπει να είναι διαθέσιμο καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής του φυτού. Δε μετατοπίζεται και εκπλύνεται εύκολα από τα εδάφη. Η έλλειψη βορίου σκοτώνει τους τερματικούς οφθαλμούς. Τα φύλλα είναι παχιά, κυρτά και εύθραυστα. Τα φρούτα, οι κόνδυλοι και οι ρίζες χάνουν το χρώμα τους, εμφανίζουν ρωγμές και είναι διάστικτα με καφέ κηλίδες.

- **Ψευδάργυρος**

Ο ψευδάργυρος είναι ένα συστατικό των ενζύμων ή λειτουργικός συμπαράγοντας ενός μεγάλου αριθμού ενζύμων συμπεριλαμβανομένων των αυξινών (φυτικές αυξητικές ορμόνες). Ο ψευδάργυρος είναι σημαντικός για το μεταβολισμό των υδατανθράκων, τη σύνθεση των πρωτεϊνών και τη μεσογονάτια επιμήκυνση (ανάπτυξη μίσχων).



Τα φυτά που πάσχουν από έλλειψη ψευδαργύρου έχουν διάστικτα φύλλα με ανομοιόμορφα χλωρωτικές περιοχές. Η έλλειψη ψευδαργύρου, οδηγεί σε έλλειψη σιδήρου οπότε τα φυτά παρουσιάζουν και τα συμπτώματα της έλλειψης σιδήρου. Η έλλειψη ψευδαργύρου εμφανίζεται σε διαβρωμένα εδάφη και είναι λιγότερο διαθέσιμος σε τιμές pH από 5,5 έως 7,0. Το χαμήλωμα του pH κάνει περισσότερο διαθέσιμο τον ψευδάργυρο, σε βαθμό που μπορεί να καταστεί τοξικός για το φυτό.

- **Χαλκός**

Ο χαλκός συγκεντρώνεται στις ρίζες των φυτών και παίζει ρόλο στο μεταβολισμό του αζώτου. Είναι συστατικό διαφόρων ενζύμων και μπορεί να είναι μέρος των συστημάτων των ενζύμων που χρησιμοποιούν υδατάνθρακες και πρωτεΐνες. Η έλλειψη χαλκού έχει ως αποτέλεσμα το θάνατο των νέων άκρων και την ανάπτυξη καφέ κηλίδων στα τερματικά φύλλα.



Ο χαλκός δεσμεύεται έντονα στην οργανική ύλη και μπορεί να υπάρχει έλλειψη ακόμη και σε εδάφη με πολλά οργανικά στοιχεία. Δύσκολα χάνεται από το έδαφος, αλλά συχνά μπορεί απλά να μην είναι διαθέσιμος. Ο χαλκός σε μεγάλες αναλογίες, μπορεί να αποβεί τοξικός.

- **Μολυβδαίνιο**

Το μολυβδαίνιο είναι δομικό συστατικό των ενζύμων που μειώνουν τα νιτρικά σε αμμωνία. Χωρίς το μολυβδαίνιο, μπλοκάρεται η σύνθεση των πρωτεϊνών και σταματά η ανάπτυξη των φυτών.



Τα βακτήρια του κόνδυλου της ρίζας (αζωτοβακτήρια – βακτήρια που δεσμεύουν το άζωτο) χρειάζονται επίσης το μολυβδαίνιο. Εάν υπάρχει έλλειψη μολυβδαινίου μπορεί η σπόροι να μην αναπτυχθούν πλήρως και μπορεί να εμφανιστεί έλλειψη αζώτου. Συμπτώματα της έλλειψης μολυβδαινίου είναι τα χλωμά φύλλα με άκρα που στρέφουν προς τα μέσα.

- **Χλώριο**

Το χλώριο εμπλέκεται στην όσμωση (η κίνηση νερού ή διαλυτών ουσιών στα κύτταρα), την ιονική ισορροπία που είναι απαραίτητη στα φυτά για να πάρουν θρεπτικά ορυκτά στοιχεία και στη φωτοσύνθεση. Τα συμπτώματα της έλλειψης χλωρίου περιλαμβάνουν μαρασμό, κοντόχοντρες ρίζες, χλώρωση και μπρουτζίνωμα. Οι οσμές σε κάποια φυτά μπορεί να μειωθούν. Το χλωρίδιο, η ιοντική μορφή του χλωρίου που χρησιμοποιείται από τα φυτά βρίσκεται συνήθως σε διαλυτές μορφές και χάνεται με την έκπλυση. Αν τα επίπεδα του χλωρίου είναι υψηλά, κάποια φυτά μπορεί να εμφανίζουν σημάδια τοξικότητας.

- **Νικέλιο**

Το νικέλιο κέρδισε πρόσφατα τον χαρακτηρισμό ως ουσιώδες στοιχείο για τα φυτά, σύμφωνα με το Agricultural Research Service Plant, Soil and Nutrition Laboratory στην Ιθάκη της Νέας Υόρκης . Χρειάζεται ώστε το ένζυμο ουρεάση να διασπάσει την ουρία και να απελευθερώσει το άζωτο σε μία αξιοποιήσιμη μορφή για τα φυτά.



Το νικέλιο χρειάζεται και για την απορρόφηση του σιδήρου. Οι σπόροι χρειάζονται το νικέλιο για να βλαστήσουν. Τα φυτά που μεγαλώνουν χωρίς επιπλέον νικέλιο, θα εμφανίζουν συμπτώματα έλλειψης όταν φτάσουν στο στάδιο της ωρίμανσης και της παραγωγής καρπών. Εάν υπάρχει έλλειψη νικελίου, τα φυτά δε θα παράγουν σπόρους που είναι βιώσιμοι.

- **Νάτριο**

Το νάτριο εμπλέκεται στην οσμωτική (κίνηση υγρών) και ιονική ισορροπία στα φυτά.



- **Κοβάλτιο**

Το κοβάλτιο χρειάζεται στη δέσμευση του αζώτου στα ψυχανθή και στα οξίδια των ριζών των μη ψυχανθών φυτών. Η ανάγκη για κοβάλτιο είναι μεγαλύτερη για τη

δέσμευση του αζώτου από ότι για τη θρέψη με αμμώνιο. Η έλλειψη κοβαλτίου οδηγεί σε έλλειψη νατρίου και εμφανίζει τα συμπτώματα της έλλειψης νατρίου.



- **Πυρίτιο**

Το πυρίτιο βρίσκεται ως συστατικό των κυτταρικών μεμβρανών. Τα φυτά που έχουν πρόσβαση σε διαλύσιμο πυρίτιο, παράγουν δυνατότερες και ανθεκτικότερες κυτταρικές μεμβράνες, με αποτέλεσμα να δημιουργούν μία φυσική ασπίδα στα είναι πιο ανθεκτικά στα μυζητικά έντομα. Επίσης αυξάνει η ανθεκτικότητα του φυτού στη ζέστη και τη ξηρασία.



Ο ψεκασμός των φύλλων με πυρίτιο, αποδείχτηκε επίσης ωφέλιμος καθώς μείωσε τον πληθυσμό των αφίδων. Δοκιμές επίσης έδειξαν ότι το πυρίτιο εναποτίθεται από τα φυτά στα σημεία μίας μόλυνσης από μύκητα ώστε να πολεμήσει την διείσδυση των κυτταρικών μεμβρανών από τον επιτιθέμενο μύκητα. Θετικά αποτελέσματα του πυριτίου στα φυτά είναι η ενδυνάμωση των μίσχων και η πρόληψη ή καταστολή της τοξικότητας από σίδηρο ή μαγγάνιο. Το πυρίτιο, δε χαρακτηρίζεται ως ουσιώδες στοιχείο για τα φυτά, αλλά μπορεί να είναι επωφελές σε πολλά από αυτά.

- **Σίδηρος**

Ο σίδηρος είναι απαραίτητος για πολλές από τις λειτουργίες των ενζύμων και δρα ως καταλύτης για τη σύνθεση της χλωροφύλλης. Είναι ένα από τα κύρια μέταλλα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Είναι ουσιώδης για τα νεαρά αναπτυσσόμενα μέρη των

φυτών. Συμπτώματα της έλλειψης σιδήρου είναι παρόμοια με εκείνα της έλλειψης μαγνησίου, επειδή και τα δύο στοιχεία συμμετέχουν στην παραγωγή χλωροφύλλης. Όμως, επειδή ο σίδηρος δεν είναι ευκίνητος, τα συμπτώματα της έλλειψης σιδήρου εμφανίζονται πρώτα στα νέα φύλλα που στη συνέχεια κιτρινίζουν.



Η έλλειψη σιδήρου περιγράφεται ως μεσονεύρια χλώρωση, και καθώς αυξάνει η σοβαρότητα της έλλειψης, η χλώρωση απλώνεται στα παλαιότερα φύλλα, τα οποία γίνονται άσπρα. Αποτέλεσμα της έλλειψης αυτής στα φυτά είναι η συσσώρευση αμινοξέων και νιτρικών. Υπάρχουν φυτά τα οποία μπορούν να επηρεάσουν την διαθεσιμότητα και την πρόληψη του σιδήρου, δηλαδή έχουν την ικανότητα να οξυνίζουν τη ριζόσφαιρα ή και να απελευθερώνουν συμπλεκτικές ενώσεις. Ο σίδηρος εκπλύνεται από το έδαφος με το πότισμα και συγκρατείται στα κατώτερα στρώματα του εδάφους. Αν το pH του εδάφους είναι υψηλό (αλκαλικό έδαφος), τότε ο σίδηρος δε μπορεί να απορροφηθεί από τα φυτά. Στα αλκαλικά εδάφη μπορεί να υπάρχει πληθώρα σιδήρου, αλλά αυτός να μην είναι απορροφήσιμος από τα φυτά. Η εφαρμογή ενός όξινου βελτιωτικού υγρού που περιέχει χειλικό σίδηρο μπορεί να διορθώσει το πρόβλημα.

Κεφάλαιο 3

3. Ωφέλιμα στοιχεία

Εκτός από τα μακροστοιχεία και τα ιχνοστοιχεία υπάρχουν και άλλα στοιχεία που είναι απαραίτητα για ορισμένα είδη φυτών και για ορισμένους μικροοργανισμούς του εδάφους που εμπλέκονται στη θρέψη των φυτών. Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται ως ωφέλιμα και είναι το Βανάδιο, Κοβάλτιο, Νάτριο, Πυρίτιο και Νικέλιο.

3.1 Βαρέα μέταλλα

Με τον όρο **βαρέα μέταλλα** αναφερόμαστε γενικά στα μέταλλα με ατομικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του Fe ($AB_{Fe}=56$) και πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 g/cm³.

Υπάρχουν περίπου 40 στοιχεία (ψευδάργυρος Zn, χαλκός Cu, κάδμιο Cd, υδράργυρος Hg, νικέλιο Ni, μόλυβδος Pb) που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία. Άργυρος, αρσενικό, **βανάδιο**, βάριο, βισμούθιο, βολφράμιο, γάλλιο, ζιρκόνιο, θάλλιο, ίνδιο, ιρίδιο, κάδμιο, κασσίτερος, λανθάνιο, λευκόχρυσος, μαγγάνιο, μόλυβδος, νικέλιο, νιόβιο, παλάδιο, ρόδιο, ρουθίνιο, σκάνδιο, στρόντιο, ταντάλιο, υδράργυρος, ύτριο, χαλκός, χάλκιο, χρυσός, χρώμιο.

Ενώ πολλά από αυτά τα μέταλλα σε μικρές ποσότητες είναι απαραίτητα για την δράση των βιταμινών και τις διάφορες ζωτικές λειτουργίες. Σε μεγάλες ποσότητες όμως προκαλούν σειρά δυσμενών επιδράσεων στους ζωντανούς οργανισμούς και κατά συνέπεια και στον άνθρωπο.

3.1.1 Βαρέα μέταλλα και έδαφος

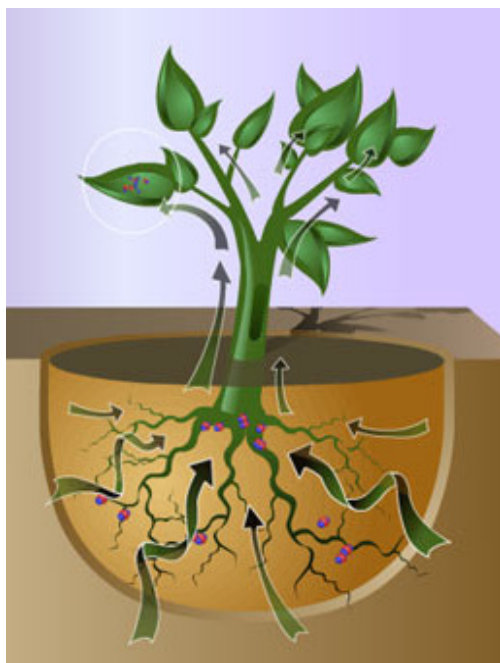
Η κυριότερη πηγή μετάλλων στο περιβάλλον είναι το έδαφος όπου βρίσκονται όλα σχεδόν τα μέταλλα και τα οποία με διάφορους γεωχημικούς κύκλους και ανθρωπογενείς επεμβάσεις ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Η βιομηχανική, τεχνολογική και γεωργική δραστηριότητα αποτελούν σημαντικούς παράγοντες ρύπανσης από μέταλλα, από την απόρριψη βιομηχανικών

αποβλήτων, μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, εμπλουτισμό και παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων, χρήση λιπασμάτων, κλπ. Η καύση στερεών καυσίμων είναι μία άλλη πηγή εκπομπής μετάλλων στην ατμόσφαιρα που τελικά εναποτίθενται στο έδαφος και τα νερά. Τα βαρέα μέταλλα απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της καύσης ορυκτών καυσίμων και ξύλου καθώς και από βιομηχανικές δραστηριότητες και μέσω της αποτέφρωσης απορριμμάτων. Η εκπομπή βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι αποτέλεσμα φυσικών εκπομπών, από μεταλλεύματα του γήινου φλοιού, καθώς και από ηφαίστεια, από διάβρωση και από πυρκαγιές δασών.

3.1.2 Επίδραση βαρέων μετάλλων στο έδαφος και στην ανάπτυξη φυτών

3.1.3 Ριζόσφαιρα

Η ριζόσφαιρα αποτελεί την περιοχή γύρω από το ριζικό σύστημα των φυτών, στην οποία παρατηρείται έντονη μικροβιακή δραστηριότητα (Walton 1994). Εκτός από τους μικροοργανισμούς (βακτήρια, μύκητες), στην περιοχή της ριζόσφαιρας υπάρχουν πρωτόζωα, νηματώδεις, και έντομα τα οποία συμβάλουν μέσω της μεταβολικής τους δραστηριότητας στις διαδικασίες αποδόμησης που συντελούνται στα οικοσυστήματα.



Γενικά, η ανάπτυξη των μικροοργανισμών στη περιοχή της ριζόσφαιρας οφείλεται στο γεγονός ότι οι φυτικές ρίζες εκκρίνουν διάφορες ουσίες στο έδαφος. Μεταξύ των

ουσιών αυτών συγκαταλέγονται σάκχαρα, αμινοξέα, οργανικά οξέα, τα οποία χρησιμοποιούνται από τους μικροοργανισμούς για την ανάπτυξη τους (Brix H., 1997). Τα ριζικά τριχίδια από την αυξανόμενη ρίζα, αποτελούν υποστρώματα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Ο μικροβιακός πληθυσμός της ριζόσφαιρας διαφέρει από τον αντίστοιχο πληθυσμό που αναπτύσσεται μακριά από αυτήν. Έχει βρεθεί ότι η πυκνότητα και η ποιοτική σύνθεση του μικροβιακού πληθυσμού της ριζόσφαιρας ποικίλει ανάλογα με το είδος του φυτού και τις εδαφικές συνθήκες (Walton 1994), (Shann and Boyl, 1997). Η αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα στην ριζόσφαιρα είναι ευνοϊκή, στις περισσότερες περιπτώσεις, για την ανόργανη θρέψη του φυτού καθώς και στην προστασία από παρασιτικές ασθένειες, λόγω έντονων ανταγωνιστικών σχέσεων μεταξύ των μικροοργανισμών (Balis, 1992).

3.1.4 Φυτά ως υπερσυσσωρευτές βαρέων μετάλλων

Η Φυτοεξαγωγή (Phytoextraction) είναι η απορρόφηση και μεταφορά βαρέων μετάλλων από το χώμα, μέσω του ριζικού συστήματος στα υπέργεια μέρη των φυτών. Αυτά τα φυτά ονομάζονται υπερσυσσωρευτές (hyperaccumulators) και απορροφούν ασυνήθιστα μεγάλες ποσότητες μετάλλων σε σύγκριση με άλλα φυτά. Ένα ή μια ομάδα από τέτοια φυτά επιλέγονται και φυτεύονται σε μια συγκεκριμένη τοποθεσία. Η επιλογή γίνεται ανάλογα με τα είδη των μετάλλων που βρίσκονται στη περιοχή και αρκετών άλλων παραμέτρων της συγκεκριμένης τοποθεσίας. Αφού τα φυτά μεγαλώσουν όσο χρειάζεται, συλλέγονται, αποτεφρώνονται κατά κάποιους ερευνητές “κομποστοποιούνται” ώστε να ανακυκλωθούν τα βαρέα μέταλλα. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται όσες φορές απαιτείται για να μειωθεί η συγκέντρωση των ρύπων που βρίσκονται στο χώμα, σε επιτρεπτά όρια (McCrath, 1998).

Στον πίνακα παρουσιάζεται ο αριθμός των γνωστών μέχρι σήμερα υπερσυσσωρευτών για 7 βαρέα μέταλλα καθώς και οι φυτικές οικογένειες στις οποίες ανήκουν.

Αριθμός γνωστών υπερσυσσωρευτών για 7 βαρέα μέταλλα και οι οικογένειες στις οποίες απαντώνται πιο συχνά

ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	No	ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ
Κάδμιο (Cd)	1	Brassicaceae
Κοβάλτιο (Co)	26	Lamiaceae, Scrophulariaceae
Χαλκός (Cu)	24	Cyperaceae, Lamniaceae, Poaceae, Scrophulariaceae
Μαγγάνιο (Mn)	11	Apocynaceae, Cunomiaceae, Proteaceae
Νικέλιο (Ni)	290	Brassicaceae, Violaceae, Cunomiaceae, Proteaceae
Σελήνιο (Se)	19	Fabaceae
Θάλλιο (Tl)	1	Brassicaceae

Ένα φυτό υπερσυσσωρευτής έχει την ικανότητα απορρόφησης έως και 100 φορές μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλου σε σχέση με ένα κοινό φυτό. Έτσι, για παράδειγμα, ένα φυτό υπερσυσσωρευτής μπορεί να συγκεντρώσει περισσότερο από 1.000mg/kg ή 0,1 τοις εκατό (επί ξηρού βάρους) μετάλλων όπως Co, Cu, Cr, Pb, ή 10.000mg/kg (1%) μετάλλων όπως Zn και Ni. Σχεδόν όλα τα γνωστά φυτά υπερσυσσωρευτές μετάλλων έχουν ανακαλυφθεί σε εδάφη πλούσια σε μέταλλα και είναι ενδημικά σε τέτοια εδάφη, αποδεικνύοντας ότι η υπερσυσσώρευση αποτελεί μία σημαντική οικοφυσιολογική προσαρμογή στην έντονη παρουσία των μετάλλων και μία ένδειξη-εκδήλωση της αντίστασης σε αυτές τις υψηλές συγκεντρώσεις. Ο σχεδιασμός των συστημάτων της φυτοαποκατάστασης ποικίλει ανάλογα με το είδος του ρυπαντή και το επιθυμητό επίπεδο μείωσης της συγκέντρωσής του, τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες και από τα φυτά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν (Cunningham 1996). Τα φυτά για να αναπτυχθούν χρειάζονται τα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία (μακρο-μικροστοιχεία) και διαθέτουν ειδικούς μηχανισμούς πρόσληψης, μεταφοράς και αποθήκευσης καθενός από τα στοιχεία αυτά. Τα βαρέα μέταλλα Zn, Mn, Ni και Cu είναι απαραίτητα μικροστοιχεία για τα φυτά. Τα κοινά φυτά προσλαμβάνουν και συσσωρεύουν μικρές ποσότητες αυτών των μικροστοιχείων (< 10ppm), που δεν ξεπερνούν τις μεταβολικές τους ανάγκες.

Οι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την ποσότητα των μετάλλων που θα απορροφηθούν από ένα φυτό είναι:

- **η ποσότητα του μετάλλου στο εδαφικό διάλυμα**

- η μορφή και το είδος του μετάλλου μέσα στο εδαφικό διάλυμα
- η παρουσία ιόντων υδρογόνου ή άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα
- οι συνθήκες αερισμού και θερμοκρασίας που επικρατούν στο έδαφος
- η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδάφους.

Επίσης άλλοι παράγοντες είναι:

- το είδος του φυτού και η ικανότητά του να προσλαμβάνει ή όχι μεταλλικά στοιχεία
- το στάδιο ανάπτυξης του φυτού
- η κινητικότητα του μεταλλικού ιόντος στο εδαφικό διάλυμα προς την επιφάνεια της ρίζας του φυτού,
- η μεταφορά του μετάλλου από την επιφάνεια στο εσωτερικό της ρίζας και
- η μετακίνηση του μετάλλου από τη ρίζα προς το βλαστό και τα φύλλα.

Τα φυτά απορροφούν επίσης σημαντικές ποσότητες μερικών στοιχείων μέσω των φύλλων τους γεγονός που συντελεί στη ρύπανση αυτών από τα στοιχεία Mn, Zn και Cu. Ο τρόπος αυτός χρησιμοποιείται και στην γεωργία για την παροχή των φυτών με τα απαραίτητα για την ανάπτυξή τους ιχνοστοιχεία όπως το Mn και ο Cu. Τα μέταλλα που προσλαμβάνονται από τα φύλλα μπορούν στη συνέχεια να οδηγηθούν και σε άλλα μέρη του φυτού και κυρίως στις ρίζες, όπου πολλές φορές συσσωρεύονται οι πλεονάζουσες ποσότητες των μεταλλικών αυτών στοιχείων.

Αντίθετα, ένας υπερσυσσωρευτής μπορεί να προσλάβει πολύ μεγαλύτερες ποσότητες (χιλιάδες ppm). Πρόσφατες μελέτες έχουν συσχετίσει την συσσώρευση βαρέων μετάλλων στο φύλλωμα των φυτών με την ανθεκτικότητά τους σε εχθρούς και ασθένειες (έντομα, μύκητες και βακτήρια).

Επίσης, οι υπερσυσσωρευτές προσλαμβάνουν όχι μόνο τα απαραίτητα μικροστοιχεία, αλλά και άλλα μη απαραίτητα μέταλλα, όπως το κάδμιο Cd. Στις περιπτώσεις αυτές, φαίνεται ότι τα μη απαραίτητα μέταλλα προσλαμβάνονται και μεταφέρονται στο φυτό με τους μηχανισμούς πρόσληψης και μεταφοράς άλλων απαραίτητων μικροστοιχείων (π.χ. το Cd με το μηχανισμό του Zn).

Η πρόσληψη των μετάλλων από τα φυτά υπερσυσσωρευτές εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Τύπος και συγκέντρωση του μετάλλου.
- Τύπος και είδος του φυτού.
- Ηλικία του φυτού.

- **Ρυθμός και συνθήκες ανάπτυξης.**
- **Τύπος του εδάφους, καθώς φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του, όπως**
- **περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και pH**

Οι διαλυμένες ουσίες απορροφούνται από το έδαφος από την ριζική αποπλαστική μεταφορά, μεταφέρονται στα ανώτερα μέρη του φυτού από την συμπλαστική μεταφορά (Tester and Leigh, 2001).

Η μεταφορά των μεταλλικών ιόντων μέσα στον κορμό γίνεται με την βοήθεια των πρωτεϊνικών μεταφορών. Όμως οι μεταφορείς μέσα στον κορμό δεν έχουν αναγνωριστεί ακόμα (Clemens, 2002).

Η μεταφορά μέσω του κορμού είναι ο πρώτος έλεγχος που κάνει το φυτό ώστε να επιτύχει την καλύτερη δυνατή διακίνηση και αποτοξίνωση των μετάλλων από τον βλαστό πριν να γίνει η διακίνηση στο φλοίομα.

Οι μοριακοί μηχανισμοί και παράγοντες που ελέγχουν την συσσώρευση και την αποθήκευση των μετάλλων είναι άγνωστοι. Πιστεύεται πως η συγκράτησή τους από τα χυμοτόπια παίζει σημαντικό ρόλο. Μηχανικοί χυμοτοπιακοί μεταφορείς σε συγκεκριμένους τύπους φυτικών κυττάρων μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντική αύξηση του ρυθμού συσσώρευσης των μετάλλων. Κάθε φυτικό κύτταρο ανταλλάσσει τις συγκεντρώσεις των διαφόρων μετάλλων με το περιβάλλον του με στόχο να διατηρούνται σταθερές, ανάλογα με τις ανάγκες του, οι φυσιολογικές λειτουργίες των διαφόρων οργανιδίων, αλλά και να υπάρχουν ικανοποιητικές ποσότητες σε σημαντικά ενδοκυτταρικά συστήματα. Το τρίχωμα παίζει σημαντικό ρόλο στην αποτοξίνωση και αποθήκευση των μετάλλων από το φυτό. Σε διάφορα φυτά με θεραπευτικές ιδιότητες όπως το είδος *Brassica juncea*, η συσσώρευση του καδμίου φέρεται να είναι 40 φορές υψηλότερη στις τρίχες σε σχέση με την συνολική ποσότητα του στα φύλλα (Salt , 1998).

Υπάρχουν πολλά σημεία ελέγχου στην διαδρομή των μετάλλων από το έδαφος μέχρι τους αποθηκευτικούς χώρους στα φύλλα. Έχουν γίνει κατανοητές κάποιες από τις λειτουργίες κλειδιά που συμβάλλουν στη διατήρηση της ομοιόστασης στο φυτό όσον αφορά τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των μετάλλων, αλλά και οι ιδιαίτεροι φαινότυποι των μετάλλων. Ωστόσο κάποια ακόμα σημεία της όλης διαδρομής παραμένουν αινιγματικά. Επίσης άγνωστες παραμένουν και οι μεταφορικές και αποθηκευτικές διαδικασίες των μετάλλων. Μελλοντικά απαιτείται σημαντική μελέτη και έρευνα όσον αφορά τους μηχανισμούς μεταφοράς σε επίπεδο λειτουργίας

χωροταξικότητας και δομής. Σημεία κλειδιά όπως οι πρωτεΐνες που συμβάλλουν στην μεταφορά, αλλά και στην επιλεκτική διανομή στα φύλλα είναι ακόμα άγνωστα (Clemens et al , 2002).

3.1.4 Ανθεκτικότητα και αντίδραση φυτών στα βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα εδάφη, ενεργούν ως δυνάμεις πίεσης στους φυτικούς πληθυσμούς και προσανατολίζονται στην επιλογή ανθεκτικών γενοτύπων. Ανθεκτικότητα χαρακτηρίζεται η ικανότητα διαφόρων φυτικών μορφών να παραμένουν ανεπηρέαστες σε διάφορες συγκεντρώσεις θρεπτικών αλάτων, οι οποίες όμως θα ήταν τοξικές για άλλα φυτά

Η πρώτη παρατήρηση που οδήγησε στην ανακάλυψη ότι κάτω από την επίδραση τοξικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων μπορεί να αναπτυχθεί ανθεκτικότητα έγινε από τον αυστριακό Prat (1934), ο οποίος διαπίστωσε ότι άτομα του κοινού είδους *Silene dioica*, τα οποία αναπτύσσονταν σε εδάφη ενός μεταλλείου χαλκού, ανέπτυξαν ανθεκτικότητα στο χαλκό. Οι έρευνες μέχρι σήμερα έχουν δείξει ότι ο αριθμός των ειδών που έχουν την πιθανότητα να αναπτύξουν ανθεκτικότητα σε κάποιο τοξικό μέταλλο είναι πολύ μικρός και ότι τα είδη αυτά θα πρέπει να έχουν την απαραίτητη γενετική ποικιλότητα, για την ανάπτυξη ανθεκτικότητας. Φυτά που δεν διαθέτουν την απαραίτητη γενετική ποικιλότητα για την ανάπτυξη ανθεκτικότητας, αδυνατούν να εποίκισουν επιβαρημένα εδάφη.

Ορισμένοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η ανθεκτικότητα των φυτών έναντι των βαρέων μετάλλων οφείλεται σε μηχανισμούς αποτοξικότητας και βιοχημική ανθεκτικότητας. Από τις έρευνες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα γύρω από την ανθεκτικότητα των ανώτερων φυτών στα βαρέα μέταλλα προέκυψαν ορισμένα συμπεράσματα :

- **Η ανθεκτικότητα ενός φυτού είναι εξειδικευμένη για το συγκεκριμένο μέταλλο του υποστρώματος και οι ανθεκτικοί οικότυποι αναπτύσσονται μόνο σαν απόκριση στις τοξικές συγκεντρώσεις του μετάλλου στο έδαφος. Παρόλα αυτά, αν το έδαφος περιέχει περισσότερα από ένα μέταλλο σε τοξικές συγκεντρώσεις, τότε τα φυτά εμφανίζουν πολλαπλή ανθεκτικότητα.**
- **Η ανθεκτικότητα στα βαρέα μέταλλα είναι ένα χαρακτηριστικό που παρουσιάζει διαβάθμιση μεταξύ ατόμων του ίδιου πληθυσμού.**

- Η ανθεκτικότητα στα βαρέα μέταλλα είναι κληρονομήσιμο χαρακτηριστικό, το οποίο δεν επηρεάζεται από το περιβάλλον και διατηρείται σε οποιοδήποτε υπόστρωμα.
- Η ανθεκτικότητα στα βαρέα μέταλλα μπορεί να αναπτυχθεί σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (τάξης δεκαετίας). Επίσης, η ανθεκτικότητα μπορεί να αναπτυχθεί σε πολύ περιορισμένη περιοχή, ενώ σε παρακείμενες περιοχές να υπάρχουν μη ανθεκτικοί πληθυσμοί (Bradshaw and McNeilly 1981).

Η τοξικότητα πολλών βαρέων μετάλλων οφείλεται στην ικανότητά τους να προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στους ιστούς και βλάβη στο DNA. Τα φυτά έχουν την ικανότητα να προσαρμόζονται σε εδάφη πλούσια σε μέταλλα διαμέσου της φυσικής επιλογής. Φυτικά είδη προσαρμοσμένα στα μέταλλα έχουν μελετηθεί σε εδάφη πλούσια σε νικέλιο, χρώμιο, μαγγάνιο, μαγνήσιο και κοβάλτιο και σε εδάφη που περιέχουν ουράνιο. Αυτή η υψηλή ανεκτικότητα αποδίδεται σε φυτοχηλικές ενώσεις (Τσέκος., 2004). Η δράση αυτή των ενώσεων είναι να ελαττώνει δραστικά τη στάθμη σε ελεύθερα μεταλλικά ιόντα και να προκαλεί με αυτόν τον τρόπο αποτοξίνωση με απομάκρυνση.

Στα φυτά έχει βρεθεί παράλληλα με τις μεταλλοθειονίνες ένα περαιτέρω σύστημα αποτοξίνωσης για τα βαρέα μέταλλα, ιδιαίτερος στα φυτά που είναι ανεκτικά στα ιόντα των βαρέων μετάλλων. Τέτοια ανεκτικά φυτά μπορούν να αναπτύσσονται σε μπάζα ορυχείων και εκεί μπορούν να συσσωρεύουν υψηλές συγκεντρώσεις Zn, Pb, Cu ή άλλων τοξικών. Αναλυτικότερα η υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων και γενικότερα οι περιβαλλοντικές καταπονήσεις προκαλούν μοριακές, βιοχημικές, φυσιολογικές και μορφολογικές αντιδράσεις των φυτών. Οι μεταβολές τις οποίες προκαλούν οι καταπονήσεις στη γονιδιακή έκφραση προξενούν αλλαγές στη συμπεριφορά πολλών ενζύμων, στην αύξηση ή τη μείωση των αντίστοιχων μεταβολικών προϊόντων και μεταβολές στη σύνθεση νέων πρωτεϊνικών ομάδων και πολυπεπτιδίων. Μερικές από τις πρωτεΐνες είναι χαρακτηριστικές για ένα συγκεκριμένο είδος καταπόνησης, π.χ. οι φυτοχηλατίνες για καταπόνηση από βαρέα μέταλλα. Έχουν αναφερθεί παραπάνω τα φυτά υπερσυσσωρευτές, που έχουν την ικανότητα να συγκεντρώνουν μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων στους βλαστούς και τα φύλλα τους, με αποτέλεσμα να τροποποιείται η γονιδιακή τους έκφραση από

το ίδιο το μέταλλο. Τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται με πρόσδεση σε μικρού βάρους ουσίες, όπως τις φυτοχηλατίνες, οι οποίες είναι μικρά πλούσια σε θείο πολυπεπίδια.

Κεφάλαιο 4

4.1 Βανάδιο

Το χημικό στοιχείο Βανάδιο είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 23 και ατομικό βάρος 50,9414.

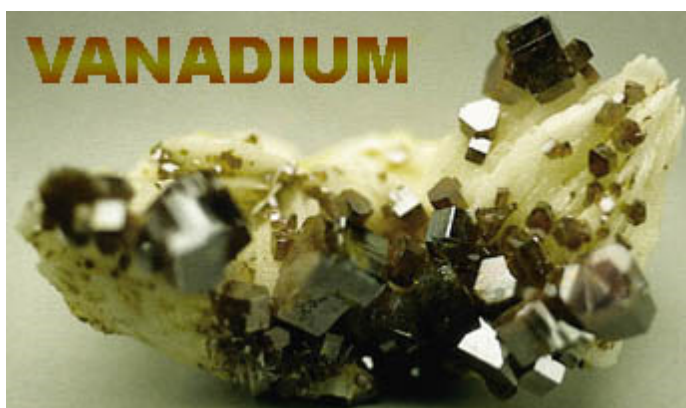


Όνομα	Βανάδιο
Σύμβολο	V
<u>Ατομικός αριθμός</u>	23
Χημικός ομάδα	<u>Μέταλλα</u>
Ομάδα Περίοδος	5 4
<u>Ατομικό βάρος</u>	50,9414 g/mol
Εμφάνιση	Αργυρόλευκο στερεό
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[Ar]4s ² 3d ³
Ατομική ακτίνα	132,1 pm
Ιδιότητες	
<u>Σημείο τήξης</u>	1910 °C
<u>Σημείο βρασμού</u>	3407 °C
<u>Πυκνότητα</u>	6 gr/cm ³

Η αφθονία του βαναδίου στη φύση είναι περίπου 0.014%. Το βανάδιο απαντάται σε περίπου 65 διαφορετικά ορυκτά. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι ο καρνοτίτης ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 1-3H_2O$), ο βαναδινίτης ($Pb_5(VO_4)_3Cl$), ο ροσκοελίτης ($K(V,Al,Mg)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$) και ο πατρονίτης (VS_4). Απαντάται, επίσης, σε ορισμένα κοιτάσματα αργού πετρελαίου, ορυκτών ανθράκων και βιτουμενίτες. Η εμφάνισή του εκεί πρέπει να συνδέεται με την ανεύρεσή του στο κυκλοφορικό σύστημα ορισμένων σύγχρονων κατώτερων οργανισμών (εχινόδερμων), όπου υποκαθιστά εν μέρει το σίδηρο στην αιμοσφαιρίνη. Φασματοσκοπικά έχει

εντοπιστεί η ύπαρξή του σε αρκετά άστρα.

Η ύπαρξη πολύ καθαρού, χωρίς προσμίξεις, βαναδίου είναι σπάνια, αφού στις υψηλές θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται στη θερμομεταλλουργία, αντιδρά με το οξυγόνο, το άζωτο και τον άνθρακα. Καθαρό μέταλλο μπορεί να παρασκευαστεί με την μέθοδο Boer-van Arkel κατά την οποία αέριο VI_4 διασπάται σε ένα θερμό αργυρόλευκο, εύκαμπτο νήμα σε χαμηλή πίεση. Το βανάδιο παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και είναι αδιάλυτο σε μη-οξειδωτικά οξέα, με εξαίρεση το HF. Σε υψηλές θερμοκρασίες αντιδρά με τα περισσότερα αμέταλλα. Με το οξυγόνο αντιδρά δίνοντας V_2O_5 και με το N_2 δίνοντας VN. Η απευθείας αντίδραση με As, Si και C έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των αντίστοιχων, μη στοιχειομετρικών πολλές φορές, ενώσεων.



Χημικό στοιχείο με σύμβολο V. Ανήκει στην πέμπτη ομάδα του περιοδικού συστήματος των στοιχείων και έχει ατομικό αριθμό 23 και ατομικό βάρος 50,95. Έχει δύο σταθερά ισότοπα και είναι αρκετά διαδεδομένο στη φύση. Τα κύρια ορυκτά του είναι ο βαναδινίτης, ο πατρονίτης, ο καρνοτίτης και ο ροσκοελίτης. Το επισήμανε το 1830 ο Σουηδός χημικός Σέλφστρομ σε έναν ιδιαίτερα ελατό χάλυβα και το απομόνωσε το 1867 ο Ρόσκοε. Είναι μέταλλοχαλυβδόφαιο, μαλακό και επιδέχεται εύκολα κατεργασία, με σημείο τήξης $1710^{\circ}C$ και ειδικό βάρος 6,1. Συνήθως είναι πεντασθενές, μπορεί και συμπεριφέρεται και ως δι-, τρι- και τετρασθενές. Παρασκευάζεται με αναγωγή του οξειδίου του με άνθρακα ή με πυράκτωση του χλωριούχου παραγωγού του σε ρεύμα υδρογόνου. Το β. παράγεται σχεδόν καθαρό με την αργιλοθερμαντική μέθοδο, με αναγωγή του βαναδικού ανυδρίτη με ένα μείγμα δύο μερών ασβεστίου και ενός αργιλίου. Μεταξύ των πολυάριθμων ενώσεων του β. οι πιο ενδιαφέρουσες είναι ο βαναδικός ανυδρίτης V_2O_5 , μάζα ερυθρόφαιη, και το μεταβαναδικό αμμώνιο NH_4VO_3 , ευρύτητα χρησιμοποιούμενες ως καταλύτες στις

οξειδώσεις, π.χ. για την παραγωγή του νάιλον, του θειικού οξέος με τη μέθοδο επαφής, στην οξείδωση της ζάχαρης σε οξαλικό οξύ. Το β. χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία για την παρασκευή ειδικών χαλύβων (χάλυβας με βανάδιο), στους οποίους προσδίδει ειδική σκληρότητα και αντοχή.



Οι ενεργειακές υποδομές μίας χώρας όπως είναι τα διυλιστήρια, οι πετρελαιοπηγές και οι αγωγοί μεταφοράς καυσίμων είναι αναπόφευκτα στόχοι βομβαρδισμών κατά τη διάρκεια των πολέμων. Η ανεξέλεγκτη καύση του πετρελαίου είτε εξαιτίας της άμεσης καταστροφής των εγκαταστάσεων, είτε εξαιτίας των πυρκαγιών που ξεσπούν στις γύρω περιοχές-, οδηγεί στην εκπομπή πολυαρωματικών υδρογονανθράκων σε υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίοι λόγω της σκόνης του αέρα εγκλωβίζονται στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας αυξάνοντας την έκθεση των ανθρώπων σε αυτά. Άλλες τοξικές ουσίες που εκλύονται είναι μεταξύ άλλων το μονομερές βινυλοχλωρίδιο, το διοξείδιο του θείου, το διοξείδιο και το μονοξείδιο του άνθρακα, η αιθάλη, ο μόλυβδος, το διοξείδιο του θείου, διάφορες πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), τα οξείδια του αζώτου και βαρέα μέταλλα (κυρίως Βανάδιο, Αργίλιο, Σίδηρος και Ψευδάργυρος). Οι τοξικές αυτές ουσίες καλύπτουν φυτά και κτήρια και εισπνέονται από ανθρώπους και ζώα.

4.1.1 Εισαγωγή στο βανάδιο

Το βανάδιο ανήκει στην ομάδα των μετάλλων μετάπτωσης= (αλλαγής από το ένα τύπο στον άλλο η από την μια μορφή σε άλλη) μαζί με το τιτάνιο, το χρώμιο, το μαγγάνιο και το σίδηρο. Λίγα πράγματα είναι γνωστά σχετικά με τις επιπτώσεις του βαναδίου στα βιολογικά συστήματα

Το βανάδιο (cas 7440-62-2) είναι ένα μεταβατικό μέταλλο με ατομικό αριθμό 23 και ατομικό βάρος 50,94. Είναι ένα έντονο λευκό, μαλακό, εύπλαστο μεταλλικό στοιχείο

με 2 ισότοπα (οι πυρήνες του έχουν τον ίδιο αριθμό πρωτονίων αλλά διαφορετικούς αριθμούς νετρονίων). Όπως συμβαίνει και με άλλα μεταλλικά στοιχεία που ανήκουν στην κατηγορία των μεταβατικών μετάλλων, το βανάδιο σχηματίζει πολυάριθμα και συχνά περίπλοκα μίγματα (χημικές ενώσεις) λόγω των πολλών χημικών δυνατοτήτων του να ενώνεται (να συνδυάζεται) σε συγκεκριμένες αναλογίες με άλλα άτομα ή ομάδες ατόμων. Το βανάδιο μπορεί να ενεργήσει ως μέταλλο ή ως μη μέταλλο και μπορεί να σχηματίσει κατιονικά και ιονικά άλατα, αλλά η ακριβής φύση πολλών από τα ιόντα του σε υδατώδες διάλυμα είναι ακόμη άγνωστη. Τα άλατα του βαναδίου (+2) και του βαναδίου (+3) είναι δυνατά οξειδωτικά μειωτικά μέσα (όπου ένα άτομο ή μόριο βαναδίου χάνει ηλεκτρόνια τα οποία μεταβαίνουν σε ένα άλλο άτομο ή μόριο) και οξειδώνονται άμεσα στον αέρα. Το βανάδιο (+4) και το βανάδιο (+5) συνήθως βρίσκονται συνδεδεμένα με το οξυγόνο ως ένα πολυμορφικό οξειανιο αρνητικής φόρτισης το οποίο έχει την τάση να ενώνεται με πολυσήμους ιονικούς δεσμούς όπως είναι ο φώσφορος και το θείο. Το βανάδιο (+5) μειώνεται στο βανάδιο (+4) μέσω σχετικά μαλακών οξειδωτικών μειωτικών μέσων. Σχεδόν όλες οι χημικές ενώσεις του βαναδίου (+4) είναι ανιονικές και λίγες είναι μη ηλεκτρολύτες. Το βανάδιο σε κατάσταση οξειδώσεως σχηματίζει ένα μεγάλο αριθμό από 5 ή 6 συντεταγμένων χημικών ενώσεων οι οποίες βρίσκονται στο αργό πετρέλαιο. Η ικανότητα του βαναδίου να είναι είτε ένα αρνητικό φορτισμένο ή θετικά φορτισμένο μέταλλο καταλήγει σε μια μεγάλη ποικιλία χημικών. Στην πραγματικότητα, το βανάδιο έρχεται δεύτερο μετά τον άνθρακα σχετικά με τον αριθμό των χημικών ενώσεων που μπορεί να σχηματίσει. Το καθαρό βανάδιο είναι πολύ ανθεκτικό στην οξείδωση των μετάλλων σε απλά αερωμένα αλατούχα διαλύματα. Είναι αμφυτερικό = (ικανό να αντιδράσει είτε ως οξύ είτε ως βάση) και βασικό στις χαμηλότερες καταστάσεις οξείδωσης και οξικό στις υψηλότερες καταστάσεις οξείδωσης.

Αν και το βανάδιο κατανέμεται ευρέως (υπάρχει σε μεγάλο βαθμό) στο φλοιό της γης συχνά βρίσκεται σε μικρές ποσότητες (σε χαμηλή περιεκτικότητα). Τα πιο σταθερά είδη βαναδίου περιλαμβάνουν το βανάδιο τύπου (IV) και το βανάδιο τύπου (V). Έχει αυξηθεί η έρευνα τις τελευταίες 3 δεκαετίες σχετικά με τους πιθανούς βιολογικούς και μεταβολικούς ρόλους του βαναδίου πάνω στους οργανισμούς και οι πρόσφατες δημοσιεύσεις δείχνουν ότι η παρουσία του βαναδίου είναι απαραίτητη για τα πρωτεύοντα ζώα και για τους ανθρώπους.

Το βανάδιο και οι χημικές ενώσεις του βαναδίου μπορούν να βρεθούν στον φλοιό και στα πετρώματα της γης, σε μερικά σίδηρο-μεταλλεύματα και στα κοιτάσματα αργού πετρελαίου (μαζούτ). Το βανάδιο είναι ευρέως διασκορπισμένο στο περιβάλλον με πολλούς τρόπους, όπως το ξέπλυμα των βράχων μέσω της βροχής, την καύση του άνθρακα και των παραγώγων του, την χρήση λιπασμάτων και τα υπολείμματα της σκουριάς από τις βιομηχανίες επεξεργασίας ατσαλιού. Ως αποτέλεσμα, το βανάδιο αποδεσμεύεται όλο και περισσότερο μέσα στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή χάλυβα - ατσαλιού καουτσούκ, πλαστικών, κεραμικών και άλλων χημικών. Το βανάδιο εισέρχεται στο περιβάλλον κυρίως από φυσικές και από τα πετρέλαια καύσης. Παραμένει στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος για πολύ καιρό και ενώνεται με άλλα στοιχεία και σωματίδια. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του βαναδίου επιλεγμένων τροφών, κατέδειξε ότι τα αναψυκτικά, τα λίπη, τα έλαια, τα φρέσκα φρούτα και τα λαχανικά περιείχαν το λιγότερο βανάδιο το οποίο ποικίλει από $< 0,001-0,005 \text{Mg/Kg}$

Το βανάδιο απελευθερώνεται σε μεγάλες ποσότητες στο περιβάλλον μέσω της ανθρώπινης δράσης, κυρίως από την καύση στερεών καυσίμων, ειδικά το πετρέλαιο και μέσω διαφόρων βιομηχανικών διεργασιών. Πολύ γνωστές πηγές έκθεσης είναι ο καθαρισμός των μπόιλερ των ατμολεβητών και η παράγωγή του πεντοξειδίου του βαναδίου (V_2O_5), ενός καταλύτη που χρησιμοποιείται ως υλικό εκκίνησης για την παραγωγή του σιδηροβαναδίου και η χρήση του ως κράμα σιδήρου. Επιπλέον πολλές μεταλλουργικές διεργασίες περιλαμβάνουν την παραγωγή του βαναδίου το οποίο περιέχει ατμούς οι οποίοι συμπυκνώνονται για σχηματίσουν αναπνεύσιμα αεροζόλ. Επομένως η αξιολόγηση πιθανών επιπτώσεων του βαναδίου στην υγεία των ανθρώπων πρέπει να ελεγχθούν σε βάθος και πρέπει επίσης να καθιερωθούν οι πρότυπες (σταθερές) τιμές αναφοράς του βαναδίου στο αίμα, στον ορό του αίματος, στα ούρα ανθρώπων που έχουν εκτεθεί χωρίς να έχουν σχέση με τα προαναφερόμενα επαγγέλματα ως βάση για την αξιολόγηση της ανθρώπινης έκθεσης στο βανάδιο και των τοξικολογικών του κινδύνων. Έχει χρησιμοποιηθεί μια μεγάλη γκάμα τεχνικών για τον προσδιορισμό των ειδών του βαναδίου καθώς και την μέτρηση της περιεκτικότητας στα βιολογικά και περιβαλλοντικά συστήματα. Αυτές κυρίως περιλαμβάνουν τις σταθερές τεχνικές ατομικής φασματοσκοπησης και μεθόδων διαχωρισμού σε συνδυασμό με ένα ευαίσθητο ανιχνευτή, οι οποίες τροποποιούνται προς το καλύτερο προκειμένου να προσδιοριστεί η ανάλυση καθώς και ο ποσοτικός προσδιορισμός των ιχνοστοιχείων βαναδίου τόσο στα βιολογικά όσο και στα

περιβαλλοντικά συστήματα. Σε ότι αφορά στις μεθόδους διαχωρισμού για την ανίχνευση μεταλλικών ιόντων βαναδίου στα βιολογικά και περιβαλλοντικά συστήματα έχει αναπτυχτεί μια ποικιλία σύνθετων τεχνικών, οι οποίες περιλαμβάνουν την τριχοειδή ηλεκτροφότιση, (την εισαγωγή σε υγρό διάλυμα ηλεκτρόδιων για την δημιουργία ενός ηλεκτρικού πεδίου για την κίνηση ηλεκτρισμένων σωματιδίων), την χρωματογραφηση του υγρού(Ic)με διάφορα σχέδια ανίχνευσης.

Στον τομέα της ατομικής φασματοσκόπησης για την μέτρηση του βαναδίου έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες ατομικές φασματομετρικές τεχνικές όπως η φασματομετρηση ατομικής απορρόφησης (AAS) με ψεκαστές φλόγας(καμινέτα) και ψεκαστές με γραφίτη, φασματομετρηση οπτικής εκπομπής πλάσματος (icp-oes) και η φασματομετρηση φθορισμού με ακτίνες X (XRF). Επί πλέον έχουν μελετηθεί φασματομετρικές μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούνται συχνά για την μέτρηση της περιεκτικότητας των ειδών του βαναδίου λόγω της απλότητας και του χαμηλού κόστους οργάνων που χρησιμοποιούνται. Επί πλέον υπάρχει μια πλήρης (περιεκτική) μελέτη που αφορά στις εξελίξεις για τον ποσοτικό προσδιορισμό του βαναδίου στο πετρέλαιο και στα προϊόντα πετρελαίου με την χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών.

Σύμφωνα με την γεωλογική ερευνά του Καναδά, κοιτάσματα βαναδίου και περιπτώσεις μεταλλευμάτων βαναδοσιδηρου μπορούν να βρεθούν σε όλες τις επαρχίες και τις περιοχές του Καναδά. Τα πιο σημαντικά γνωστά κοιτάσματα βρίσκονται στην επαρχία του Quebec, της Alberta, της British Columbia και των περιοχών της επαρχίας του Yukon. Τα πιο πολλά από τα περίπου 20 πρωτεύοντα ορυκτά που φέρουν βανάδιο έχουν βρεθεί στον Καναδά, ενώ υπάρχουν λίγα δευτερεύοντα ορυκτά. Τα πρωτεύοντα υλικά γενικά συσχετίζονται με κοιτάσματα πυρογενών πετρωμάτων ,μιγμάτων ανθρακικών ελατών, μαγνητικών μιγμάτων που φέρουν τιτάνιο καθώς και μιγμάτων χρωμίτη, σιδήρου και μαγγανίου. Η περιεκτικότητα του βαναδίου στα εδάφη σχετίζεται με εκείνη των μητρικών πετρωμάτων από τα οποία έχουν σχηματιστεί με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στους σχιστόλιθους και αργιλικά εδάφη. Το βανάδιο είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο στα στρώματα των εδαφών, αλλά μερικές φορές υπάρχει υψηλότερη περιεκτικότητα στο πάνω στρώμα, πιθανόν προκαλούμενο από τον βιοκυκλο των φυτών. Σύμφωνα με την βάση δεδομένων των μετάλλων εδάφους της υπηρεσίας προστασίας του εδάφους, οι φυσικές μέσες συγκεντρώσεις βαναδίου στα καναδικά εδάφη ποικίλουν

από 38-42 mg kg⁻¹ με συγκεντρώσεις που τείνουν να αυξάνονται με το βάθος. Οι ελάχιστες τιμές είναι 10 mg kg⁻¹ και οι μέγιστες τιμές είναι 90 mg kg⁻¹.

Αναλυθήκαν δείγματα εδάφους τα οποία συγκεντρώθηκαν σε ολόκληρη την επαρχία του Ontario του Καναδά από άθικτους, παλιούς αστικούς και αγροτικούς τόπους οι οποίοι δεν είχαν επηρεαστεί από τοπικές πηγές μόλυνσης προκειμένου να προσδιοριστούν οι μέσες συγκεντρώσεις βαναδίου. Το 98% των δειγμάτων των εδαφών που αναλύθηκαν για την μέτρηση του βαναδίου ήταν 71 mg kg⁻¹ για τους παλιούς αστικούς τόπους και 77 mg kg⁻¹ για τους αγροτικούς τόπους. Οι αναλυτικοί μέθοδοι που προτάθηκαν για το βανάδιο από την CCME περιλαμβάνουν τις μεθόδους SM 3111D, SM 3120B και την μέθοδο 6010 της υπηρεσίας προστασίας του περιβάλλοντος των Η. Π. Α.

4.1.2 Ιστορικά στοιχεία

Το βανάδιο παρασκευάστηκε το 1801 από τον Ισπανό χημικό Αντρές ντελ Ρίο (Andrés Manuel del Río), ο οποίος μελετούσε δείγμα που είχε ανακαλύψει στο Μεξικό, όπου βρισκόταν εγκατεστημένος. Κάνοντας αρκετά πειράματα, πείστηκε ότι είχε ανακαλύψει ένα νέο στοιχείο, του οποίου οι ενώσεις είχαν πολλά και ποικίλα χρώματα, γι' αυτό και το ονόμασε "παγχρώμιο". Αργότερα, διαπίστωσε ότι οι περισσότερες ενώσεις του, όταν θερμαίνονταν, αποκτούσαν ερυθρό χρώμα, και του απέδωσε το όνομα "ερυθρόνιο" (από το ελληνικό "ερυθρός"). Για να βεβαιωθεί για την ανακάλυψή του, έστειλε δείγματα στο διάσημο χημικό της εποχής Χούμπολντ (Humboldt), ο οποίος τα απέστειλε στον Γάλλο χημικό Κολέ-Ντεκοτίλ (Collet-Descotils), ο οποίος, όμως, εντοπίζοντας και ενώσεις του χρωμίου στα δείγματα, συμπέρανε εσφαλμένα ότι επρόκειτο απλά για χρώμιο μη επαρκώς καθαρό. Ο ντελ Ρίο κατέληξε και αυτός στο συμπέρασμα ότι πράγματι είχε κάνει λάθος και σταμάτησε τις έρευνές του. Χρειάστηκε να περάσουν περίπου τριάντα χρόνια για να ανακαλυφθεί ξανά από το Σουηδό χημικό Νιλς Σέφστρεμ (Nils Gabriel Sefström). Αυτός διαπίστωσε την πολυχρωμία των ενώσεων του νέου στοιχείου και του απέδωσε το όνομα "Βανάδιο", από τη θεά της Σκανδιναβικής Μυθολογίας Βανάντις (Vanadis). Σε σχεδόν τελείως καθαρή μορφή παρασκευάστηκε το 1867 από τον Βρετανό Χένρι Ρόσκο (Henry Enfield Roscoe)

4.1.3 Προέλευση

Το βανάδιο απαντάται σε περίπου 65 διαφορετικά ορυκτά. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι ο καρνοτίτης ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 1-3H_2O$), ο βαναδίνιτης

(Pb₅(VO₄)₃Cl), ο ροσκοελίτης (K(V,Al,Mg)₂AlSi₃O₁₀(OH)₂ και ο πατρονίτης (VS₄)[2].

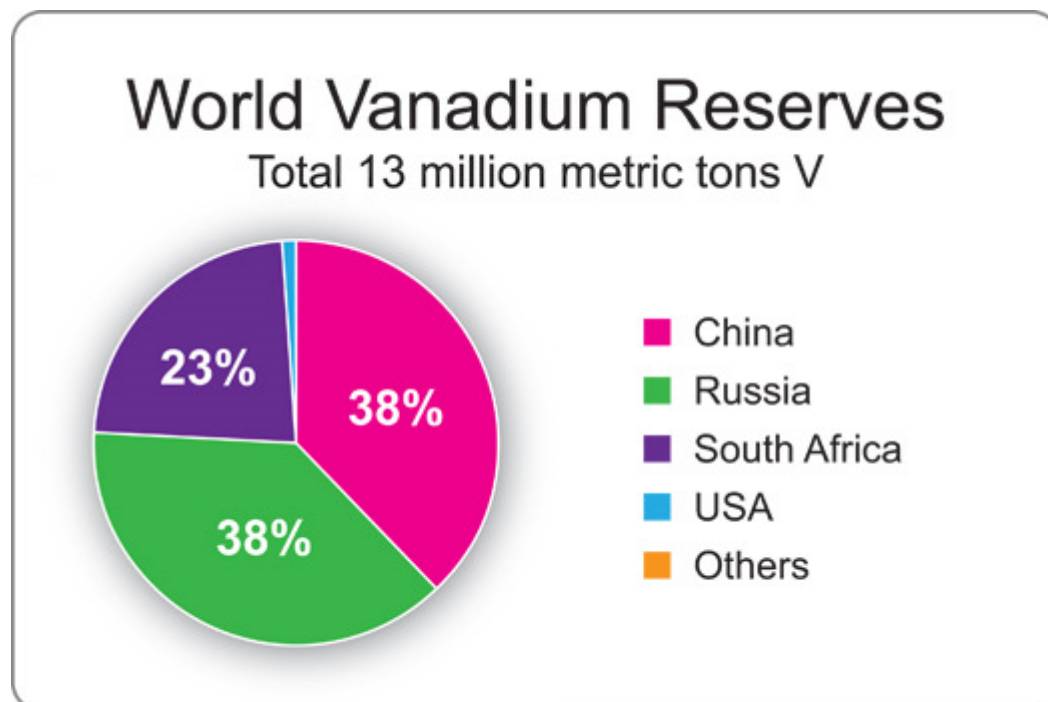


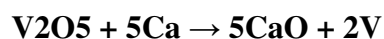
FIGURE 2: WORLD VANADIUM RESERVES

Απα

ντάται, επίσης, σε ορισμένα κοιτάσματα αργού πετρελαίου, ορυκτών ανθράκων και βιτουμενίτες. Η εμφάνισή του εκεί πρέπει να συνδέεται με την ανεύρεσή του στο κυκλοφορικό σύστημα ορισμένων σύγχρονων κατώτερων οργανισμών (εχνοδέρμων), όπου υποκαθιστά εν μέρει το σίδηρο στην αιμοσφαιρίνη. Φασματοσκοπικά έχει εντοπιστεί η ύπαρξή του σε αρκετά άστρα.

4.1.4 Παρασκευές

Στις περισσότερες περιπτώσεις το βανάδιο αποτελεί παραπροϊόν παρασκευής άλλων μετάλλων: τα βαναδιούχα υπολείμματα συνθερμαίνονται με χλωριούχο νάτριο ή ανθρακικό νάτριο στους 900ο C, οπότε προκύπτει βαναδικό νάτριο (NaVO₃). Αυτό εκπλύνεται με νερό και ύστερα τήκεται, δίνοντας πεντοξειδίο του βαναδίου (V₂O₅). Στη συνέχεια γίνεται αναγωγή του οξειδίου με ασβέστιο (μέθοδος McKechnie - Seybair):



.

4.1.5 Ιδιότητες

Το βανάδιο είναι αργυρόλευκο μέταλλο, με ισχυρή λάμψη σε πρόσφατες τομές του, μαλακό και εύθρυπτο. Παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα στη διάβρωση, καθώς δεν προσβάλλεται από καυστικά αλκάλια, υδροχλωρικό οξύ και θειικό οξύ, δεν αντιδρά

με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας ούτε προσβάλλεται από το θαλάσσιο νερό. Ωστόσο, σε σχετικά μέσες θερμοκρασίες (660o C) αντιδρά άμεσα με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Γι' αυτό το λόγο δε χρησιμοποιείται αυτούσιο, αλλά υπό μορφή κραμάτων, ιδιαίτερα με σίδηρο δίνοντας βαναδιούχους χάλυβες, οι οποίοι παρασκευάζονται όχι από καθαρό μέταλλο αλλά με ανάμιξη πεντοξειδίου του βαναδίου με χάλυβα.



Το βανάδιο προκαλεί τοξικά συμπτώματα στα φυτά ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Το βανάδιο, είναι απαραίτητο σε πολύ μικρές ποσότητες για τη φωτοσύνθεση και σε ενζυμικές λειτουργίες βιολογικών οργανισμών. Υψηλότερες συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών είναι τοξικές για τα έμβια όντα που ζουν στο έδαφος

4.1.6 Χρήσεις

Βιομηχανικές χρήσεις

Το βανάδιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή ειδικών κραμάτων, ιδιαίτερα χάλυβων, καθώς αποτελεί σημαντικό παράγοντα σταθεροποίησης των σιδηροκαρβιδίων.

Το βανάδιο έχει σημαντικές βιομηχανικές χρήσεις κυρίως στα μεταλλουργεία σιδηρού όπου το 75-85 % όλου του παραγόμενου βαναδίου χρησιμοποιείται ως ένα προσθετικό κράματος (μείγματος μέταλλου) στην κατασκευή ειδικών τύπων χάλυβα. Σπάνια χρησιμοποιείται το καθαρό βανάδιο επειδή αυτό αντιδρά εύκολα με το οξυγόνο, το άζωτο και τον άνθρακα σε μια σχετικά χαμηλή θερμοκρασία 300⁰ C . Το βανάδιο είναι συστατικό μέρος των ατσάλινων κομματιών (βεργών) τα οποία χρησιμοποιούνται στις κατασκευές κτηρίων στα μεταφορικά μέσα, στη μηχανολογία και στην κατασκευή ατμολεβητών και στα εργαλεία από χάλυβα. Προστίθεται στο ατσάλι είτε με την μορφή σιδηροβαναδίου είτε με την μορφή καρβιδίου (ανθρακικού μίγματος)

Οι ενώσεις του έχουν ποικίλες χρήσεις: Το πεντοξείδιο του χρησιμοποιείται στην κεραμική και είναι από τους σημαντικότερους καταλύτες της πετροχημικής βιομηχανίας και στην παρασκευή θειικού οξέος. Το βανάδιο είναι επίσης ένα κύριο στοιχείο σε κράματα τιτανίου υψηλής αντοχής. Κράματα βαναδίου με μη σιδηρικά μέταλλα (π. χ. αλουμίνιο, τιτάνιο και χαλκός) χρησιμοποιούνται ευρέως στην ατομική βιομηχανία, στην κατασκευή αεροσκαφών και στην τεχνολογία του διαστήματος.

Στην βιομηχανία χημικών τα οξείδια του βαναδίου και τα άλατα βαναδίου οξέως έχουν σημαντικές εφαρμογές ως καταλύτες στη σύνθεση του θειικού οξέως και των πλαστικών για την οξειδωση των οργανικών μειγμάτων, την διάσπαση του πετρελαίου, τον καθαρισμό των καυσαερίων στους καταλύτες των αυτοκινήτων και στην οξειδωση της αιθυλικής αλκοόλης.

Το πεντοξείδιο του βαναδίου και διάφορα άλλα άλατα του βαναδίου χρησιμοποιούνται στη παραγωγή λάκκας /βερνικιού και χρωμάτων καθώς και ως υγρό εμφάνισης φωτογραφιών ως μέσω ευαισθητοποίησης στην εμφάνιση φωτογραφιών και ως μέσω χρωματισμού στην φωτογράφιση και στην κινηματογράφιση (σινεμά). Οι ποσότητες του βαναδίου που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία χημικών είναι συνήθως μικρές και μερικό ανακυκλωμένο βανάδιο χρησιμοποιείται ως καταλύτες.

Στον Καναδά η κύρια βιομηχανική χρήση του βαναδίου αφορά στην παραγωγή ανθεκτικού κράματος χάλυβα, εργαλείων και καλουπιών χάλυβα η οποία χρήση του αποτελεί περίπου το 85% της συνολικής του κατανάλωσης, ένα άλλο 10% χρησιμοποιείται στην κατασκευή κραμάτων τιτανίου-αλουμινίου για την βιομηχανία της αεροναυπηγικής και του διαστήματος. Το υπόλοιπο 5% της παραγωγής βαναδίου χρησιμοποιείται κυρίως στην βιομηχανία χημικών ως καταλύτες στην παραγωγή πλαστικών, θειικών και αζωτούχων οξέων ως διαβρωτικό στις βαφές και στα μελάνια εκτύπωσης σε υφάσματα.

Τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας που χρησιμοποιούν στερεά καύσιμα (όπως πετρέλαιο, κάρβουνο) προκαλούν την πιο ευρεία εκπομπή βαναδίου στο περιβάλλον. Το βανάδιο επίσης υπάρχει επίσης στα αέρια των καμινάδων και στα αιωρούμενα σωματίδια. Η καύση των απόβλητων κάρβουνου και η απόρριψη (πέταμα) της καρβονόσκονης σε περιοχές εξόρυξης κάρβουνου αποτελούν επίσης σημαντικές πηγές εκροής (εκπομπής) στην ατμόσφαιρα. Άλλες σημαντικές πηγές εκπομπής αερίων είναι η επαναρευστοποίηση μεταλλεύματος από υπολείμματα χάλυβα, η μετατροπή μεταλλεύματος που φέρουν τιτάνιο, η μετατροπή βαναδικων μαγνητικών μεταλλευμάτων σε ατσάλι, το ψήσιμο των σκουριών (μεταλομαζας, τέφρας) βαναδίου,

οι υψικάμινοι ρευστοποίησης πεντοξειδίου του βαναδίου και οι ηλεκτρικοί υψικάμινοι (κλίβανοι) στους οποίους ρευστοποιείται (λιώνει) το μέταλλευμα σιδηροβαναδίου.

4.1.7 Άνθρωπος

Οι πλουσιότερες πηγές βαναδίου είναι τα ψάρια, το μαύρο πιπέρι και οι ηλιόσποροι. Εντούτοις το μέταλλο αυτό μπορεί επίσης να βρεθεί στα σιτηρά, τα κρέατα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα

Μικρές συγκεντρώσεις βαναδίου είναι ωφέλιμες για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, ζώων και ανώτερων φυτών. Το βανάδιο αποτελεί ένα βασικό ιχνοστοιχείο σε μερικούς οργανισμούς π.χ. βακτήρια μετατροπής του αζώτου στην ατμόσφαιρα σε οργανικές ενώσεις οι οποίες προσλαμβάνονται-απορροφώνται από τα φυτά. Έχει διαπιστωθεί ότι μπορεί να αντικαταστήσει το μολυβδαίνιο στη δέσμευση του N₂ από τα Rhizobia=(βακτήρια του εδάφους που αναπτύσσονται στην περιοχή των ριζών του φυτού και έχουν σκοπό την δέσμευση του αζώτου.) Αύξηση της ανάπτυξης στο σπαράγγι, το ρύζι, το κριθάρι και τον αραβόσιτο έχει διαπιστωθεί ότι οφείλεται στο βανάδιο. Οι ανάγκες των φυτών είναι μικρότερες των 2ppb σε ξηρό βάρος, ενώ η συγκέντρωση στα φυτά είναι κατά μέσο όρο περίπου 1ppm.

Ορισμένες ενώσεις του χρησιμοποιούνται ως συμπληρώματα διατροφής για το "body building" επειδή αυξάνουν την παραγωγή ινσουλίνης. Το θεικό βανάδιο έχει αποδειχθεί ότι λειτουργεί όπως η ινσουλίνη στον μεταβολισμό της γλυκόζης σε δοκιμές που έγιναν σε ζώα και ανθρώπους. Κλινικές μελέτες έδειξαν μια σημαντική μείωση της ανάγκης για ινσουλίνη σε ασθενείς τόσο με ινσουλινοεξαρτώμενο σακχαρώδη διαβήτη όσο και σε μη-ινσουλινοεξαρτώμενο διαβήτη. Κάποιος εκτίθεται στο βανάδιο κυρίως δια της λήψης- βρώσης υψηλότερων επιπέδων του σε μερικές τροφές, καθώς και δια της αναπνοής αέρος κοντά σε μια βιομηχανία η οποία καταναλώνει πετρέλαιο η άνθρακα.

4.1.8 Τοξικότητα βαναδίου

Η τοξικότητα, η βιοδιαθεσιμότητα και οι ιδιότητες μεταφοράς ενός χημικού στοιχείου εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον χημικό του τύπο. Η μέθοδος προσδιορισμού της συνολικής ποσότητας ενός στοιχείου που χρησιμοποιείται στο παρελθόν προκειμένου να διακριβωθούν οι ενδεχόμενοι κίνδυνοι, για την υγεία ή τα οφέλη, είναι από μόνη της ανεπαρκής. Προκειμένου να κατανοηθεί πλήρως η βιοχημική επίδραση των στοιχείων στους ζωντανούς οργανισμούς δεν αρκεί μόνο ο προσδιορισμός των ειδών που έχουν σχηματιστεί εντός μιας συγκεκριμένης

περιβαλλοντικής η βιολογικής μάζας πετρωμάτων, αλλά χρειάζεται επίσης η ακριβής μέτρηση της ποσότητας εκείνων των στοιχείων. Η ανάλυση που γίνεται σε ένα δείγμα βιολογικής μάζας πετρωμάτων για την αναγνώριση και τον ποσοτικό προσδιορισμό ενός ή περισσότερων διακριτών μετάλλων είναι γνώστη ως διαχωρισμός των ειδών.

Το βανάδιο στο περιβάλλον προέρχεται από διαφορετικές πηγές όπως το ξέπλυμα των φυσικών πετρωμάτων (μέσω της βροχής) από την μόλυνση της χρήσης λιπασμάτων και τις σκουριές από τα ιζήματα (κατακάθια) της βιομηχανίας χάλυβα/ατσαλιού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την όλο και περισσότερο απελευθέρωση – μόλυνση του βαναδίου στο έδαφος, στο νερό και στην ατμόσφαιρα. Ο Vachirapatama και άλλοι (2011) έδειξαν ότι τα φωσφορούχα πετρώματα και τα λιπάσματα ήταν μολυσμένα με υψηλές συγκεντρώσεις βαναδίου (90-180mg/kg). Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι η χρήση αυτών των φωσφορούχων πετρωμάτων και φωσφορούχων λιπασμάτων μπορεί να προκαλέσει την ευρεία κλίμακας εξάπλωσης του βαναδίου στο έδαφος, το νερό και στα λαχανικά.

Το βανάδιο τύπου V^{5+} θεωρείται ότι πιθανός είναι ένας επικίνδυνος ρύπος και κατατάσσεται στην ίδια κατηγορία όπως ο υδράργυρος, μόλυβδος και το αρσενικό. Το βανάδιο κατατάσσεται στη λίστα νούμερο 2 της υπηρεσίας προστασίας του περιβάλλοντος των ΗΠΑ ως ένα υποψήφιο ρυπογόνο και υπάρχουν ρυθμιστικές κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με το βανάδιο σε μερικές πολιτείες των ΗΠΑ. *Η τοξικότητα της εξελικτικής διαδικασίας διαμόρφωσης καινούργιων ειδών βαναδίου είναι περιορισμένη.* Το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας που δημοσιεύτηκε αφορά κυρίως την συνολική συγκέντρωση του βαναδίου στο έδαφος. Το βανάδιο μπορεί να προληφθεί από τους ανθρώπους μέσα από τα τρόφιμα όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι τοξικό για τους ανθρώπους. Επιπλέον μελέτη του 2006 δημοσίευσε ότι το βανάδιο είναι τοξικό και για τα ψάρια. Ο πεντασθενής τύπος βαναδίου είναι γνωστό ότι έχει θετικές συνέπειες. Το βανάδιο γενικά ενεργεί ως πηγή τοξινών στους ανθρώπους και μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της αναπνευστικής οδού, αν και ο προσδιορισμός των επιπέδων της έκθεσης η οποία προκαλεί τέτοιες επιπτώσεις δεν έχει καταστεί δυνατόν να γίνει.

Λόγω της τοξικότητας του βαναδίου στα βιολογικά συστήματα, έχει υπάρξει σημαντικό ενδιαφέρον σχετικά με την περιεκτικότητα του βαναδίου και τον προσδιορισμό της τιμής των επιπέδων του. Έχουν υπάρξει πολλές έρευνες όπου συζητιέται το θέμα της αφαίρεσης του βαναδίου από τα απόβλητα νερού και από το νερό του εδάφους. Παρόλα αυτά, έχει γίνει μικρή έρευνα σχετικά με την

παρακολούθηση (ανίχνευση) των συγκεντρώσεων του βαναδίου στο έδαφος καθώς αυτό επηρεάζεται από τις ιδιότητες του εδάφους.

Το βανάδιο έχει πιθανές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων και των ζώων καθώς και στην ανάπτυξη των φυτών. Η έκθεση του Heinemann (2000) έδειξε ότι οι ασθενείς οι οποίοι χρησιμοποίησαν διαλύματα λευκοματινης τα οποία περιείχαν υψηλά επίπεδα βαναδίου θα μπορούσαν να υποστούν ζημιά στους νεφρούς, ειδικά εκείνοι οι ασθενείς που είχαν είδη επιβαρυσμένη λειτουργία των νεφρών. Είναι γνωστό ότι μερικοί άνθρωποι που ζουν στις κοινότητες στην βορειοανατολική Ταϊλάνδη υποφέρουν από προβλήματα υγείας που σχετίζονται με την κατάσταση υψηλής οξύτητας των ιστών των νεφρών. Πίστευαν ότι αυτό το πρόβλημα προερχόταν από υψηλά περιβαλλοντικά επίπεδα βαναδίου στο έδαφος καθώς ευρεθησαν υψηλότερα επίπεδα βαναδίου στα ούρα αυτών των ασθενών.

Η ανεπάρκεια του βαναδίου είναι υπεύθυνη για αρκετές φυσιολογικές δυσλειτουργίες οι οποίες περιλαμβάνουν τον θυρεοειδή, το διαβήτη και τον μεταβολισμό των λιπιδίων. Υπάρχουν αναφορές οι οποίες συμπεραίνουν ότι η έκθεση σε σωματίδια πεντοξείδιο του βαναδίου (V_2O_5) προκάλεσε πνευμονολογικές νεοπλασίες σε αρουραίους και ποντίκια. Μελέτες που έγιναν σε ζώα υποδηλώνουν ότι η πρόσληψη στοιχειώδους βαναδίου που ξεπερνά τα 10mg οδηγεί σε τοξικολογικά αποτελέσματα. Αυτές οι μελέτες δείχνουν ότι η τοξικότητα έχει προκαλέσει αιματολογικές, βιοχημικές, αναπαραγωγικές και αναπτυξιακές μεταβολές, υπερβολική συσσώρευση βαναδίου στα κόκκαλα, στους νεφρούς και στο ήπαρ. Η τοξικότητα του βαναδίου προκαλεί επίσης οξειδωτικές επιπτώσεις στα λιπίδια. Παρατηρήθηκε επίσης ότι η μόλυνση του βαναδίου κυρίως από τα κατέλειπα των λιπασμάτων έχει τοξικές επιπτώσεις στα θηλαστικά ζώα. Αναφέρθηκε ότι πολλά βοοειδή δηλητηριαστήκαν μετά το τάϊσμα τους με μολυσμένη φρέσκια χλόη.

4.1.9 Ανεπιθύμητες ενέργειες/αντενδείξεις

Τα υψηλά επίπεδα βαναδίου στο αίμα έχουν συνδεθεί με μανιοκαταθλιπτικές διαταραχές.

Χαμηλές συγκεντρώσεις του βαναδίου είναι ευεργετικές για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, των ζώων και των ανώτερων φυτών. Παρ' όλο που θεωρείται

απαραίτητο για το πράσινο φύκι *Scenedesmus*, δεν υπάρχουν ακόμη στοιχεία ότι το βανάδιο είναι απαραίτητο για τα ανώτερα φυτά. Έχει επίσης αναφερθεί ότι μπορεί να συντελέσει στη λειτουργία των βιολογικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Αύξηση στην ανάπτυξη, η οποία αποδίδεται στο βανάδιο, έχει αναφερθεί για το σπαράγγι, το ρύζι, το μαρούλι, το κριθάρι και τον αραβόσιτο. Η ανάγκη των φυτών σε βανάδιο φαίνεται να είναι μικρότερη από 2 ppb (parts per billion) ξηρού βάρους, δεδομένου ότι η κανονική συγκέντρωση στο φυτικό υλικό υπολογίζεται κατά μέσο όρο στο 1 ppm (Havlin, 1999).

4.2. Έδαφος

Το βανάδιο αποτελεί ιχνοστοιχείο στη λιθόσφαιρα της γης και προέρχεται είτε από μητρική υλη ή από ανθρωπογενείς πηγές. Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές του βαναδίου στο έδαφος είναι η καύση άνθρακα, τα απόβλητα του άνθρακα και σωματιδίων από τη καύση του (αιθάλης) στην ατμόσφαιρα και η απελευθέρωση απόβλητων από χυτήρια και μεταλλουργία. Το βανάδιο εισχωρεί επίσης στο περιβάλλον από φυσικές πηγές, όπως η σκόνη των ηπείρων, τα θαλάσσια αεροζόλ= (αιωρούμενα αέρια και υγρά σωματίδια προερχόμενα από τη θάλασσα) καθώς και από τις ηφαιστιογενείς εκπομπές. Σε αντίθεση με τους οργανικούς ρύπους, το βανάδιο δεν είναι βιοαπασπασομενο και μπορεί να συσσωρευτεί σε συγκεκριμένα οικοσυστήματα σε επίπεδο που μπορεί να είναι τοξικό για τους ζωντανούς οργανισμούς. Το βανάδιο βρίσκεται σε πολλές οξειδωτικές καταστάσεις καθώς και με την μορφή οξέων ανιόντων (σε συνδυασμό με οξυγόνο) η κατιόντων οξέως τα οποία σχηματίζονται στα διαλύματα. Στα φυσικά ύδατα το βανάδιο διαλύεται σε V^{4+} και V^{5+} τα οποία έχουν θρεπτικές αλλά και τοξικές ιδιότητες. Έχει αποδειχτεί ότι το βανάδιο είναι ένας δυνατός αναστολέας του νατρίου και του K-ATPase αστατινη, ενώ ο τύπος βαναδίου V^{4+} φαίνεται να είναι ένας πιο αδύναμος αναστολέας. Το βανάδιο είναι ένα ιχνοστοιχείο το οποίο εμπλέκεται στην μόλυνση του εδάφους, το οποίο προέρχεται είτε από μητρική υλη είτε από ανθρωπογενείς πηγές. Οι συνολικές συγκεντρώσεις του βαναδίου ποίκιλαν από 23mg kg^{-1} στα κοιτάσματα δίπλα στη θάλασσα και 179 mg kg^{-1} στα παραλίμνια κοιτάσματα.



Στη Γερμανία έχει μελετηθεί η απορρόφηση του βαναδίου από εδάφη τα οποία αντιπροσωπεύουν διαφορετικούς τύπους εδαφών. Εργαστηριακά πειράματα σχετικά με την απορρόφηση του βαναδίου σε 30 (τριάντα) εδάφη τύπου “Freund lich” έδειξαν την επικάλυψη ισόθερων βαναδίων. Τα δεδομένα προσρόφησης του βαναδίου

ομαδοποιούνται σε 4 (τέσσερις) κατηγορίες εδαφών σύμφωνα με τις ιδιότητές τους προσρόφησης (παρακράτησης) του βαναδίου. Για κάθε κατηγορία εδαφών (όπως αμμώδη εδάφη, επιφανειακά εδάφη, υπό-επιφανειακά εδάφη με $pH < 5.5$ και υπό-επιφανειακά εδάφη με $pH > 5.5$).

Το βανάδιο είναι μία από της οργανικές και μη οργανικές παραμέτρους για τις οποίες έχουν προσδιοριστεί οι οριακές τιμές από την Γερμανική ομάδα εργασίας (Lander) σε θέματα υδάτων. Οι τιμές αυτές χρησιμοποιούνται για την προληπτική προστασία των υπόγειων υδάτων προκειμένου να διατηρήσουν μια κατάσταση η οποία σε μεγάλο βαθμό δεν επηρεάζεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες.

4.2.1 Έδαφος-Φυτό

Το βανάδιο στο έδαφος ίσως να επηρεάζει τα φυτά ανάλογα με το είδος του εδάφους. Μετά από μια έρευνα που έγινε σε θερμοκήπιο το 1990 από τον Kaplan έχει διαπιστωθεί ότι η προσθήκη 80 mg βαναδίου ανά kg^{-1} σε αμμώδες έδαφος μείωσε σημαντικά τη βιομάζα του κόλιανδρου, ενώ ποσότητες 100 mg βαναδίου ανά kg^{-1} δεν είχαν καμία επίπτωση σε λασπώδες (πηλώδες) έδαφος άμμου. Η απόδοση της βιομάζας μειώθηκε με την προσθήκη $20,2 \text{ mg kg}^{-1}$ διττανθρακικού αμμωνίου του αποσπασμένου βαναδίου στο αμμώδες έδαφος. Η απόκλιση στην συσσώρευση του βαναδίου σε αυτούς τους 2 τύπους εδαφών αποδόθηκε στις διαφορές των ιδιοτήτων των εδαφών. Το έδαφος με λεπτότερη υφή είχε μεγαλύτερη δυνατότητα ανταλλαγής κατιόντων, περισσότερο ανταλλάξιμο ποτασιο και καίσιο, περισσότερο άμορφο αλουμίνιο και οργανική υλη και κατάφερε να διατηρήσει το βανάδιο πιο ισχυρό από ότι το έδαφος με τραχεία υφή. Αν και η τοξικότητα του βαναδίου στα φυτά μπορεί να συμβεί με συγκεντρώσεις στους ιστούς τους περίπου 2 mg kg^{-1} βαναδίου ξηρού βάρους σύμφωνα με την έρευνα του Kabota το 2001 στην έρευνα του Kaplan που έγινε το 1990 στο φυτό κόλιανδρο, οι συγκεντρώσεις ποσότητας βαναδίου $71,80 \text{ mg kg}^{-1}$ ξηρού βάρους δεν ήταν επαρκές (ικανό) να προκαλέσουν τοξικότητα.

Έχουν γίνει μελέτες σχετικά με την κατανομή των ειδών του βαναδίου ανάμεσα στο έδαφος και στα φυτά στα περίχωρα ενός ορυχείου. Υπήρξε διαρροή νερού στα περίχωρα αυτής της περιοχής από την σήραγγα του ορυχείου μετά την κατάρρευση του πριν λίγο καιρό. Τα είδη του βαναδίου προσδιοριστήκαν (ανιχνεύτηκαν) μέσω της μεθόδου της ηλεκτροθερμικής φασματομετρικής ατομικής απορρόφησης (ETAS) μετά το ξέπλυμα (διάχυση) των χημικών ενώσεων (μιγμάτων) του βαναδίου με $0,1 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ με όριο ανίχνευσης $0,2 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Η εγκυρότητα του προσδιορισμού (της

ανίχνευσης) του βαναδίου μέσω της ανάλυσης του CRMS με καλή αντιστοιχία των ευρημάτων βαναδίου σε σύγκριση με τις πιστοποιημένες τιμές. Η συγκέντρωση των ειδών βαναδίου κυμαίνονταν από 620-1680 $\mu\text{g g}^{-1}$ στο χώμα και 4-6 $\mu\text{g g}^{-1}$ στα δείγματα γρασιδιού. Η συνολική ποσότητα του βαναδίου κυμαινόταν από 1570-3600 $\mu\text{g g}^{-1}$ στο χώμα και από 8-13 $\mu\text{g g}^{-1}$ στο γρασίδι. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υπάρχει μια σημαντική ποσότητα βαναδίου (κατά περίπου 50%) στο έδαφος και στα φυτά με την μορφή ειδών βαναδίου τύπου (b).

Η μέση συγκέντρωση του βαναδίου στα εδάφη σε όλο το κόσμο ποικίλει από ίχνη μικροποσοτήτων μέχρι 400 $\mu\text{g g}^{-1}$ με ένα μέσο όρο των 150 $\mu\text{g g}^{-1}$. Μια από τις κυρίες πηγές του βαναδίου είναι από διάφορα πετρώματα (που πλένονται από την βροχή). Παρά το γεγονός ότι το βανάδιο τύπου (b) είναι το πιο τοξικό είδος, έχει δοθεί πολύ λίγη προσοχή στον προσδιορισμό βαναδίου τύπου (b) στο έδαφος και στα φυτά. Η υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των Η. Π. Α δεν έχει κατατάξει το βανάδιο ως ρύπο, πράγμα το οποίο θα απαιτούσε επείγουσα έρευνα και νομοθεσία, επειδή δεν υπάρχουν αποδεικτικά στοιχεία ότι κινδυνεύει ο γενικός πληθυσμός, είτε λόγω ανεπαρκείας αποδείξεων (προβλημάτων υγείας) είτε λόγω υπερβολικής έκθεσης στο βανάδιο. Επομένως, υπάρχουν πολύ λίγες χώρες, όπου τα επίπεδα βαναδίου και οι κανονισμοί για την μόλυνση του περιβάλλοντος το έδαφος με την παρουσία βαναδίου είναι αποδεκτοί, π.χ. η Ρωσία είναι μια από τις χώρες που έχει θεσπίσει το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο των 150 $\mu\text{g g}^{-1}$ βαναδίου στα αγροτικά εδάφη. Το βανάδιο έχει μια μέση περιεκτικότητα στο φλοιό του εδάφους της τάξης των 150 mg Kg^{-1} . Αυτό το γεγονός το τοποθετεί 14^ο στη σειρά της γεωχημικής περιεκτικότητας, κατατάσσοντας το μαζί με όπως το κοβάλτιο, το χαλκό, το μολυβδαίνιο και το ψευδάργυρο ως ουσιώδη στοιχεία (Hansen , 1983). Το βανάδιο είναι περισσότερο ευρέως διασκορπισμένο από ότι τα παραπάνω χημικά στοιχεία οπότε επί της ουσίας είναι πιο άμεσα προσβάσιμο από τα φυτά σε σχέση με εκείνα τα στοιχεία τα οποία τείνουν να συγκεντρώνονται σε ξεχωριστά σώματα. Ενώ τα επίπεδα του βαναδίου στο έδαφος έχει απασχολήσει- ανησυχήσει πολλούς ερευνητές. Αρκετοί ερευνητές έχουν αποδείξει την ικανότητα της οργανικής ύλης στο έδαφος να μπορεί να μειώσει το V5 και να το υποβιβάσει στη μορφή V4.

4.2.2 έδαφος -ζώα

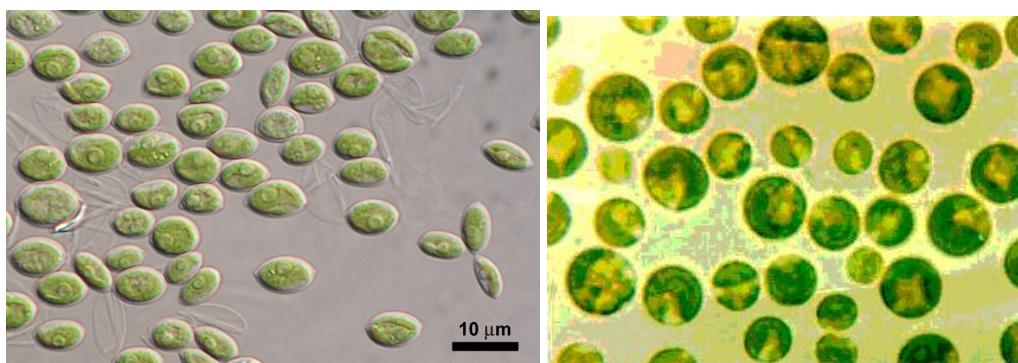
Η μόλυνση του βαναδίου από λιπάσματα έδειξε ότι είχε τοξικές επιπτώσεις στα βοοειδή τα οποία τράφηκαν με φρέσκο μολυσμένο χορτάρι (Panache et al, 2006)..

Ερευνήθηκε επίσης ότι αν η συγκέντρωση του βαναδίου στα ιζήματα των ποταμών ξεπερνούσε τα 30mg/kg τότε οι αποδόσεις των βλαστών και των ριζών των φυτών ήταν σαφώς μειωμένες, επίσης τα φύλλα των φυτών ήταν κίτρινα και μαραμμένα (Panichev, 2006)..

Μια πρόσφατη έρευνα επιβεβαιώνει την αναγκαιότητα του βαναδίου στην ανάπτυξη και στην υγεία των αρουραίων ,βάσει ερευνών που έγιναν από τους Swhaz και Miline το 1971 και του Hopkins και Mohr το 1974 παρατηρήθηκε ότι το βανάδιο μπορεί να έχει μια ουσιώδης (βασική) αξία στο μεταβολισμό του σιδήρου των ερυθρών αιμοσφαιρίων. Άλλες έρευνες σχετικά με το ρόλο του βαναδίου στο μεταβολισμό των ζώων περιορίζονται μόνο στον σχηματισμό της κυτταρίνης ορισμένων θαλασσιών ειδών. Αυτά τα είδη συσσωρεύουν το βανάδιο με την μορφή ενός πράσινου ανοιχτού χημικού συμπλέγματος ονομαζόμενο ‘αιμοβαναντιο’ το οποίο βρίσκεται σε συγκεκριμένα αιμοφόρα αγγεία τα λεγόμενα βαναδοκυταρα. Η βιολογική λειτουργία αυτής της χημικής ένωσης δεν είναι αρκετά κατανοητή. Το βανάδιο φαίνεται ότι έχει μεγαλύτερη σπουδαιότητα στους μικροοργανισμούς ή στα πράσινα φυτά .

4.2.3 Φυτά-έδαφος

Με την παρουσία του βαναδίου, η ανάπτυξη δυο ειδών φυκιών του *Scenedesmus obliquus* και του *Chlorella pyrenoidosa* αυξήθηκε από 5 έως 6 φορές καθώς αυτό μετρήθηκε από το ξηρό βάρος όταν καλλιεργηθήκαν κάτω από αυτοτροφικές καταστάσεις επί 7 μέρες (Welch, 1973, Vachirapatama , 2011).



Το βανάδιο δεν αλλοίωσε την πρόσληψη του σιδήρου στα κύτταρα των φυκιών (Meisch, και Bielig, 1975).. Το 90% του βαναδίου ^{48}V που προστέθηκε απορροφήθηκε από τα φύκια τύπου *Scenedesmus obliquus* κατά την διάρκεια των 5 ημερών της ανάπτυξης τους και το 21% από αυτό βρέθηκε στο τμήμα του πλάστη των κυττάρων χλωροφύλλης (Meisch, και Bielig, 1975).. Με την παρουσία του βαναδίου ο σχηματισμός χλωροφύλλης ενεργοποιήθηκε στα φυτά φυκιών τύπου *Scenedesmus obliquus* . Η ενεργοποίηση του σχηματισμού χλωροφύλλης από το βανάδιο διεπιστώθει ότι είχε εξάρτηση από το φως αλλά πραγματοποιήθηκε επίσης σε κάποιο βαθμό και στο σκοτάδι (Campillo , 2002)..

Οι Vachirapatama, et al (2011) ανακάλυψε ότι μερικά αζωτούχα λιπάσματα είχαν μεγάλη συγκέντρωση βαναδίου (90-180 mg/kg), αυτό δείχνει ότι η χρήση αυτών των αζωτούχων λιπασμάτων μπορεί να εξαπλώσει το βανάδιο σε μεγάλη έκταση στα εδάφη, στο νερό και στα λαχανικά, πράγμα το οποίο μπορεί να έχει συνέπειες στην υγεία των ανθρώπων και των ζώων. Προκειμένου να παρθούν περισσότερες πληροφορίες σχετικά με το επίπεδο του βαναδίου στους ιστούς των φυτών και τις επιπτώσεις του στην ανάπτυξη των φυτών έγινε το πείραμα με τα φυτά της ντομάτας και της μουστάρδας με την μέθοδο υδροπονίας σε διάλυμα που περιείχε διάφορες συγκεντρώσεις βαναδίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το θρεπτικό διάλυμα που περιείχε πάνω από 40mg/l NH_4VO_3 επηρέασε την ανάπτυξη τόσο των φυτών της μουστάρδας όσο και των φυτών της ντομάτας.

Τα φυτά της κινέζικης πράσινης μουστάρδας που καλλιεργήθηκαν στο διάλυμα που περιείχε NH_4VO_3 σε συγκεντρώσεις 40mg/l και 80 mg/l είχαν μήκος μίσχου , αριθμό φύλλων, βάρος ξηρού φύλλου , μίσχο και ρίζα σημαντικά μικρότερα από εκείνα των φυτών που καλλιεργήθηκαν στο διάλυμα που περιείχε 0-20mg/l και 80 mg/l (NH_4VO_3) (Vachirapatama και Jirakiattikul, 2008)..



Καθώς αυξήθηκαν οι συγκεντρώσεις του βαναδίου παρατηρήθηκε μείωση στο μήκος του μίσχου, στο βάρος της χλωρής ρίζας και στο βάρος των φρέσκων φρούτων, η συγκέντρωση του βαναδίου ήταν μεγαλύτερη στη ρίζα από ότι ήταν στα φύλλα, στον μίσχο ή στα φρούτα-καρπό (Singh και Wort, 1969), (Vachirapatama και Jirakiattikul, 2008). Τα επίπεδα του βαναδίου που μετρήθηκε από ένα θρεπτικό διάλυμα που περιείχε 40 mg/l NH_4VO_3 ήταν 328, 340, και $9,66 \cdot 10^3$ mg/g στο φύλλο και στη ρίζα για το φυτό της μουστάρδας και 4,04 και $4,01 \cdot 10^3$ mg/g στους καρπούς και στις ρίζες της ντομάτας αντίστοιχα (Leśniewicz., 2006)..

Έχει επίσης παρατηρηθεί επίπτωση του βαναδίου στη σόγια. Η επίπτωση του βαναδίου στην ανάπτυξη των φυτών έχει επίσης παρατηρηθεί στα φυτά της σόγιας.



Βρέθηκε ότι η συγκέντρωση του βαναδίου η οποία επικάθισε στα ιζήματα των ποταμών ξεπέρασε τα 30mg/kg, και μείωσε σημαντικά τις αποδόσεις των βλασταριών των φυτών σόγιας καθώς και των ριζών τους. Επίσης τα φύλλα της σόγιας ήταν κίτρινα και μαραμμένα (Singh και Wort, 1969).

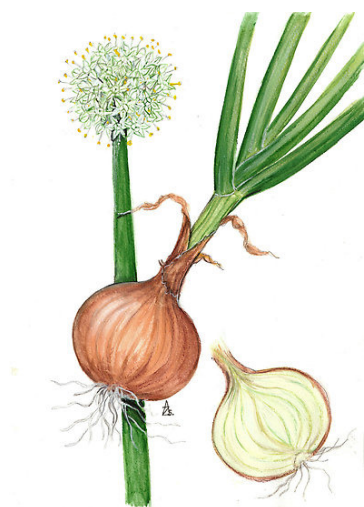
Πιο τοξική κατάσταση οξειδώσεις του βαναδίου είναι το +5 (άλας βαναδικου οξέως). Υπάρχει εύρος αποδεικτικών στοιχείων ότι το άλας βαναδικου οξέως απορροφάται από τους ιστούς των φυτών και μπορεί να εμποδίσει το υδρογόνο να διαπεράσει την μεμβράνη του κυτταροπλάσματος το οποίο είναι γνωστό ότι παίζει σημαντικό ρόλο στη λήψη των θρεπτικών στοιχείων από τα κύτταρα των φυτών (Welch, 1973, Vachirapatama , 2011). Το βανάδιο μπορεί να αποτελεί έναν συνυπαράγοντα στα κύτταρα των φυτών, τα οποία καταλύουν τις αντιδράσεις οξειδώσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου και των αζωτοβακτηριδίων του εδάφους τα οποία μετατρέπουν το άζωτο της ατμόσφαιρας σε οργανικές χημικές ενώσεις αζώτου οι οποίες απορροφώνται από τα φυτά για την ανάπτυξη τους (Gäbler, 2009).

Το βανάδιο είναι ένα μέταλλο το οποίο παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον από τοξικολογική άποψη λόγω των πολυάριθμων μεταλλαγών που μπορούν να γίνουν σε διαφορετικά βιολογικά συστήματα.

Τα σιτηρά, τα θαλασσινά, τα κρέατα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα περιείχαν από <0,005-0,03Mg/kg, τα έτοιμα-επεξεργασμένα φαγητά εντός της περιοχής των 0,011-0,093Mg/kg, ο σπόρος του λευκού άνηθου και της μαύρης πιπεριάς περιείχαν 0,431-

0,987Mg/kg αντίστοιχα. Εναέρια (υπέργεια) μέρη των φυτών δεν συσχετίζονται με τα επίπεδα του βαναδίου στο έδαφος (Tsadilas, και Shaheen, 2010)..

Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα λαχανικά αποτελούν έναν από τους πρωτογενείς κρίκους της διατροφικής αλυσίδας τα οποία έχουν επαφή με την μόλυνση μέσα από τα μολυσμένα εδάφη , στόχος ήταν να προσδιοριστεί η δυνατότητα της συσσώρευσης του βαναδίου στα κύτταρα των ριζών του κρεμμυδιού, χρησιμοποιώντας την τεχνική της φασματομετρικής ατομικής απορρόφησης καθώς και τη συσχέτιση των συγκεντρώσεων του βαναδίου με το γενοτοξικό αποτέλεσμα (Campillo , 2002)..



Βολβοί κρεμμυδιού τύπου *Alliums cepa* L. καλλιεργηθήκαν σε ανανεωμένο φιλτραρισμένο νερό επί 24 ώρες , σε θερμοκρασία $25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ στο σκοτάδι με την σταθερή συνεχή προσθήκη βαναδίου. Αυτές οι διεργασίες διεξήχθησαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες χρησιμοποιώντας διαλύματα νερού και βαναδίου 25, 50, 75 και $100\mu\text{g/g}$ για 0, 12, 48, 72 ώρες αντίστοιχα (Marcano , 2006).. Ως μάρτυρας το μεταλλικό διάλυμα υποκαταστάθηκε από αποσταγμένο νερό. Μετά την μεταχείριση, τα σημεία εκβλάστησης των μίσχων εμποτίστηκαν με αλκοόλη-οξικό οξύ (3/1) και οξειδωθήκαν σύμφωνα με την τεχνική του Feulgen. Η συγκέντρωση του βαναδίου μετρήθηκε με την τεχνική GFAAS. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε την συσσώρευση του μετάλλου βαναδίου καθ όλη τη διάρκεια του πειράματος για όλες τις συγκεντρώσεις. Δεν παρουσιάστηκε καμία συσχέτιση ανάμεσα στην συσσώρευση του βαναδίου στην ανάπτυξη και στον δείκτη μίτωσης (πυρηνοκινησίας, διαχωρισμού των κυττάρων του πυρήνα (Steinberg, 2008).). Όμως δόθηκε θετική συσχέτιση η ταυτόχρονη αύξηση, η μείωση της τιμής 2 μεταβλητών των οποίων η αξία εκφράζεται αριθμητικά με την εισαγωγή παρεκκλίσεων. Συμπερασματικά το βανάδιο μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των κυττάρων στις ρίζες των κρεμμυδιών που είναι

εκτεθειμένες, αλλά η συσσώρευση του μετάλλου συσχετίστηκε μόνο με τη γενοτοξική επίπτωση (Marcano et al, 2006)..

Λόγω της επίπτωσης του βαναδίου στην ανάπτυξη των φυτών και στην υγεία των ανθρώπων και των ζώων είναι σημαντικό να έχουμε περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τα επίπεδα του βαναδίου στους ιστούς των φυτών τα οποία καταναλώνονται από τα θηλαστικά καθώς και τις επιπτώσεις της ύπαρξης του στην ανάπτυξη των φυτών. Ερευνήθηκαν οι επιπτώσεις του βαναδίου στην ανάπτυξη των φυτών της πράσινης μουστάρδας και η συσσώρευση του στους ιστούς αυτών των φυτών και καλλιέργεια τους σε χημικά επεξεργασμένο υπόστρωμα έγινε για την ανάπτυξη των φυτών (Steinberg, 2008).. Δυο εβδομάδες μετά το φύτευμα τους, τα φυτά εκτέθηκαν επί 3 εβδομάδες σε ένα διάλυμα που περιείχε 6 διαφορετικές συγκεντρώσεις μεταβαναδικων αλάτων αμμωνίας από (0-80mg/l (Gäbler, et al, 2009), (Tsadilas, και Shaheen, 2010).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μήκος του μίσχου, ο αριθμός των φύλλων και το βάρος του φρέσκου κοτσανιού των φυτών που επεξεργαστήκαν με διάλυμα που περιείχε 80 mg/l μεταβαναδικων αλάτων αμμωνίας ήταν σημαντικά μικρότερα (μεγέθη) από τα μεγέθη των φυτών που επεξεργαστήκαν με διαλύματα μεταβαναδικων αλάτων αμμωνίας από 0-40 mg/l. Το βανάδιο που είχε συσσωρευτεί στους ιστούς των φυτών και στο υπόστρωμα (έδαφος) προσδιορίστηκε με την χρωματογραφική τεχνική αλληλεπίδρασης των ιόντων υγρού διαλύματος υψηλής απόδοσης εφαρμογή υψηλότερης συγκέντρωσης μεταβαναδικων αλάτων αμμωνίας στα φυτά, κατέληξε σε συγκέντρωση μεγαλύτερης ποσότητας βαναδίου στους ιστούς τους. Το υπόστρωμα, τα φύλλα και οι ιστοί των μίσχων τα οποία επεξεργάστηκαν με 80mg/l διαλυμάτων μεταβαναδικων αλάτων αμμωνίας έδειξαν την υψηλότερη συσσώρευση βαναδίου με την εφαρμογή στα 20. 981, 1. 658 και 2. 046mg/g αντιστοίχως (Owens, 2008)..

Ερευνήθηκε η απορρόφηση του βαναδίου σε ρίζες κριθαριού προκειμένου να προσδιοριστούν ποιοι τύποι βαναδίου απορροφώνται από τα φυτά και κατά πόσο το βανάδιο μεταφέρεται ενεργά ή παθητικά από τις κομμένες ρίζες



Το συμπέρασμα που βγαίνει είναι ότι το βαναδίο δεν απορροφάται ενεργά από τις κομμένες ρίζες του κριθαριού. Σύμφωνα με μελέτες μικρές ποσότητες συγκεντρώσεων βαναδίου είναι ωφέλιμα για την ανάπτυξη των φυτών ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι τοξικές. Άλλες μελέτες υποστηρίζουν ότι το βαναδίο είναι ένα βασικό συστατικό τόσο για τα φυτά όσο και για τα ζώα σε συγκεντρώσεις ουσιών. Παρόλα αυτά η αναγκαιότητα του βαναδίου για τα ψηλότερα φυτά δεν έχει αποδειχθεί. Έχουν αναφερθεί ποικίλες βιολογικές δραστηριότητες του βαναδίου τόσο στα φυτά όσο και στα ζώα. Όμως, πολύ λίγα είναι γνωστά είτε σχετικά με τους τύπους του βαναδίου που απορροφάται από τις ρίζες των φυτών είτε σχετικά με τις εμπλεκόμενες διεργασίες κατά την απορρόφηση του. Επιπλέον πολύ λίγη πληροφόρηση είναι διαθέσιμη σχετικά με τις συνέπειες άλλων κατιόντων και ανιόντων στην απορρόφηση και μετατόπιση του βαναδίου από τα φυτά. Επιπλέον το βαναδίο εμποδίζει την ανάπτυξη ανοιξιάτικου κριθαριού

Χρησιμοποιήθηκε η υδροπονική μέθοδος προκειμένου να αξιολογηθεί η σχετική επίπτωση του βαναδίου στην ανάπτυξη του φυτού *Cyperus hyssopifolia*. Το αποτέλεσμα έδειξε ότι το σχετικό μήκος της ρίζας, της επιφάνειας της ρίζας, το βάρος της ρίζας και το ξηρό βάρος πάνω από την ρίζα μειώθηκε καθώς η συγκέντρωση βαναδίου αυξήθηκε από 0-153 mM (Owens, 2008).



Επιπλέον η αύξηση στη συγκέντρωση βαναδίου μείωσαν σημαντικά την ανάπτυξη δευτερευόντων ριζικών βλαστών καθώς και ψηλότερων πλευρικών βλαστών του φυτού *Cypripedium*. Το βανάδιο έχει κατάσταση οξειδωσης +2,+3,+4, και +5 αλλά η πιο τοξική κατάσταση οξειδώσεως είναι το άλας βαναδικού οξέως +5. Υπάρχουν αποδεικτικά στοιχεία ότι το άλας βαναδικού οξέως απορροφάται από τους ιστούς των φυτών και μπορεί να εμποδίσει την είσοδο του υδρογόνου (H^+) μετατοπίζοντας το ATPase στη μεμβράνη κυτοπλάσματος το οποίο είναι γνωστό ότι παίζει σημαντικούς ρόλους στην λήψη θρεπτικών συστατικών από τα κύτταρα των φυτών.

Μετρήθηκε για 7, 14 και 21 μέρες μετά την εφαρμογή διαλύματος θειικού διαλύματος βαναδίου 10^{-2} M στο φύλλωμα ζαχαροτεύτων ηλικίας 4, 5 μηνών πρόεκυψε σημαντική μείωση της ανάπτυξης των φύλλων και αύξηση της ποσότητας της ζαχαρόζης στη ρίζα.



Μετά από αυτές τις αλλαγές παρατηρήθηκε υψηλότερο ποσοστό δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα CO_2 , και χαμηλότερο ποσοστό αναπνοής. Τα ενζυμα της

σύνθεσης της σακχαρόζης, τα φωσφορικά συνθετικά της σακχαρόζης ενεργοποιήθηκαν (Morrell et al, 1986).. Το περιεχόμενο της ζάχαρης, του νιτρώδους άλατος, των αμινοξέων και της πρωτεΐνης ήταν μικρότερο και η ποσότητα του νιτρικού άλατος ήταν μεγαλύτερη στα φυτά τα οποία επεξεργαστήκαν με βανάδιο. Γενικά το μεγαλύτερο μέγεθος της αλλαγής συνέβη κατά την διάρκεια των πρώτων 7 ημερών με την εφαρμογή (προσθήκη βαναδίου).



Το 1973 ο Welch και Huffman κατέδειξαν (απέδειξαν) ότι τόσο το μαρούλι όσο και η ντομάτα θα μπορούσαν να μεγαλώσουν και να ωριμάσουν πλήρως σε εδάφη που περιέχουν λιγότερο από 4mg L^{-1} Βαναδίου. Το 1966 ο Hewitt καλλιέργησε ζαχαρότευτλα, ντομάτες, μαρούλια, τριφύλλι και άλλες ποικιλίες τριφυλλιού έως ότου ωριμάσουν πλήρως σε εδάφη που περιείχαν λιγότερο από $2\text{-}34\text{mg L}^{-1}$ βαναδίου. Αρκετοί συγγραφείς συμφωνούν ότι η τιμή της περιεκτικότητας του βαναδίου σε φυτά που δεν έχουν μολυνθεί είναι από $0,5\text{-}2,0\text{ mg g}^{-1}$ σε βάση ξηρού βάρους. Έχουν παρατηρηθεί αυξημένα επίπεδα βαναδίου σε φυτά του είδους *Astragalus* που ευδοκιμούν σε εδάφη υψηλής μεταλλοποίησης στο οροπέδιο στο Κολοράντο των Η. Π. Α και τα οποία φυτά περιέχουν μέχρι 144mg g^{-1} . Διαπιστώθηκαν επίσης αυξημένα επίπεδα βαναδίου ακόμη και σε μερικά φυτά που κανονικά δεν συγκεντρώνουν βανάδιο όταν αυτά καλλιεργούν σε εδάφη που ευρίσκονται κοντά στα εδάφη με υψηλή παρουσία ορυκτών. Από μελέτες που έγιναν στις αρχές του 20^{ου} αιώνα που αφορούσαν κυρίως στην ύπαρξη άλλων στοιχείων στα φυτά, διαπιστώθηκε η αφομοίωση του βαναδίου από τα ψηλά φυτά. Ο Brenchley το 1932, μετά από

πειράματα που έκανε σε φωσφορούχα λιπάσματα διαπίστωσε ότι η χρήση φιλοαλεσμένου λιπάσματος στα εδάφη είχε μειωμένες αποδόσεις καλλιεργειών. Αυτό αποδόθηκε σε ένα τοξικό χημικό στοιχείο, το οποίο στη συνέχεια αναγνωρίστηκε ότι ήταν το βανάδιο (Martin et al, 1996)..

Μεταγενέστερες έρευνες έδειξαν ότι τα επίπεδα του βαναδίου της τάξης του 1-2mg g⁻¹ στο θρεπτικό διάλυμα θα μπορούσε να προκαλέσει μειώσεις στη βιομάζα των βλαστών των φυτών. Άλλα πειράματα που έγιναν από τον Warinston (1951-1954) κατέδειξαν ότι η παρουσία του βαναδίου θα μπορούσε να μειώσει τα συμπτώματα του περίσσιου μαγνησίου στα φυτά σόγια.

4.2.4 Η φυσιολογία του βαναδίου στο φυτό

Οι γαιοχημικές ιδιότητες του βαναδίου εξαρτώνται πολύ από την οξειδωτική του κατάσταση και την οξύτητα του μέσου. Το βανάδιο συνδέεται με την άργιλλο, τα οξείδια του σιδήρου και την οργανική ύλη. Οι ανιονικές μορφές του βαναδίου VO₄³⁻ και VO₃⁻ είναι ευκίνητες στα εδάφη και μπορεί να είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς του εδάφους. Οι αποθέσεις βαναδίου στο έδαφος από την ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να είναι σημαντικές στο έδαφος σε επίπεδα 100 mg.kg⁻¹ ή και περισσότερο σε βιομηχανικές περιοχές. Ποσοστό βαναδίου 0,5 mg.kg⁻¹ σε θρεπτικό διάλυμα έχει βρεθεί ότι είναι τοξικό για τα φυτά. Ωριμα φυτά καλαμποκιού βρέθηκαν να περιέχουν 0,3-1 mg.kg⁻¹ (Martin et al, 1996). Βανάδιο σε ποσοστό 2 mg kg⁻¹ ή περισσότερο βρέθηκε ότι είναι τοξικό για το φασόλι και τη σόγια. Υπάρχει ευρεία διακύμανση στην περιεκτικότητα των φυτών σε βανάδιο από <5 έως 50 mg kg⁻¹. Ένα μέρος αυτής της διακύμανσης οφείλεται στην ατμοσφαιρική ρύπανση όταν η περιεκτικότητα σε βανάδιο υπερβαίνει τα 100 mg kg⁻¹. Έτσι, προκύπτει η ανάγκη να διακρίνουμε μεταξύ αυτού που απορροφάται από τις ρίζες και μεταφέρεται προς τα πάνω και σε εκείνο που προσλαμβάνεται από αέρια ρύπανση. Υπάρχει κάποια ένδειξη ότι το βανάδιο μπορεί να εμπλέκεται στην φυσιολογία της ενσωμάτωσης του αζώτου και ότι μπορεί να υποκαθιστά μερικώς το μολυβδαίνιο στους διάφορους βιολογικούς μετασχηματισμούς του αζώτου. Το επίπεδο που απαιτείται είναι 2 mg kg⁻¹. Το βανάδιο προσλαμβάνεται εύκολα από τις ρίζες και η πρόσληψη του επηρεάζεται έντονα από την ιονική μορφή του βαναδίου και το pH (η απορρόφηση μειώνεται με την αύξηση του pH). Μερικά φυτά μπορούν να συσσωρεύσουν αξιοσημείωτες ποσότητες βαναδίου (Morrell et al, 1986).

4.3 Συμπεράσματα

- Το έδαφος αποτελεί το μέσο στήριξης και θρέψης των φυτών, συνιστά τη βάση της αγροτικής και δασικής παραγωγής, το φυσικό φίλτρο και προστατευτικό στρώμα των αποθεμάτων του υπόγειου νερού καθώς επίσης και το ζωτικό χώρο ενός μεγάλου αριθμού οργανισμών, οι οποίοι συμμετέχουν στη διαδικασία της ανακύκλωσης των θρεπτικών στοιχείων της γης.
- Το βανάδιο αποτελεί μικροστοιχείο στη λιθόσφαιρα της γης και προέρχεται είτε από μητρική υλη ή από ανθρωπογενής πηγές. όπως καύση άνθρακα και η απελευθέρωση απόβλητων από χυτήρια και μεταλλουργεία.
- Το βανάδιο τύπου V^{5+} θεωρείται ότι είναι πιθανώς ένας επικίνδυνος ρύπος
- Η ανεπάρκεια του βαναδίου είναι υπεύθυνη για αρκετές φυσιολογικές δυσλειτουργίες οι οποίες περιλαμβάνουν τον θυρεοειδή, το διαβήτη και τον μεταβολισμό των λιπιδίων. Η μόλυνση του βαναδίου από λιπάσματα παρατηρήθηκε ότι είχε τοξικές επιπτώσεις στα βοοειδή τα οποία τράφηκαν με φρέσκο μολυσμένο χορτάρι .
- Στα φυσικά ύδατα το βανάδιο διαλύεται σε V^{4+} και V^{5+} τα οποία έχουν θρεπτικές αλλά και τοξικές ιδιότητες.
- Η μέση συγκέντρωση του βαναδίου στα εδάφη σε όλο το κόσμο ποικίλει από ίχνη μέχρι $400 \mu\text{g g}^{-1}$ με ένα μέσο ορό των $150 \mu\text{g g}^{-1}$. Οι συγκεντρώσεις του βαναδίου ποικίλουν από 23mg kg^{-1} σε κοιτάσματα δίπλα στη θάλασσα και 179mg kg^{-1} σε παραλίμνια κοιτάσματα.
- Η ανάπτυξη δυο ειδών φυκιών αυξήθηκε από 5 έως 6 φορές με την παρουσία του βαναδίου
- το βανάδιο μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των κυττάρων στις ρίζες των κρεμμυδιών, δεν απορροφάται ενεργά από τις κομμένες ρίζες του κριθαριού, μειώνει τα μέρη του φυτού *Cyperus hyssopifolia*. Μερικά φυτά μπορούν να συσσωρεύσουν αξιοσημείωτες ποσότητες βαναδίου

Βιβλιογραφία

- Alloway BJ, *Toxic metals in soil – plant systems*, Chishester, Uk: John Wiley and Sons, 1994
- Campillo, N., López-García, I., Viñas, P., Arnau-Jerez, I., & Hernández-Córdoba, M. (2002). Determination of vanadium, molybdenum and chromium in soils, sediments and sludges by electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(10), 1429-1433.
- Gäbler, H. E., Glüh, K., Bahr, A., & Utermann, J. (2009). Quantification of vanadium adsorption by German soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 103(1), 37-44.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. *Trace elements in soils and plants*. 3rd ed. Boca Raton, FL.: CRC Press; 2001.
- Leśniewicz, A., Jaworska, K., & Żyrnicki, W. (2006). Macro-and micro-nutrients and their bioavailability in polish herbal medicaments. *Food Chemistry*, 99(4), 670-679.
- Maranon, L., Carruyo, I., Fernández, Y., Montiel, X., & Torrealba, Z. (2006). Determination of vanadium accumulation in onion root cells (*Allium cepa* L.) and its correlation with toxicity. *Biocell*, 30(2), 259-267.
- Martin, H. W., Young, T. R., Kaplan, D. I., Simon, L., & Adriano, D. C. (1996). Evaluation of three herbaceous index plant species for bioavailability of soil cadmium, chromium, nickel and vanadium. *Plant and Soil*, 182(2), 199-207.
- Meisch, H. U., & Bielig, H. J. (1975). Effect of vanadium on growth, chlorophyll formation and iron metabolism in unicellular green algae. *Archives of microbiology*, 105(1), 77-82.
- Morrell, B. G., Lepp, N. W., & Phipps, D. A. (1986). Vanadium uptake by higher plants: Some recent developments. *Environmental geochemistry and health*, 8(1), 14-18.
- Owens, G. (2008). Trends in speciation analysis of vanadium in environmental samples and biological fluids—a review. *Analytica chimica acta*, 607(1), 1-14.
- Panichev, N., Mandiwana, K., Moema, D., Molatlhegi, R., & Ngobeni, P. (2006). Distribution of vanadium (V) species between soil and plants in the vicinity of vanadium mine. *Journal of hazardous materials*, 137(2), 649-653.

- Singh, B. T., & Wort, D. J. (1969). Effect of vanadium on growth, chemical composition, and metabolic processes of mature sugar beet (*Beta vulgaris* L.) plants. *Plant physiology*, 44(9), 1321-1327.
- Steinberg, W. S. (2008). *Development of a control strategy for the open slag bath furnaces at Highveld Steel and Vanadium Corporation Ltd* (Doctoral dissertation, University of Pretoria).
- Tan K. H., 1994, *Environmental Soil Science* Markel Dekker, Inc. New York, p: 127, 147
- Tester and Leigh (2001), *Comparative physiology of elemental distributions in plants. Special Issue: Plant Nutrition. Partitioning of nutrient transport processes in roots. Journal of Experimental Biology* 2001;52:445-457.
- Tsadilas, C. D., & Shaheen, S. M. (2010). Distribution of Total and Ammonium Bicarbonate-DTPA-Extractable Soil Vanadium From Greece and Egypt and Their Correlation To Soil Properties. *Soil science*, 175(11), 535-543.
- Vachirapatama, N., & Jirakiattikul, Y. (2008). Effect of vanadium on growth of Chinese green mustard (*Brassica campestris* ssp. *chinensis* var. *parachinensis*) under substrate culture. *W̄i ras̄i n Songkhl̄i Nakharin*, 30(4), 427.
- Vachirapatama, N., Jirakiattikul, Y., Dicoski, G., Townsend, A. T., & Haddad, P. R. (2011). Effect of vanadium on plant growth and its accumulation in plant tissues. *Sonklanakarın Journal of Science and Technology*, 33(3), 255.
- Vachirapatama, N., Jirakiattikul, Y., Dicoski, G., Townsend, A. T., & Haddad, P. R. (2011). Effect of vanadium on plant growth and its accumulation in plant tissues. *Sonklanakarın Journal of Science and Technology*, 33(3), 255.
- Welch, R. M. (1973). Vanadium Uptake by Plants Absorption Kinetics and the Effects of pH, Metabolic Inhibitors, and Other Anions and Cations. *Plant physiology*, 51(5), 828-832.
- Καράταγλης Σ., (1995), *Φυσιολογία φυτών*. Εκδόσεις Art of Text, Θεσσαλονίκη
- Κατερινόπουλος Α., Μαγκανάς Α., *Συστηματική Ορυκτολογία*, Αθήνα, 2003 (Πανεπιστημιακές παραδόσεις)
- Μήτσιος Ι. (2004), *Γονιμότητα εδαφών (θρεπτικά στοιχεία φυτών και Βαρέα Μέταλλα)*, Μέθοδοι και Εφαρμογές.
- Σινάνης, Κ., (1999), *Σημειώσεις εδαφολογίας*, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Ηράκλειο

Τσέκος, Ι.Β., (2004). *Φυσιολογία φυτών*, 2η έκδοση, Εκδόσεις Αδελφών Κυριακίδη,
Θεσσαλονίκη

Ηλεκτρονικές διευθύνσεις

www.wikipedia.gr

www.prosodol.gr

www.ars.usda.gov

www.kalliergo.gr