

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ, Α' ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΑΘΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΝΑΤΟΜΙΚΗΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

**«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ
ΘΕΜΑΤΩΝ ΜΕ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ»**

«Environment and Health. Capacity building for Decision Making»

Επιστημονική υπεύθυνη και Διευθύντρια ΠΜΣ: Νικολοπούλου-Σταμάτη Π., Καθ. Ιατρικής Σχολής Αθηνών

Τίτλος ΜΔΕ

**«ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΚΑΙ
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ
ΚΑΙ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ»**

Όνομα: ΚΑΤΣΙΓΙΑΝΝΗ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

Αριθμός μητρώου : 2010655

Ιδιότητα : ΒΙΟΛΟΓΟΣ

Τριμελής επιτροπή ΜΔΕ

Επιβλέπουσα: ΠΡΩΤΟΠΑΠΑ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ (Καθηγήτρια, ΤΕΙ Αθηνών)

Υπογραφή επιβλέπουσας

Πρόεδρος: ΝΙΚΟΛΟΠΟΥΛΟΥ-ΣΤΑΜΑΤΗ ΠΟΛΥΞΕΝΗ (Καθηγήτρια, Ιατρική Σχολή Αθηνών)

Μέλος: ΛΑΖΑΡΗΣ ΑΝΔΡΕΑΣ (Αν. Καθηγητής, Ιατρική Σχολή Αθηνών)

Αθήνα 2014

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT.....	5
<u>ΜΕΡΟΣ Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>	6-8
1. ΖΕΟΛΙΘΟΣ.....	9-17
1.1 ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ.....	13-15
1.2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ.....	15-16
1.3 ΧΡΗΣΕΙΣ.....	16-17
2. ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ.....	18-20
3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ.....	21-23
3.1 ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗ.....	21
3.2 ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	21-22
3.3 ΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ.....	23
<u>ΜΕΡΟΣ Β. ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ</u>	24-61
4. ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΣΤΗΝ ΑΓΡΟΟΙΚΟΝΟΜΙΑ.....	24
4.1 ΧΡΗΣΗ ΣΤΗΝ ΓΕΩΡΓΙΑ.....	24-28
4.2 ΧΡΗΣΗ ΣΤΗΝ ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΑ.....	29-34
4.3 ΧΡΗΣΗ ΣΤΗΝ ΙΧΘΥΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ.....	34-36
5. ΧΡΗΣΗ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	37-38
5.1 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΑΜΜΩΝΙΑΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ.....	38-40
5.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΛΥΜΑΤΩΝ – ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ.....	40-43
5.3 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ – ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ.....	44-45
5.4 ΠΥΡΗΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ - ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΝΕΦΟΣ.....	45-46
6. ΧΡΗΣΗ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ.....	47
6.1 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ.....	47-49
6.2 ΑΠΟΤΟΞΙΝΩΣΗ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	50-52
6.3 ΑΛΛΕΡΓΙΟΓΟΝΑ – ΕΝΔΟΚΡΙΝΕΙΣ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ.....	52
6.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΟ ΑΝΟΣΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.....	53-54

6.5	ΑΝΤΙΠΙΚΗ ΔΡΑΣΗ.....	55
6.6	ΖΕΟΛΙΘΟΣ ΚΑΙ ΚΑΡΚΙΝΟΣ.....	56-57
6.7	ΑΛΛΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΙΑΤΡΙΚΗ.....	58-60
6.8	ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΕΝΕΡΓΕΙΕΣ.....	61
7.	ΑΛΛΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	62
	<u>ΜΕΡΟΣ Γ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</u>	<u>63-64</u>
	<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</u>	<u>65-77</u>

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αποτελεί μία βιβλιογραφική ανασκόπηση της δομής, των ιδιοτήτων και των εφαρμογών του ζεόλιθου. Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά με πόρους μικρών διαστάσεων και κρυσταλλική δομή τέτοια που μπορούν να αποβάλλουν και να προσλαμβάνουν νερό και άλλες χημικές ενώσεις και μόρια, χωρίς να καταστρέφεται η δομή τους. Η βασική δομική τους μονάδα είναι ένα τετράεδρο πυριτίου ή αργίλου και οι διασυνδεδεμένες μονάδες δημιουργούν ένα κρυσταλλικό πλέγμα αφήνοντας ενδιάμεσα κενά (πόρους). Χαρακτηρίζονται, περαιτέρω, από υψηλή ικανότητα ιοντοανταλλαγής και δέσμευσης μορίων ή/και ενώσεων με μοριακό μέγεθος ίσο ή μικρότερο των πόρων του πλέγματός τους. Λόγω της δομής και των ιδιοτήτων τους βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή σε πολλούς τομείς συμπεριλαμβανομένου της γεωργίας, της κτηνοτροφίας, της ιχθυοκαλλιέργειας και της βιομηχανίας. Εντούτοις, η χρήση τους είναι καταλυτική στο περιβάλλον όπου δεσμεύει και απομακρύνει βαρέα μέταλλα και άλλες τοξικές ενώσεις από το νερό και το έδαφος, αφαιρεί ραδιενεργά ισότοπα από πυρηνικά απόβλητα, βελτιώνει την ποιότητα του πόσιμου νερού, χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό αστικών, βιομηχανικών και γεωργικών λυμάτων. Αξιοσημείωτα, φαίνεται να συμβάλλουν και στην ανθρώπινη υγεία. Πολλές αναφορές τονίζουν την αντιμικροβιακή και αντική τους δράση, ως συμπληρώματα διατροφής αυξάνουν τα επίπεδα αντιοξειδωτικών στο αίμα, αποτοξινώνουν τον οργανισμό από βαρέα μέταλλα και τοξίνες, βελτιώνουν την απορρόφηση των θρεπτικών από τον πεπτικό σωλήνα, δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες, επιταχύνουν την επούλωση των τραυμάτων, σταθεροποιούν και ρυθμίζουν το ανοσοποιητικό σύστημα ενώ τέλος φαίνεται να συμβάλλουν και στην αντιμετώπιση του καρκίνου.

“THE USE OF ZEOLITE FOR THE BINDING AND REMOVAL OF TOXINS FROM BOTH THE ENVIRONMENT AND THE HUMAN BODY.”

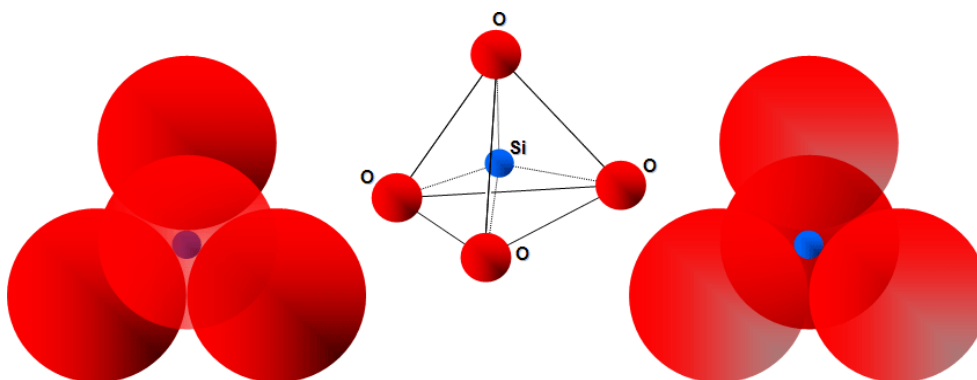
ABSTRACT

This paper is a literature review of the structure, the properties and the applications of zeolite. Zeolites are aluminosilicate minerals with micropores and crystal structure such that they can be disposed of and recruit water and other chemicals without destroying their structure. The basic structural unit is a silica or clay tetrahedron and the interconnected units create a crystal lattice leaving interstitial voids (pores). They were, further, characterized by high ion exchange capacity and they can bind molecules and/or compounds with molecular size equal to or smaller than the pores of the matrix. Because of their structure and chemical properties, they have a wide variety of applications in many fields including agriculture, livestock, aquaculture and industry. However, their use is catalytic in environmental applications where they are used to bind and remove heavy metals from water and soil, remove radioactive isotopes from nuclear waste, improve the quality of drinking water, contribute to the detoxification of municipal, industrial and agricultural wastewater. Notably, it seems to be involved in human health. Several reports emphasize the antimicrobial and antiviral properties. Moreover, as dietary supplements they increase the antioxidant activity, detoxify the body from heavy metals and toxins, improve the absorption of nutrients from the digestive tract, bind and deactivate ROS, accelerate the wound healing process, stabilize and regulate the immune system, and finally seems to contribute to the treatment of cancer.

Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το 1756 ο Σουηδός ορυκτολόγος Axel Fredrik Cronstedt παρατήρησε ότι κατά την ταχεία θέρμανση του ορυκτού στίλβιτη (stilbite) παράγονται μεγάλες ποσότητες ατμού, οι οποίες απορροφούνται εκ νέου από το ορυκτό με μείωση της θερμοκρασίας. Βασιζόμενος σ' αυτό το γεγονός, ονόμασε αυτό το ορυκτό zeolite, από την ελληνική λέξη ζέω (zeō), που σημαίνει βράζω και λίθος. Μέχρι σήμερα έχουν αναγνωρισθεί και περιγραφεί περισσότερα από 50 είδη φυσικών ζεόλιθων. Ωστόσο, μόνο επτά από αυτά και συγκεκριμένα τα ορυκτά μορντενίτης, κλινοπτιλόλιθος, φερριερίτης, χαμπαζίτης, εριονίτης, φιλλιψίτης και ανάλκιμο απαντούν στη φύση σε ικανοποιητικές ποσότητες, ώστε να θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα υλικά.

Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη, αργιλοπυριτικά ορυκτά με πόρους μοριακών διαστάσεων και διακρίνονται σε φυσικούς (προϊόντα ιζηματογενούς προέλευσης) και συνθετικούς (προϊόντα εργαστηριακής σύνθεσης). Η βασική δομική τους μονάδα είναι ένα τετράεδρο με κεντρικό άτομο το πυρίτιο ή το αργίλιο, ενωμένο με τέσσερα οξυγόνα (AlO_4 ή SiO_4) (Εικ. 1). Τα άτομα γειτονικών τετραέδρων μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους και τελικά να σχηματίσουν ένα άψογα οργανωμένο κρυσταλλικό πλέγμα στο χώρο με ενωμένα συστήματα καναλιών, διάκενων και μικρό-πόρων. Το μέγεθος των πόρων των ζεόλιθων είναι της τάξης των 3-15 Å. Το πολύ συγκεκριμένο μέγεθος των πόρων των ζεόλιθων περιορίζει τον αριθμό των μορίων που μπορούν να εισέλθουν στο πλέγμα και να αλληλεπιδράσουν με αυτό, κατατάσσοντας έτσι και τους ζεόλιθους στην κατηγορία των μοριακών κόσκινων (molecular sieves).

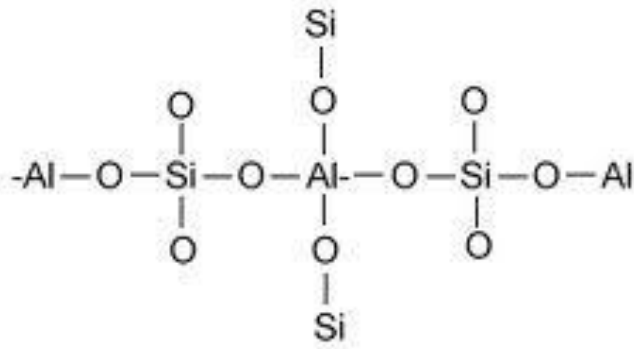


Εικόνα 1: Τετραεδρική μορφή του πυριτίου [160]

Ο φυσικός ζεόλιθος απαντάται ως ένα ένυδρο υλικό με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά ως προς τη χημική του σύνθεση και την ιοντοανταλλακτική του ικανότητα, την ικανότητα, δηλαδή, να απορροφά και να συγκρατεί στους πόρους του άλλα στοιχεία ακόμη και ολόκληρες ενώσεις. Μπορεί να αποβάλλει και να προσλαμβάνει νερό με αντιστρεπτό τρόπο και να ανταλλάσσει τα κατιόντα της δομής τους [Ruthven D.M., 1984, Dyer A., 2005], κατέχει υψηλή ειδική επιφάνεια και καταλυτική ενεργότητα καθιστώντας τον κατάλληλο υλικό για βιομηχανικές εφαρμογές [Breck D.W., 1971]. Επίσης, είναι θερμικά σταθερός έως τους 600°C. Η μία δομική του μονάδα, το πυρίτιο (Si), είναι ηλεκτρικά ουδέτερη ενώ η άλλη, το αργίλιο (Al) παρουσιάζει αρνητικό φορτίο, προσδίδοντάς το σε όλη την κρυσταλλική του δομή. Η δυνατότητα δέσμευσης ουσιών ανέρχεται έως τριάντα τις εκατό του βάρους του (30%) ως απόρροια του αρνητικού φορτίου του. Η ιδιότητα της δέσμευσης άλλων μορίων αλλά και η χημική του σύνθεση μπορούν να αιτιολογήσουν γιατί οι ερευνητές, που έχουν ασχοληθεί μαζί του, έχουν προτείνει μια σειρά από ευεργετικές συμπεριφορές. Ο γενικός τύπος που περιγράφει τη χημική σύσταση του κάθε ζεόλιθου είναι $M^{m+}_{y/ml}[(SiO_2)_x(AlO_2^-)_y]zH_2O$

όπου M: κατιόν με φορτίο m, z: ο αριθμός των μορίων του νερού, (x+y): συνολικός αριθμός των τετράεδρων Si και Al που υπάρχουν στη μοναδιαία κυψελίδα.

Η βασική δομική μονάδα όλων των πυριτικών ορυκτών είναι ένα τετράεδρο, αποτελούμενο από ένα κεντρικό ιόν πυριτίου και τέσσερα συμμετρικά τοποθετημένα στο τετράεδρο άτομα οξυγόνου [Ruthven D.M., 1984]. Η μονάδα αυτή παριστάνεται ως $(SiO_4)^{4-}$ (Εικόνα 1). Το ιόν πυριτίου είναι τετρασθενές, δηλαδή, έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία προσφέρει στα ανιόντα που συνδέονται με αυτό. Καθώς στο δομικό τετράεδρο υπάρχουν τέσσερα ιόντα οξυγόνου γύρω από το κατιόν του πυριτίου, καθένα από αυτά μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο σθένους με το πυριτικό ιόν. Ωστόσο, το οξυγόνο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια σθένους προκειμένου να καταστεί ηλεκτρικά ουδέτερο, οπότε κάθε άτομο οξυγόνου πρέπει να εξασφαλίσει μία ακόμη μονάδα φορτίου από κάποια εξωτερική πηγή. Η ικανοποίηση των ηλεκτρονιακών απαιτήσεων σθένους των ατόμων του οξυγόνου διασφαλίζεται μέσω της σύνδεσής τους με εξωτερικά κατιόντα κάποιου άλλου τύπου, όπως ιόντα K^+ , Ca^{2+} ή Al^{3+} , καθώς και μέσω της σύνδεσής τους με το κεντρικό άτομο πυριτίου ενός γειτονικού πανομοιότυπου τετραέδρου (Εικ. 2).



Εικόνα 2: Απεικόνιση της σύνδεσης των ατόμων οξυγόνου του πυριτικού τετραέδρου [161]

Το σύνολο των πυριτικών ορυκτών αποτελεί μια διακριτή ομάδα (Silicate Group), η οποία διαιρείται στις παρακάτω υποομάδες:

1. Η υποομάδα των απομονωμένων δομών (island structures) ή υποομάδα των Νησοπυριτικών (Nesosilicates).
2. Η υποομάδα των απομονωμένων ομαδικών δομών Σωροπυριτικά (Sorosilicates).
3. Η υποομάδα των αλυσιδωτών δομών ή υποομάδα των Ινοπυριτικών (Inosilicates).
4. Η υποομάδα των φυλλοειδών δομών ή υποομάδα των Φυλλοπυριτικών (Phyllosilicates) [βερμικουλίτης, μπεντονίτης].
5. Η υποομάδα των σκελετικών δομών (Framework structures) ή Τεκτοπυριτικών (Tectosilicates) [ζεόλιθοι].

1. ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Με τον όρο «Ζεόλιθος» χαρακτηρίζεται το πέτρωμα που περιέχει ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων. Είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά Na, K και Ca. Σε κενά του πλέγματος των ζεόλιθων φιλοξενούνται διάφορα ποσά μορίων H₂O. Οι ζεόλιθοι είναι τεκτοπυριτικά ορυκτά, επομένως αναπτύσσονται τρισδιάστατα στο χώρο, στα οποία η αναλογία O:(Al+Si) είναι, συνήθως, ίση με 2 [Ruthven D.M., 1984].



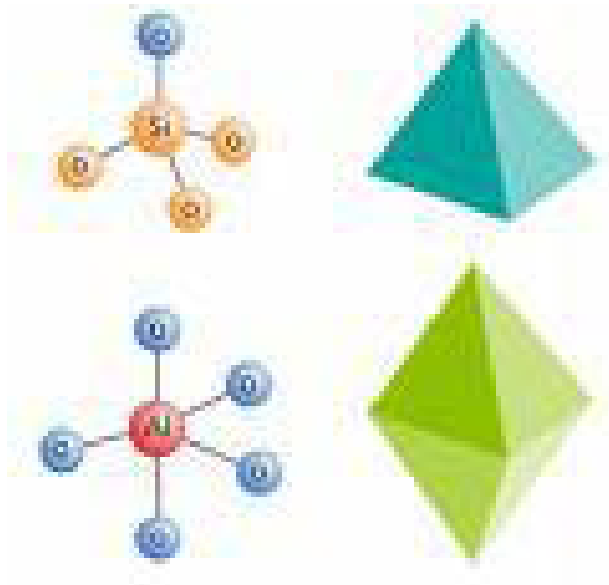
Εικόνα 3: Ορυκτό Ζεόλιθος [162]

Είναι ιζηματογενούς προέλευσης αλλά απαντώνται και σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα, με ποικίλους χρωματισμούς, από ελαφρώς κόκκινοι έως λευκοί ή εντελώς άχρωμοι και διαφανείς [Dyer A., 2005]. Συχνά όμως λόγω της παρουσίας τους σε διασπορά οξειδίων του σιδήρου και άλλων προσμίξεων παρουσιάζονται έγχρωμοι. Η πυκνότητα τους ποικίλει από 2 έως 2,3 gr.cm⁻³ εκτός των πλούσιων σε βάριο (Ba) ζεόλιθων, στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 2,8 gr.cm⁻³. Η μικρή σχετικά πυκνότητα τους οφείλεται στην παρουσία του νερού, που πληροί τους διαύλους του πλέγματος. Ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1,47 και 1,52. Εμφανίζουν τρισδιάστατη δομή η οποία αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και τετράεδρα αργιλίου (Εικ. 4), τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς (150 διαφορετικοί σχηματισμοί δομών είναι μέχρι τώρα γνωστοί), ορισμένοι από τους οποίους παρουσιάζονται στην εικόνα 5. Οι ζεόλιθοι πληρούν συγκεκριμένα κριτήρια όπως αυτά διατυπώθηκαν από τον Pauling [Pauling L., 1929]. Η μικρότερη δυνατή αλλά βασική δομή των ζεόλιθων, είναι το τετράεδρο το οποίο αποτελείται από ένα μικρό κατιόν π.χ Si, το οποίο συνδέεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου (πρώτη αρχή κατά Pauling). Είναι αρνητικά φορτισμένοι με αποτέλεσμα να έλκουν κατιόντα τα οποία και δεσμεύουν στο εσωτερικό τους [Breck D.W., 1971]. Σε αντίθεση με άλλα τεκτοπυριτικά ορυκτά οι ζεόλιθοι στη δομή τους φέρουν κενούς χώρους (κοιλότητες ή κανάλια) τα οποία έχουν μέγεθος από 0,3 έως

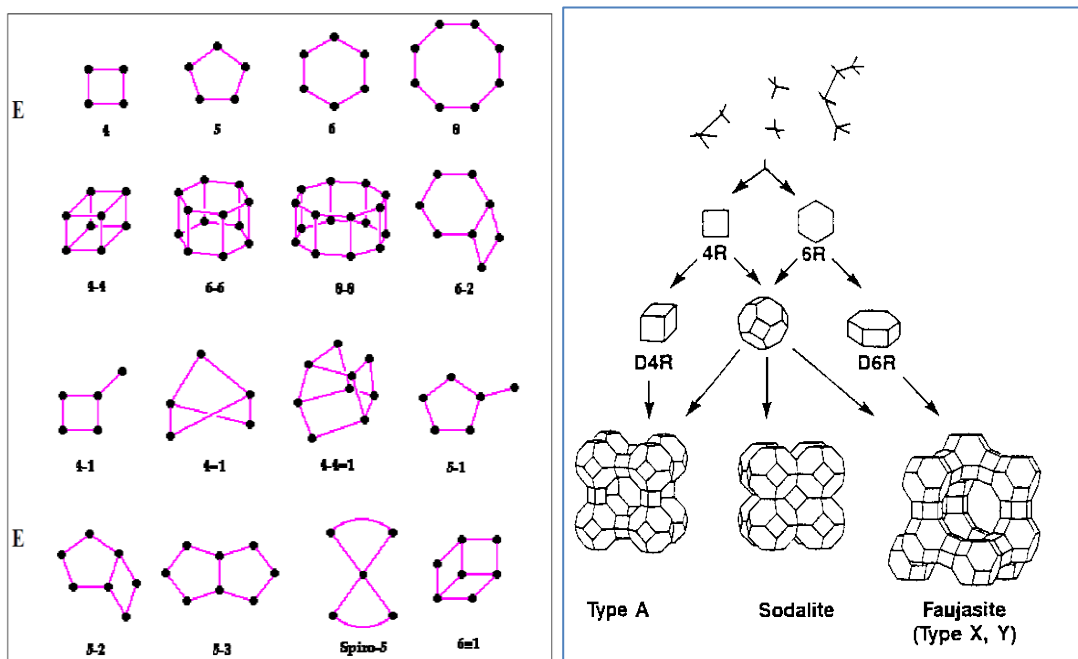
0,8 nm. Οι μεγάλοι κενοί χώροι στη δομή των ζεόλιθων επιτρέπουν την είσοδο (αλλά και την εύκολη έξοδο και ανταλλαγή) κατιόντων μεγάλων διαστάσεων (Εικ. 6) όπως νατρίου, καλίου, βαρίου, ασβεστίου καθώς και μορίων όπως νερού, αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων. Λόγω της δομής τους έχουν σχετικά μικρό ειδικό βάρος. Ο όγκος των πόρων στην κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων φτάνει έως και το 50% του αφυδατωμένου ορυκτού [Weitkamp J., 2000]. Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να απορροφούν και να αποβάλουν νερό χωρίς να καταστρέφεται η κρυσταλλική δομή τους. Διαφέρουν από τα ορυκτά της αργίλου, παρόλο που η σύνθεσή τους είναι παρόμοια αφού τόσο οι ζεόλιθοι όσο και τα ορυκτά της αργίλου είναι αργιλιόπυριτικές ενώσεις. Η διαφορά τους έγκειται στην κρυσταλλική τους δομή. Τα περισσότερα ορυκτά της αργίλου έχουν φυλλώδη κρυσταλλική δομή και κάποια από αυτά υπόκεινται σε συρρίκνωση και διόγκωση όταν υγραίνονται. Αντίθετα, οι ζεόλιθοι έχουν σταθερή τρισδιάστατη, κρυσταλλική δομή (κυψελοειδή). Το νερό διέρχεται ελεύθερα σε αυτά τα κανάλια χωρίς όμως να αλλάζει η δομή και ο σχηματισμός του ζεόλιθου [Mumpton F.A., 1993].

Σε αυτή την απλή αρχή βασίζεται η γνωστή εφαρμογή πολλών ζεόλιθων ως «μοριακά κόσκινα» που χρησιμοποιούνται κυρίως για τον διαχωρισμό αέριων μειγμάτων. Το εύρος των καναλιών όμως, δεν είναι η μόνη προϋπόθεση για την διαπερατότητα αφού η παρουσία πολλών κατιόντων μπορεί, να φράξει τα κανάλια ενώ η μοριακή και η ιοντική διάχυση επηρεάζονται από το προσροφημένο νερό. Γενικά, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ελαττώνεται με την απώλεια νερού. Με εξαίρεση τον ανάκτιμο και τον νατρόλιθο, στους περισσότερους πυριτικούς ζεόλιθους το K^+ και το Na^+ τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από το Ca^{+2} αφού είναι μονοσθενή κι έτσι συγκρατούνται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο.

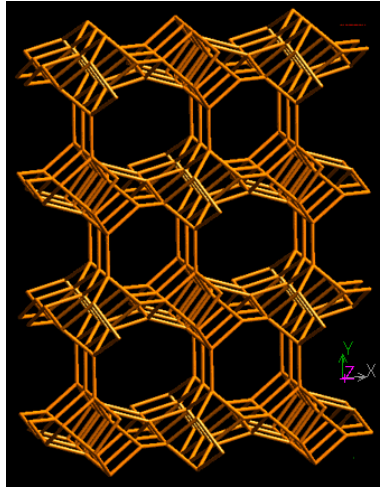
Στους περισσότερους ζεόλιθους σε κάθε μόριο νερού αντιστοιχεί ένας αριθμός από πιθανές θέσεις στο εσωτερικό του πλέγματος κι αυτό μπορεί να μετακινείται από τη μία στην άλλη. Γενικά, οι ασβεστούχοι ζεόλιθοι απορροφούν περισσότερο νερό, και στον χαβαζίτη, τον ευλανδίτη και τον στιλβίτη, το νερό συγκρατείται ευκολότερα όταν αυτοί έχουν στο πλέγμα τους Ca^{+2} και όχι K^+ .



Εικόνα 4: Τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου της δομής των ζεόλιθων [163]



Εικόνα 5: Βασικές δομές ζεόλιθου [164][175]



Εικόνα 6: Η κυψελωτή δομή του ζεόλιθου [165]

Το φυσικό τους περιβάλλον είναι ηφαιστειακοί σχηματισμοί, που διαμορφώθηκαν υπό την επίδραση ατμών και αερίων, αλμυρές αλκαλικές λίμνες καθώς και ωκεανοί [Dyer A., 2005]. Ορισμένοι από τους παράγοντες που καθορίζουν τον τύπο του ζεόλιθου που θα σχηματισθεί είναι η σύνθεση του πετρώματος, το pH του περιβάλλοντος στο οποίο σχηματίζεται το ορυκτό, η θερμοκρασία, η πίεση καθώς και η διάρκεια του σχηματισμού [Breck D.W., 1971].

Στη συνέχεια αναφέρονται κάποια χαρακτηριστικά των ζεόλιθων τα οποία είναι αυτά που τους κάνουν να αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον (Πίνακας 1):

- Μέσα στους πόρους τους εγκλωβίζονται μόρια και ιόντα, ανάλογα με το μέγεθός τους, παρουσιάζουν δηλαδή το φαινόμενο της εκλεκτικής προσρόφησης,
- έχουν μεγάλη Εναλλακτική Ικανότητα Κατιόντων (C.E.C.),
- έχουν μικρό ειδικό βάρος, εξαιτίας των πόρων και των καναλιών,
- λειτουργούν ως καλοί καταλύτες,
- είναι θερμικά πολύ σταθεροί,
- κάποια είδη αντέχουν σε αρκετά αλκαλικό και κάποια άλλα σε αρκετά όξινο περιβάλλον, ενώ ορισμένα είδη είναι ανθεκτικά και στη ραδιενέργεια [Breck D.W., 1971].

Πίνακας 1: Βασικές ιδιότητες των ζεόλιθων

Ιδιότητα	
Κανάλια	0,22 – 0,80 nm
Κοιλότητες	0,66 – 1,18 nm
Θερμική σταθερότητα	500 – 1000 °C
C.E.C. (cation exchange capacity)	Μέχρι και 400 cmol·kg ⁻¹

1.1 ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ

Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά υλικά με διακριτή κρυσταλλική δομή, που συνδέονται με αλκάλια και αλκαλικές γαίες και εντοπίζονται σε ηφαιστειογενούς προελεύσεως πετρώματα. Χαρακτηρίζονται, από την ικανότητα αποβολής και πρόσληψης νερού και άλλων μορίων ή ιόντων με αντιστρεπτό τρόπο και την ικανότητα ανταλλαγής των συστατικών τους στοιχείων χωρίς να αλλοιώνεται η δομή τους. Μέχρι σήμερα, έχουν αναγνωρισθεί σχεδόν 50 φυσικά είδη ζεόλιθων και στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται 9 από αυτά, τα οποία εμφανίζουν εμπορικό ενδιαφέρον.

Πίνακας 2: Φυσικοί ζεόλιθοι με τις κυριότερες βιομηχανικές εφαρμογές

ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
Analcime	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$
Chabasite	$(\text{Ca},\text{K}_2,\text{Na}_2)_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Laumontite	$\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolite	$(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Erionite	$(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca})_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Heulandite	$(\text{Ca},\text{Na})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Faujasite	$(\text{Na}_2,\text{Ca},\text{Mg})_{3.5}[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$
Mordenite	$(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Phillipsite	$(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)_3\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Στα τέλη του 1950 αναγνωρίστηκε ότι οι ζεόλιθοι ήταν συστατικά ηφαιστειακών υπολειμμάτων που είχαν εναποτεθεί σε αλμυρές λίμνες των Δυτικών Ηνωμένων

Πολιτειών και σε θαλάσσια ηφαιστειακή τέφρα στην Ιταλία και την Ιαπωνία. Έκτοτε έχουν αναφερθεί περισσότερες από 2.000 διαφορετικές καταγραφές παρόμοιων ιζηματογενών πετρωμάτων ηφαιστειακής προέλευσης σε περισσότερες από 40 χώρες συμπεριλαμβανομένου και της Ελλάδας. Στην Ελλάδα, πλούσια πηγή εξαιρετικού, υψηλής καθαρότητας, ζεόλιθου είναι όλη η περιοχή της Θράκης, και κατατάσσεται στην κορυφαία ποιότητα παγκοσμίως. Πιο συγκεκριμένα, στην περιοχή του Βόρειου Έβρου έχουν εντοπιστεί κοιτάσματα του Clinoptilolite (Κλινοπτιλόλιθος). Κοιτάσματα, επίσης, εντοπίζονται στην περιοχή της Ροδόπης καθώς και σε νησιά του Αιγαίου Πελάγους όπως η Σαντορίνη, η Σάμος και η Μήλος. Οι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν βρεθεί στον ελλαδικό χώρο είναι κατά κύριο λόγο, ο κλινοπτιλόλιθος και ο μορντενίτης με αξιοσημείωτα ποσοστά καθαρότητας που κυμαίνονται από 23 έως 79%. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (C.E.C.) των ζεόλιθων είναι συνήθως της τάξης των 200-300cmol kg⁻¹ ενώ για τους Ελληνικούς φυσικούς ζεόλιθους κυμαίνεται από 96 έως 216cmol kg⁻¹[Haggerty G.M. & Bowman R.S., 1994]. Οι υψηλές καθαρότητες και το μικρό εστιακό βάθος των ιζηματογενών αποθέσεων προκάλεσε έντονο εμπορικό ενδιαφέρον και κατά συνέπεια γρήγορα βρήκαν εφαρμογή σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές χάρη και στις εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες που διαθέτουν.

Η εμπορική χρήση των φυσικών ζεόλιθων είναι ακόμα στα σπάργανα, αλλά περισσότερο από 300.000 τόνους εξορύσσονται κάθε χρόνο στις Ηνωμένες Πολιτείες, την Ιαπωνία, τη Βουλγαρία, την Ουγγαρία, την Ιταλία, τη Γιουγκοσλαβία, την Κορέα, το Μεξικό, τη Γερμανία και τη Σοβιετική Ένωση. Οι Φυσικοί ζεόλιθοι έχουν βρει εφαρμογές ως πληρωτικά υλικά στη βιομηχανία χαρτιού, στον τομέα των κατασκευών ως συμπλήρωμα δομικών υλικών (τσιμέντο, σκυρόδεμα), ως ιοντοανταλλάκτες στον καθαρισμό του νερού και των δημοτικών αποχετευτικών λυμάτων, ως παγίδες ραδιενεργών στοιχείων σε υγρά απόβλητα πυρηνικών εγκαταστάσεων, στην παραγωγή υψηλής καθαρότητας οξυγόνου από τον ατμοσφαιρικό αέρα, ως καταλύτες αναμόρφωσης πετρελαίου, ως οξύ - ανθεκτικά απορροφητικά στην ξήρανση και καθαρισμό του φυσικού αερίου, ακόμα και στην απομάκρυνση αζωτούχων ενώσεων από το αίμα νεφροπαθών ασθενών [Mumpton F.A., 1978]. Οι εφαρμογές, καθώς και οι πιθανές εφαρμογές, των φυσικών ζεόλιθων εξαρτώνται, φυσικά, από τις θεμελιώδεις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Αυτές οι ιδιότητες με τη σειρά τους συνδέονται άμεσα με την κρυσταλλική δομή και την χημική σύνθεση των μεμονωμένων ειδών.

Οι Sand L.B. & Mumpton F.A. (1978) και Tsitsishvili G.V. et al. (1992) έχουν συντάξει δύο εξαιρετικές ανασκοπήσεις (reviews) τόσο των ιδιοτήτων όσο και των εφαρμογών των φυσικών ζεόλιθων. Ανάμεσα στις εφαρμογές, επιγραμματικά ξεχωρίζουν, τη δέσμευση επικίνδυνων βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά λύματα μέσω ιοντοανταλλαγής, τη χρήση τους ως πρόσθετα σε υλικά κατασκευών (τσιμέντο) και τις εφαρμογές στην παραγωγή ενέργειας και στην ιατρική.

1.2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ

Σήμερα, εκτός από τους φυσικούς ζεόλιθους, (κλινοπιλόλιθος, χαβασίτης, χευλανδίτης κ.α.) έχουν παρασκευαστεί εργαστηριακά περισσότερα από 150 είδη συνθετικών ζεόλιθων, καθένας από τους οποίους διαθέτει διαφορετική δομή και σύνθεση. Οι πιο συχνά απαντώμενοι συνθετικοί ζεόλιθοι είναι οι ζεόλιθοι τύπου A, X, B, Y και SZM-5 [Baerlocher C.H. et al., 2001].

Το 1948 ο Barrer σύνθεσε τον μοντερνίτη σηματοδοτώντας έτσι την έναρξη της παραγωγής των συνθετικών ζεόλιθων. Μέχρι το 1950 συντέθηκαν από τους Milton και Breck οι εμπορικά σημαντικοί ζεόλιθοι τύπου A, X και Y. Το μέγεθος των πόρων των συνθετικών ζεόλιθων ήταν πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των φυσικών οπότε και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές που σχετίζονται με μεγαλύτερα μόρια. Ο πρώτος συνθετικός ζεόλιθος με εμπορική αξία ήταν ο ζεόλιθος τύπου A το 1953 και χρησιμοποιήθηκε ως μέσο προσρόφησης. Έκτοτε δημιουργήθηκαν πολλοί συνθετικοί ζεόλιθοι ως προσροφητικά μέσα και καταλύτες στη βιομηχανία των υδρογονανθράκων. Η λειτουργία τους ως μοριακά κόσκινα και μάλιστα με δυνατότητα επιλογής του μεγέθους των πόρων βρίσκει ιδιαίτερη εφαρμογή στον καθαρισμό πετρελαίου, σε βιομηχανικές διεργασίες ως καταλύτες και ιοντοανταλλάκτες. Πλέον, είναι δυνατή η σύνθεση ζεόλιθων με υψηλότερη ή χαμηλότερη περιεκτικότητα SiO_4 ως προς AlO_4 , σε σχέση με τους φυσικούς ζεόλιθους ακόμα και για τον ίδιο τύπο πλαισίου. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε SiO_4 σχετίζεται με καλύτερη υδροθερμική σταθερότητα και υδροφοβικότητα και χρησιμοποιείται για προσρόφηση οργανικών μορίων, ενώ η υψηλότερη περιεκτικότητα σε AlO_4 σχετίζεται με καλύτερη ιοντοανταλλαγή και υψηλότερη προσρόφηση πολικών μορίων. Ουσιαστικά, αλλάζοντας κανείς τον λόγο Si/Al ενός ζεόλιθου, μεταβάλλει την ροφική εκλεκτικότητά του απέναντι σε μόρια διαφορετικής πολικότητας.

Ο έλεγχος της διαδικασίας σύνθεσης βελτιστοποιεί τους ζεόλιθους για τις διάφορες εφαρμογές. Πολλοί συνθετικοί ζεόλιθοι εμφανίζουν κρυσταλλικές δομές, που μέχρι σήμερα δεν έχουν βρεθεί σε φυσικούς ζεόλιθους. Ο φυσικός ζεόλιθος faujasite έχει παρόμοια δομή με τον συνθετικό ζεόλιθο τύπου Y, αλλά απαντάται σπάνια στη φύση. Όταν η φυσική και η συνθετική μορφή του ίδιου ζεόλιθου είναι εξίσου διαθέσιμες σε εμπορική ποσότητα, η μεταβαλλόμενη καθαρότητα φάσης του φυσικού ζεόλιθου και οι μη επιθυμητές προσμίξεις του, οι οποίες είναι δαπανηρό να αφαιρεθούν, μπορεί να καταστήσουν το συνθετικό ζεόλιθο ελκυστικότερο για συγκεκριμένες εφαρμογές. Αντιθέτως, όπου η ομοιομορφία και η καθαρότητα δεν παίζουν σημαντικό ρόλο, το χαμηλό κόστος του φυσικού ζεόλιθου μπορεί να ευνοήσει τη χρήση του. Ως εκ τούτου, οι φυσικοί και συνθετικοί ζεόλιθοι ανταγωνίζονται σπάνια για τις ίδιες εφαρμογές [Sherman J.D., 1999].

Οι βασικές διαφορές μεταξύ φυσικών και συνθετικών ζεόλιθων είναι οι ακόλουθες:

- Οι συνθετικοί ζεόλιθοι κατασκευάζονται από χημικές ενώσεις με κατανάλωση ενέργειας ενώ οι φυσικοί είναι αποτέλεσμα πολύχρονων φυσικών διεργασιών.
- Στους συνθετικούς ζεόλιθους ο λόγος πυρίτιο / αργίλιο είναι 1 / 1 ενώ στους φυσικούς κυμαίνεται από 5 / 1 έως 2 / 1.
- Η δομή των φυσικών ζεόλιθων είναι σταθερότερη σε όξινο περιβάλλον.

Όλα τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και οι πληροφορίες που σχετίζονται με τη δομή των ζεόλιθων περιλαμβάνονται στη βάση δεδομένων της Διεθνούς Ένωσης Ζεόλιθων (International Zeolite Association-IZA) [166]. Για κάθε έναν από τους τύπους ζεόλιθου αντιστοιχεί μία κωδική ονομασία που αντιστοιχεί σε διαφορετική τοπολογία πλέγματος και προκύπτει από τα 3 πρώτα γράμματα του ζεόλιθου.

1.3 ΧΡΗΣΕΙΣ

Οι ζεόλιθοι, φυσικοί και συνθετικοί, έχουν πολλές εφαρμογές σε διάφορους τομείς. Η μεγάλη ποικιλία στις χρήσεις τους από τη χρησιμοποίησή τους ως κατασκευαστικό και δομικό υλικό από την εποχή των Ρωμαίων, έως τη χρήση τους στη φαρμακευτική, την ιατρική, την κοσμητική, στη βιομηχανία ως καταλύτες αλλά και τη χρησιμοποίησή τους ως τεχνητό υπόστρωμα καλλιέργειας φυτών σε

διαστημικούς σταθμούς όπως ο Ρωσικός MIR, έκαναν τους δημοσιογράφους της Κούβας, ένα μέρος με μεγάλα κοιτάσματα ζεόλιθου, να αναφέρουν τον ζεόλιθο ως τον Μαγικό Λίθο [Mumpton F.A., 1999].

Ευρεία είναι και η χρήση των ζεόλιθων στη γεωργία και στην κτηνοτροφία, όπου χρησιμοποιούνται ως φορείς θρεπτικών για τα καλλιεργούμενα φυτά, και τα εκτρεφόμενα ζώα. Η προσθήκη ζεόλιθων σε ζωοτροφές συμβάλλει μεταξύ άλλων στην απορρόφηση τοξικών ουσιών, ενώ η βασική δομή των ζεόλιθων είναι βιολογικά ουδέτερη. Η χρησιμοποίηση ζεόλιθων σε ενυδρεία επίσης, συμβάλλει στην απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων και τοξινών, που είναι επιβλαβή για τους ιχθύες ενώ ταυτόχρονα συμβάλλει στη βελτίωση της ποιότητας του νερού

Λόγω της ορυκτολογικής τους σύστασης αλλά και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους έχουν χρησιμοποιηθεί για την απορρόφηση αερίων, απομάκρυνση οσμών και χημικών ενώσεων, για τη βελτίωση υγροτοπικών συστημάτων, την αποσκλήρυνση υδάτων, για τη βελτίωση και τον καθαρισμό του πόσιμου νερού και του νερού άρδευσης, για την απομάκρυνση κατιόντων, βαρέων μετάλλων, αμμωνιακών ιόντων, και ραδιενεργών στοιχείων (Cs^+ , Sr^{2+}) από υγρά απόβλητα [Zamzow M.J. et al., 1990]. Χρησιμοποιούνται επίσης και για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από ραδιενεργά στοιχεία [Valcke E. et al., 1997]. Επιπλέον, οι φυσικοί ζεόλιθοι δεσμεύουν μέταλλα, και οργανικές ενώσεις από τα υδατικά τους διαλύματα. Το ποσοστό απομάκρυνσης μετάλλων και ραδιονουκλιδίων κυμαίνεται από 20 έως 99 %, ενώ αυτό των οργανικών ενώσεων από 30 έως 53%. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι, οι φυσικοί ζεόλιθοι ρυθμίζουν το pH των υδάτων προς το ουδέτερο και με τη χρήση τους ως φυσικά φίλτρα επιτυγχάνεται ικανοποιητική μείωση των τιμών της αλατότητας, της συγκέντρωσης ολικών διαλυμένων στερεών και κατά συνέπεια και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε νερά άρδευσης [Sand L.B. & Mumpton F.A., 1978].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Sand L.B. & Mumpton F.A., 1978] η προσθήκη των φυσικών ζεόλιθων σε τεχνητούς υγροτόπους, σε μονάδες διαχείρισης υδάτων και σε αγροτικές καλλιέργειες, μπορεί να συμβάλλει θετικά στη βελτίωση της ποιότητας των υδάτων, στη μείωση της έκπλυσης ιχνοστοιχείων και μετακίνησης αυτών από το χερσαίο στο υδατικό περιβάλλον, στη μετρίαση του προβλήματος του ευτροφισμού των υδάτων, καθώς επίσης στην εξοικονόμηση, έως και 50%, του ύδατος άρδευσης στις αγροτικές καλλιέργειες.

2. ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ $(\text{Na,K,Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Υπάρχουν περίπου 50 είδη φυσικών ζεόλιθων. Ο πιο συνηθισμένος από αυτούς είναι ο κλινοπτιλόλιθος με χημικό τύπο $(\text{Na,K,Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ο κλινοπτιλόλιθος μαζί με τον μορντενίτη είναι τα πιο συχνά είδη ζεόλιθων που συναντά κανείς στην Ελλάδα, με ποσοστό που κυμαίνεται από 23 έως 79% [167].

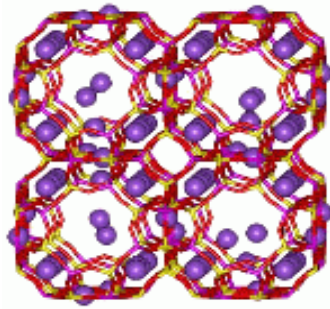
Διεθνώς απαντάται στην περιοχή των Νοτιοανατολικών Βαλκανίων (στα σύνορα μεταξύ Βουλγαρίας και Σερβίας), στη Ρωσία, στη Γαλλία, στις Η.Π.Α., στην περιοχή της Οκλαχόμα και της Καλιφόρνια καθώς και στην Κούβα.

Ο κλινοπτιλόλιθος ανήκει στην οικογένεια του χεϋλανδίτη. Υπάρχουν ερευνητές οι οποίοι θεωρούν ότι τα δύο ορυκτά δεν θα έπρεπε να θεωρούνται ως διαφορετικά ορυκτά. Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι ο κλινοπτιλόλιθος είναι περισσότερο εμπλουτισμένος με κάλιο και ελαφρώς πιο πλούσιος σε πυρίτιο. Παρουσιάζει 16% περισσότερο κενό όγκο και οι πόροι του είναι 0,2nm μεγαλύτεροι από τον αναλκίμη, έναν άλλο συχνά απαντούμενο ζεόλιθο.

Μακροσκοπικά, το ορυκτό περιγράφεται ως μικρή, κοκκώδης, ομοιογενής, ελαφρώς πράσινη μάζα. Οι κρύσταλλοί του έχουν αιχμηρές ακμές και είναι τελείως καθαροί χωρίς ορατές προσμίξεις (Εικ. 7). Οι κρύσταλλοί του αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα, σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς, με μικρούς και μεγάλους κενούς χώρους (κανάλια), χαρακτηριστικό της δομής των ζεόλιθων (Εικ. 8).

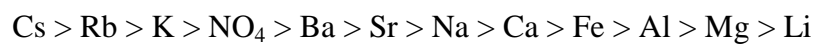


Εικόνα 7: Ορυκτό κλινοπτιλόλιθος [168, 169]



Εικόνα 8: Η κυψελωτή δομή του κλινοπτιλόλιθου [170]

Η αναλογία Si/Al στον κλινοπτιλόλιθο ποικίλει από 4 έως 5,3. Οι κενοί χώροι καταλαμβάνονται από μόρια νερού αλλά και από εναλλακτικά κατιόντα, κυρίως Na^+ , Ca^{2+} , K^+ τα οποία εναλλάσσονται εύκολα με κατιόντα του εξωτερικού διαλύματος [Bhatia S., 1990]. Τα κανάλια του κλινοπτιλόλιθου έχουν μέγεθος από 0,44-0,72nm. Παρουσιάζει επίσης χημική σταθερότητα στους 600 - 800°C και η C.E.C. του είναι της τάξης των 200cmol kg⁻¹ [Bhatia S., 1990]. Η εκλεκτικότητα που παρουσιάζει για ορισμένα ιόντα είναι η ακόλουθη [Mercer B.W. & Ames L.L., 1978]:



Ο κλινοπτιλόλιθος είναι τελείως ακίνδυνος, σύμφωνα με τοξικολογικές μελέτες, και έχει πολλές εφαρμογές. Όσον αφορά τις εφαρμογές του στη γεωργία και την κτηνοτροφία, έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων από γεωργικά και αστικά απόβλητα, αλλά και από το νερό άρδευσης και ύδρευσης, λόγω της δομής του, η οποία επιτρέπει στα αμμωνιακά ιόντα να εισέρχονται στα εσωτερικά του κανάλια. Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από νερά άρδευσης και ύδρευσης, αλλά και από τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Χρησιμοποιείται, επίσης, σαν προσθετικό αζώτου σε εδάφη που είναι φτωχά σε άζωτο ταυτόχρονα με αζωτούχα λιπάσματα. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως εδαφοβελτιωτικό, εφόσον εκτός από N ελευθερώνει με αργό ρυθμό και τα κατιόντα που είναι δεσμευμένα στη δομή του, αλλά και για τη δέσμευση τοξικών στοιχείων και βαρέων μετάλλων, όπως στρόντιο, καίσιο, βάριο, χαλκός, ψευδάργυρος, νικέλιο. Στην κτηνοτροφία έχει χρησιμοποιηθεί ως συμπλήρωμα διατροφής ζώων, ως μέσο απομάκρυνσης της αμμωνίας από απόβλητα ζώων και ως μέσο περιορισμού των οσμών από κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις [Koon J.H. & Kaufman W.J., 1974]. Τέλος, αρκετή επιστημονική έρευνα έχει γίνει για εφαρμογή του Κλινοπτιλόλιθου σε τσιμέντο (ως πρόσθετο υλικό) με πολύ ενθαρρυντικά

αποτελέσματα όσον αναφορά τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του [Sand L.B. & Mumpton F.A., 1978].

Παρά το γεγονός ότι στον ελλαδικό χώρο εντοπίζονται ικανοποιητικά κοιτάσματα ζεόλιθου το 2008 εισήχθησαν 20.000 τόνοι και το 2009 60.000 τόνοι. Το μεγαλύτερο μέρος αυτού χρησιμοποιείται στην γεωργική παραγωγή καθώς βελτιώνει την απόδοση και την ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος ενώ μικρότερο μέρος καταναλώνεται στην κτηνοτροφία με εντυπωσιακά και εκεί αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα με τη χρήση του παρατηρείται αύξηση της παραγωγής γάλακτος των γαλακτοπαραγωγικών αγελάδων ενώ παράλληλα βελτιώνει την ποιότητα του κρέατος και συμβάλλει στην καλή υγεία των ζώων δρώντας αντιβακτηριακά και αντιμυκητιασικά.

Έχει αποδειχθεί ότι ο κλινοπτιλόλιθος, μετά από χημική μετατροπή του, μπορεί να προσροφήσει ανιόντα από υδατικά διαλύματα, όπως χρωμικά, αρσενικά, νιτρικά, θειικά και ιόντα σεληνίου αλλά και οργανικές ενώσεις. Επίσης, προστατεύει από τις δραματικές επιπτώσεις του φαινομένου του ευτροφισμού, όπως είναι η κατανάλωση μεγάλης ποσότητας διαλυμένου στο νερό οξυγόνου, δρώντας επικουρικά στη διατήρηση της ομοιόστασης του υδάτινου οικοσυστήματος, ενώ δεν έχει αρνητικές συνέπειες για το περιβάλλον γιατί δεν καθιζάνει. [176]

Χαρακτηριστικά ο κλινοπτιλόλιθος χρησιμοποιήθηκε το 1986, από τη Ρωσική κυβέρνηση για την απορρόφηση ραδιενεργών χημικών και άλλων επιβλαβών τοξινών μετά την καταστροφή του Τσερνομπίλ.

Η χρήση του ζεόλιθου είναι περιορισμένη και πρέπει να αυξηθεί αφού προσφέρει πολύτιμα πλεονεκτήματα.

3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

3.1 ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗ

Ιοντοανταλλαγή είναι η αντιστρεπτή ετερογενής διαδικασία ανταλλαγής κατιόντων ή ανιόντων μεταξύ στερεού και διαλύματος. Οι πλέον σημαντικές ουσίες ικανές για ιοντοανταλλαγή είναι τα αργιλικά ορυκτά συμπεριλαμβανομένου και των ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι έχουν μια πορώδη δομή που μπορεί να φιλοξενήσει μια μεγάλη ποικιλία από κατιόντα, όπως Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και άλλα. Αυτά τα θετικά φορτισμένα ιόντα είναι μάλλον χαλαρά συνδεδεμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα του ζεόλιθου και μπορούν εύκολα να ανταλλαχθούν. Παράδειγμα ιοντοανταλλαγής είναι η αντικατάσταση Na^+ από Ca^{2+} και/ή Mg^{2+} στον ζεόλιθο A (LTA), συμβάλλοντας στη φυσική αποσκλήρυνση του νερού. Γενικά, ιόντα με μεγαλύτερο σθένος αντικαθιστούν ιόντα με μικρότερο σθένος ($\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$). Για τα ιόντα με ίδιο σθένος σημαντικό ρόλο παίζει η ενυδατωμένη ακτίνα.

3.2 ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Η αναλογία πυριτίου προς αλουμίνιο στη χημική σύσταση των ζεόλιθων κυμαίνεται από 1 έως 3 και προσδίδει στον κάθε τύπο ζεόλιθου συγκεκριμένες ιδιότητες. Οι ζεόλιθοι με τέτοια δομή αναφέρονται γενικά ως είτε ζεόλιθος X (μικρή αναλογία πυριτίου - αργιλίου) ή Y ζεόλιθοι (μεγάλη αναλογία πυριτίου - αλουμινίου). Ο Sleight A.W. (1980) δήλωσε ότι "μία από τις πιο χρήσιμες δομές ζεόλιθου είναι αυτή του φυσικού φωγιασίτη". Το μέγεθος των πόρων του φωγιασίτη είναι το μεγαλύτερο που εντοπίζεται στην ομάδα των φυσικών ζεόλιθων, περίπου 7,4 Å [Breck D.W., 1971].

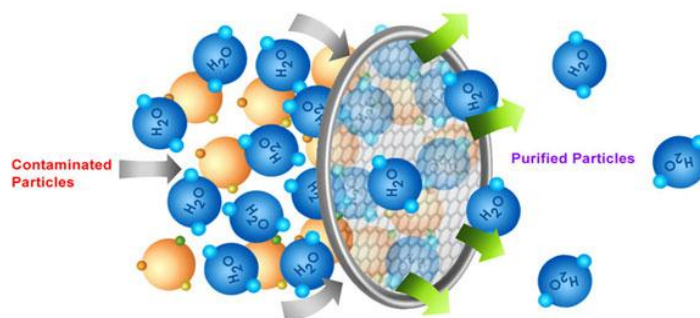
Ο Plank C.J. (1984) ανέφερε ότι η ανακάλυψη των ζεόλιθων ως καταλύτες πυρόλυσης ικανοποιούν την ανάγκη για μία σταθερή, επιλεκτική και υψηλής δραστηριότητας κατάλυση. Τα ενεργά κέντρα του ζεόλιθου εντοπίζονται σε ελεγχόμενους πόρους που δεν είναι πολύ μεγαλύτερα από τα μόρια που πρόκειται να καταλυθούν. Το μεγάλο πλεονέκτημα των ζεόλιθων ως καταλύτες είναι ότι δε διαφοροποιείται η δραστηριότητά τους μετά τη φάση αναγέννησης. Οι πρώτοι πειραματικοί καταλύτες περιείχαν 25% Na-φωγιασίτη και απέδωσαν υψηλή επιλεκτικότητα και δραστηριότητα και μάλιστα συνέχισαν να λειτουργούν ικανοποιητικά εκεί που άλλοι καταλύτες θα είχαν απενεργοποιηθεί. Ο Plank C.J.

χρησιμοποιώντας μηχανισμούς ανταλλαγής ιόντων εισήγαγε ασβέστιο, μαγγάνιο ή αλκαλικές γαίες σε ενεργές θέσεις στο πλέγμα του ζεόλιθου, παράγοντας έτσι καταλύτες με 100 φορές μεγαλύτερη δραστικότητα από τους συμβατικούς πυριτίου-αλουμινίου. Επίσης, έχει αποδειχθεί ενίσχυση της καταλυτικής ενεργότητας των ζεόλιθων μέσω της ισόμορφης υποκατάστασης των αργιλίων και των πυριτίων των τετραέδρων τους από άλλα μέταλλα όπως B, Ga, Fe, Cr, Ge καθώς και μέσω της εισαγωγής συγκεκριμένων κατιόντων (με ιοντοανταλλαγή) ή στοιχείων όπως είναι το S, Te και το Se ή και μετάλλων όπως είναι Pt στο εσωτερικό της δομής τους [Julbe A., 2005]. Οι παραπάνω χαρακτηριστικές ιδιότητες των ζεόλιθων αξιοποιούνται σήμερα σε πολλές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κυρίως στα διωλιστήρια πετρελαίου [Corma A. & Martinez A., 2005].

Ο Maugh T.H. (1984), στη μελέτη του ανέφερε ότι τα συστήματα επιλογής μεγέθους ήταν αυτά που μελετήθηκαν περισσότερο από τις νέες κατηγορίες κατάλυσης. Δηλώσε ότι αναπτύχθηκαν για τα καλύψουν το βασικό μειονέκτημα των ετερογενών συστημάτων, την έλλειψη επιλεκτικότητας. Για εφαρμογές, όπως η παραγωγή υψηλών οκτανίων βενζίνης, η χρήση των ζεόλιθων είναι ιδιαίτερα επιτυχημένη λόγω του μεγέθους των πόρων στην επιφάνειά τους και των εσωτερικών κοιλοτήτων τους, όπου οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα. Το μέγεθος του πόρου καθορίζει ποια μόρια μπορούν να εισέρχονται στις κοιλότητες και να υποβάλλονται σε κατάλυση και ποια μόρια μπορούν να διαφύγουν από τις κοιλότητες ως προϊόντα της καταλυτικής αντίδρασης. Μόρια με φυσικές διαστάσεις μεγαλύτερες από το άνοιγμα του πόρου αποκλείονται από τις κοιλότητες και δεν συμμετέχουν στις καταλυτικές αντιδράσεις. Προϊόντα κατάλυσης μεγαλύτερα από το άνοιγμα των πόρων παγιδεύονται στις κοιλότητες και υποβάλλονται σε περαιτέρω κατάλυση. Οι κοιλότητες εντός των δομών του ζεόλιθου επηρεάζουν επίσης την καταλυτική αντίδραση, επειδή το μέγεθός τους καθορίζει ποιες ενώσεις μεταβατικής κατάστασης σχηματίζονται. Επιλέγοντας ζεόλιθους με συγκεκριμένους πόρους και κοιλότητες μπορούμε να ελέγξουμε τις αντιδράσεις που θα λάβουν χώρα. Οι ζεόλιθοι είναι ιδιαίτερα πολύτιμοι για τη μετατροπή γραμμικών υδρογονανθράκων σε διακλαδισμένους δηλαδή υδρογονάνθρακες με πολύ υψηλότερες βαθμίδες οκτανίων.

3.3 ΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ

Όπως ήδη έχει προαναφερθεί οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται ως μοριακά κόσκινα (Εικ. 9). Ο όρος δεν τους αποδίδεται τυχαία αφού η κρυσταλλική δομή τους με συγκεκριμένο μέγεθος πόρων σε συνδυασμό με τα διάφορα ιόντα, που συγκρατούνται εξωτερικά ή εσωτερικά, τους καθιστούν εξαιρετικά επιλεκτικούς στην προσρόφηση. Ο όρος “Μοριακό κόσκινο” αναφέρεται στην επιλεκτική προσρόφηση μορίων ή ιόντων εντός ενός προσροφητικού υλικού, με βάση τις φυσικές διαστάσεις και την κατανομή και την αλληλεπίδραση του φορτίου [Barrer R.M., 1978]. Το μοριακό κοσκίνισμα εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά τόσο του προσροφητικού υλικού όσο και του υλικού που προσροφάται. Οι ζεόλιθοι είναι κατάλληλοι για μοριακό κοσκίνισμα επειδή κατέχουν ένα ανοιχτό κρυσταλλικό πλέγμα με στενούς πόρους [Flaniger E.M. & Mumpton F.R., 1977]. Αυτή ακριβώς η κατανομή στενών πόρων τους διαφοροποιεί από άλλα μοριακά κόσκινα όπως αυτά του ενεργού άνθρακα, τα οποία έχουν ένα ευρύτερο φάσμα μεγεθών πόρου και επιπλέον, τους καθιστά καταλληλότερους για την επιλογή βάση μεγέθους [Breck D.W., 1974].



Εικόνα 9: «Μοριακό κόσκινο»

Το μοριακό κοσκίνισμα μπορεί να επηρεαστεί από τη θέρμανση και την αφυδάτωση του ζεόλιθου. Η θέρμανση οδηγεί στην παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος και στην διεύρυνση των πόρων, ενώ η αφυδάτωση οδηγεί σε μετατόπιση κατιόντων και κατά συνέπεια σε μεταβολή της κατανομής του φορτίου εντός της δομής του ζεόλιθου [Breck D.W., 1974]. Αφυδατωμένοι ζεόλιθοι προσροφούν επιλεκτικά πολικά μόρια, όπως H_2O , CO_2 και H_2S , όπως στην περίπτωση του «καθαρισμού» του φυσικού αερίου από την υγρασία. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί η εξαιρετική ικανότητα αναγέννησης του ζεόλιθου μέσω θέρμανσης σε υψηλή θερμοκρασία, η οποία επιτρέπει την απελευθέρωση των προσροφημένων μορίων π.χ. H_2O , ενώ ταυτόχρονα δε διαταράσσει την κρυσταλλική δομή του, επιτρέποντας την επαναχρησιμοποίησή του.

B. ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Σε μία σειρά από άρθρα ο Barrer ασχολήθηκε με τη θερμοδυναμική και τη χημεία της διάχυσης των ζεόλιθων, τη ρόφηση και την ικανότητα ιοντοανταλλαγής που παρουσιάζουν [Barrer R.M. & Davis J.A., 1971]. Άλλοι, όπως ο Meier W.M. (1968, 1971), μελέτησαν τη χημεία και τις καταλυτικές ιδιότητες των φυσικών ζεόλιθων. Για γενικότερη γνώση της επιστήμης των ζεόλιθων, ο Dyer A. (1988) έγραψε βιβλίο που καλύπτει την σημασία των ζεόλιθων τόσο στον τομέα της επιστήμης όσο και της τεχνολογίας. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να επισημανθεί πως όλες οι παραπάνω αναφορές εστιάζουν κυρίως στους συνθετικούς ζεόλιθους παρά τους φυσικούς. Ωστόσο, η μελέτη των ιδιοτήτων του ζεόλιθου αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον όταν συνδυάζεται με προτάσεις για πιθανές πρακτικές εφαρμογές του, με σκοπό τη βελτίωση της ζωής του ανθρώπου και της κατάστασης του περιβάλλοντος.

4. ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΣΤΗΝ ΑΓΡΟΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

Καθώς οι γεωπόνοι ανά τον κόσμο εντείνουν τις προσπάθειές τους για να αυξήσουν τις καλλιέργειες και την ζωική παραγωγή τόσο περισσότερο δίνεται βαρύτητα στη χρήση ορυκτών υλών για την τροποποίηση και ενίσχυση των εδαφών και τη χρήση τους ως πρόσθετα στη διατροφή των ζώων στην κτηνοτροφία. Η αλληλεπίδραση της γεωργίας και της επιστήμης της γεωλογίας είναι δεδομένη καθώς, η φυτική παραγωγή εξαρτάται από την ύπαρξη και διατήρηση γόνιμων εδαφών και οι γεωπόνοι στηρίζονται στην ορυκτολογία και τη γεωχημεία του αργίλου και άλλων συστατικών του εδάφους. Επιπλέον, στην ζωική παραγωγή είναι ευρέως διαδεδομένη η χρήση θρυμματισμένου ασβεστόλιθου στις ζωοτροφές πουλερικών για την ενίσχυση του κελύφους των αυγών καθώς και η χρήση του μπετονίτη ως συνδετικό παράγοντα σε θρυμματισμένες ζωοτροφές.

4.1 ΧΡΗΣΗ ΣΤΗΝ ΓΕΩΡΓΙΑ

Πρόσφατα, μια ομάδα ορυκτών αποτελεί επίκεντρο ιδιαίτερης μελέτης αφού φέρεται να έχει σημαντικές εφαρμογές σε μια ευρεία ποικιλία γεωργικών διεργασιών. Αυτή η ομάδα είναι η ομάδα του ζεόλιθου. Οι μοναδικές ιδιότητες ιοντοανταλλαγής, αφυδάτωσης-ενυδάτωσης και προσρόφησης υπόσχονται να συμβάλουν σημαντικά στη γεωργία και την υδατοκαλλιέργεια [Mumpton F.A. & Fishman P.H., 1977]. Η έρευνα για την χρήση του ζεόλιθου ξεκινά στην Ιαπωνία τη δεκαετία του 1960 όπου

χρησιμοποιείται ο ζεόλιθος για τον έλεγχο της υγρασίας των εδαφών, της κακοσμίας των ζωικών αποβλήτων και της ρύθμισης του pH των όξινων ηφαιστειακών εδαφών.

Η χρήση του στις καλλιέργειες, εκτός της ποιοτικής βελτίωσης των καρπών, προσφέρει αύξηση παραγωγής κατά 30% - 55% στο σιτάρι, 33% στο ρύζι, 50% στο καλαμπόκι, 17% στο βαμβάκι, 73% στο σταφύλι, 48% - 52% στη ντομάτα, 45% στο ακτινίδιο καθώς και 25% αύξηση ανθοφορίας στα γαρύφαλλα [Hlavay et al., 1983]. Φυσικά, η χρήση του στις καλλιέργειες ξεκινά δεκαετίες πριν και μάλιστα στην Ιαπωνία το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης κατέδειξε την ευεργετική του δράση δημοσιεύοντας την ποσοστιαία αύξηση της παραγωγής των καλλιεργειών με τη χρήση του κλινοπτιλόλιθου. Παρατηρήθηκαν, λοιπόν, αυξήσεις της τάξεως του 13% στην παραγωγή σιτηρών, 19% στην παραγωγή παντζαριών και 13% στην παραγωγή μήλων. Οι αυξήσεις στις εκάστοτε καλλιέργειες ήταν εντυπωσιακές όταν διπλασιάστηκε η ποσότητα χρήσης του κλινοπτιλόλιθου όπου ενδεικτικά αναφέρεται η αύξηση στην καλλιέργεια καρότου κατά 63% [Kazuo T., 1978].

Η εξαιρετικά υψηλή ικανότητα ιοντοανταλλαγής και κατακράτησης νερού του ζεόλιθου τον καθιστά κατάλληλο συμπλήρωμα για αμμώδη εδάφη. Ο ζεόλιθος συγκρατεί νερό σε ποσότητα ίση με το 60% του βάρους του το οποίο αποδίδει στα φυτά σταδιακά μειώνοντας την απώλεια νερού και κατ' επέκταση τη δημιουργία ξηρών σημείων. Επιπλέον, η επιλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου στα μεγάλα κατιόντα όπως νάτριο και κάλιο βρίσκει ιδιαίτερη εφαρμογή στη λίπανση αφού αποδεσμεύει αργά και με φυσικό τρόπο τις θρεπτικές ουσίες στο ριζικό σύστημα των νέων φυτών, αυξάνοντας έτσι τη δύναμη και την απόδοσή τους. Κατά συνέπεια μειώνονται οι απώλειες θρεπτικών και τα φυτά εφοδιάζονται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η καλλιέργεια ρυζιού όπου παρατηρείται συνήθως ανεπάρκεια του εδάφους σε άζωτο. Η προσθήκη κλινοπτιλόλιθου στην καλλιέργεια σε συνδυασμό με τη συμβατή λίπανση αύξησε κατά 63% την ποσότητα διαθέσιμου αζώτου για την καλλιέργεια σε διάστημα τεσσάρων εβδομάδων [Hideo M., 1968]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ιοντοανταλλακτική του ικανότητα ανέρχεται σε 2,2-4 meq/g που είναι διπλάσια από αυτή του μπεντονίτη.

Ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος συγκρατεί τα μόρια της αμμωνίας που παράγονται από τη διάσπαση της ουρίας και κατά συνέπεια προστατεύει από την τοξικότητα του αμμωνίου και των νιτρικών αλάτων, διακόπτοντας τη διαδικασία της υάλωσης μέσω

βακτηρίων. Ανακουφίζει, έτσι, τα συμπυκνωμένα εδάφη καθώς βελτιώνει τη δομή του εδάφους μειώνοντας τη συμπίεση και αυξάνοντας τον αερισμό με αποτέλεσμα την καλύτερη ανάπτυξη των φυτών. Επίσης, συμβάλλει στην εξισορρόπηση του pH του εδάφους εξουδετερώνοντας τα όξινα συστατικά. Επιπρόσθετα, η ικανότητα της ρόφησης, που προκύπτει από την δομή του, τον καθιστά κατάλληλο μέσο αποτοξίνωσης των εδαφών αφού απορροφά και παγιδεύει τοξικές ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα, από τους Ponizovsky A.A. και Tsadilas C.D. (2003) μελετήθηκε η ρόφηση του μολύβδου (Pb^{+2}) από τον ζεόλιθο σε pH 3, 4 και 5 και βρέθηκε σχέση μεταξύ των ποσοτήτων του μολύβδου που συγκρατούνταν και των ιόντων που μετακινούνταν από το έδαφος προς το διάλυμα και μάλιστα ο κλινοπτιλόλιθος προσρόφησε 20-30 φορές περισσότερο μόλυβδο σε σχέση με το Alfisol (τύπος χρώματος που χρησιμοποιείται στις γεωργικές καλλιέργειες). Η ρόφηση του μολύβδου από τον ζεόλιθο δεν επηρεάστηκε από το pH και συνοδεύτηκε από μια αύξηση των Ca^{2+} , Na^{+} και K^{+} στο περιεχόμενο του διαλύματος, ενώ τα ποσά των H^{+} που μετακινήθηκαν ήταν αμελητέα. Η έρευνα υποδεικνύει ότι η ρόφηση του μολύβδου από τον ζεόλιθο μπορεί να απεικονιστεί ως το αποτέλεσμα της αντίδρασης ιοντοανταλλαγής με πολύ ισχυρή ειδικότητα πρόσδεσης για τον μόλυβδο. Η εφαρμογή του ζεόλιθου σε ορισμένες περιπτώσεις φαίνεται να είναι ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για την εξυγίανση ρυπασμένων από μόλυβδο εδαφών εξαιτίας της υψηλής ικανότητάς του να συγκρατεί τον μόλυβδο σε μεγάλο εύρος pH [Erdem E. et al., 2004].

Η ικανότητα ιοντοανταλλαγής και ελεγχόμενης απελευθέρωσης μικροστοιχείων όπως σίδηρο, ψευδάργυρο, χαλκό, μαγγάνιο και κοβάλτιο σε συνδυασμό με την απορρόφηση νερού τον καθιστούν ιδανικό συστατικό των συνθετικών λιπασμάτων αφού μπορεί να συγκρατήσει την περίσσεια της υγρασίας και να αποτρέψει έτσι το σχηματισμό συσσωματωμάτων και την σκλήρυνση των λιπασμάτων κατά τις περιόδους αποθήκευσής τους. Για τον ίδιο λόγο θα μπορούσε να προστίθεται και στις ζωοτροφές ώστε να αναστέλλεται ο σχηματισμός μυκηλίων [Kazuo T., 1974]. Οι Spiridonova, et al. (1975), έδειξαν ότι προσθήκη 0,5% κλινοπτιλόλιθου σε λιπάσματα νιτρικού αμμωνίου μειώνει τη συσσωμάτωση κατά 68%.

Δρώντας ανάλογα με τους συνθετικούς ομολόγους τους, η υψηλή ικανότητα προσρόφησης στην αφυδατωμένη τους κατάσταση και η υψηλή δυνατότητα ανταλλαγής ιόντων καθιστά τους φυσικούς ζεόλιθους αποτελεσματικούς φορείς ζιζανιοκτόνων, μυκητοκτόνων και φυτοφάρμακων. Χρησιμοποιώντας φυσικούς

ζεόλιθους ως βάση, οι Hayashizaki T. & Tsuneji N. (1973) διαπίστωσαν ότι για την εξάλειψη των ζιζανίων σε ορυζώνες ο κλινοπιλόλιθος είναι δύο φορές πιο αποτελεσματικός φορέας του ζιζανιοκτόνου benthocarb συγκριτικά με κοινά εμπορικά προϊόντα. Επίσης, ψεκαζόμενος αποξηραίνει το μελίτωμα και απορροφώντας την υγρασία από την επιφάνεια του φύλλου, αποξηραίνει και μουμιοποιεί τα αυγά, που δεν μπορούν πλέον να εκκολαφθούν. Το ίδιο συμβαίνει και στις αφίδες και γενικώς όταν δημιουργούνται μελιτώματα στον κορμό και στα φύλλα.

Στατιστικές μελέτες που έχουν γίνει στην Ελλάδα υποδεικνύουν ότι ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος αυξάνει την παραγωγή των γεωργικών προϊόντων κατά 17-66%, βελτιώνει την ποιότητα των αγροτικών προϊόντων κατά 4-46%, μειώνει τη χρήση λιπασμάτων κατά 56-100%, μειώνει τη χρήση του ύδατος άρδευσης κατά 33-67%, εμποδίζει την έκπλυση και μετακίνηση των επιβλαβών ουσιών από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων [Filippidis et al., 2011].

Πίνακας 2: Ποσοστιαία αύξηση παραγωγής στην Ελλάδα με τη χρήση του ζεόλιθου.

A/A	ΕΙΔΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	ΑΥΞΗΣΗ (%) ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ.	ΠΕΡΙΟΧΗ ΕΡΕΥΝΑΣ
1	Καλαμπόκι	50%	Γέφυρα, Θεσσαλονίκης
2	Σιτάρι	29%	Γέφυρα, Θεσσαλονίκης
3	Ρύζι	34%	Χαλάστρα, Θεσσαλονίκη
4	Βιολογική Ντομάτα	48-52%	Άσπρο, Εδέσσης
5	Σταφύλι	48-66%	Αγ. Αθανάσιος, Θεσσαλονίκης
6	Ακτινίδια	45%	Λιβαδοχώρι, Σερρών
7	Βαμβάκι	17,00%	Λιβαδοχώρι, Σερρών
8	Ανθοφορία Γαρίφαλο	25,00%	Σιδηρόκαστρο, Σερρών

Εκτός από τη Θράκη που γνωρίζει την αξία του ζεόλιθου και άλλες περιοχές της Ελλάδας ανακαλύπτουν επί του πρακτέου τα οφέλη του. Στη Μακεδονία έχουν γίνει ήδη πολλά πειράματα σε αγροκτήματα, και όχι μόνο σε εργαστήρια, που αποδεικνύουν την αύξηση της παραγωγικότητας. Στην Κρήτη σε μερικά σημεία έχουν ήδη εντοπίσει την εξοικονόμηση που επιτρέπει ο ζεόλιθος όσον αφορά στη χρήση των λιπασμάτων, διότι λόγω της οξύτητας της γης ακόμα και το 70% του λιπάσματος αχρηστεύεται και απλώς μολύνει το περιβάλλον δίχως καμιά απόδοση, ενώ με τη χρήση του ζεόλιθου επιτυγχάνεται καλύτερη απόδοση των χρησιμοποιούμενων λιπασμάτων και μείωση της οξύτητας των εδαφών.

Μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα που βοηθάει στην ανάπτυξη υδροπονικών καλλιεργειών, σε λαχανοκομικά, ανθοκομικά, αρωματικά είδη, σε μεσογειακές συνθήκες και δίνει προϊόντα υψηλής παραγωγής και ποιότητας. Όντας 100% φυσικό προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιολογική γεωργία. Ο ζεόλιθος εφαρμόζεται με ενσωμάτωση στο έδαφος σε ποσότητες που εξαρτώνται από την κοκκομετρική του σύσταση (λεπτότητα υλικού). Όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το υλικό τόσο πιο μικρή ποσότητα απαιτείται. Τέλος, η ωφέλιμη δράση του είναι μακροχρόνια αφού ο ζεόλιθος δεν αποσαθρώνεται.

Με την χρήση, λοιπόν, λιγότερων λιπασμάτων και νερού προάγεται η καλή διαχείριση του εδάφους και η μείωση της ρύπανσης που προέρχεται από την έκλυση των λιπασμάτων στον υδροφόρο ορίζοντα. Μειώνει τις απώλειες θρεπτικών στοιχείων λόγω αεριοποίησης (απώλειες αζώτου με τη μορφή αμμωνίας) ή υδατομεταφοράς (νιτρώδη και νιτρικά) και συνεπώς συμβάλλει στη μείωση της ποσότητας των χρησιμοποιούμενων λιπασμάτων. Κατά συνέπεια η χρήση του μειώνει το κόστος της χρήσης των λιπασμάτων και των φυτοφαρμάκων. Οι αγρότες καθώς και οι γεωπόνοι, οι χημικοί και οι φυσικοί, θα πρέπει να προστατεύουν τα εδάφη με φυσικό και όχι τεχνητό τρόπο που ταυτόχρονα επιτρέπει την αύξηση της παραγωγικότητας.

4.2 ΧΡΗΣΗ ΣΤΗΝ ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΑ

Τα πρώτα πειράματα για τη χρήση του ζεόλιθου στη θρέψη των ζώων χρονολογούνται το 1965 στην Ιαπωνία με έναυσμα την επιτυχημένη χρήση του μοντμοριλλονίτη στην επιβράδυνση της διακίνησης των θρεπτικών διαμέσου του πεπτικού συστήματος των πουλερικών που οδήγησε στη βελτίωση της θερμοδικής επάρκειάς τους. Δεδομένου ότι, τα εν λόγω πειράματα ήταν ακροθιγή χωρίς στατιστική ισχύ επαναλήφθηκαν τα τελευταία χρόνια σε διάφορες χώρες που επιδίωκαν τη χρήση του ζεόλιθου σε αγροοικονομικές εφαρμογές.

Πιο συγκεκριμένα, ο Onagi T. (1966) χρησιμοποίησε κλινοπτιλόλιθο στα πουλερικά και κατέδειξε ότι τα κοτόπουλα απαιτούσαν λιγότερη τροφή και νερό ενώ παράλληλα συνέχιζαν να αυξάνουν το βάρος τους συγκρινόμενα με τα κοτόπουλα που λάμβαναν τη συμβατική διατροφή. Οι τιμές αποδοτικότητας των τροφών (Feed efficiency values, FEV) μετά την προσθήκη του ζεόλιθου ήταν αξιοσημείωτα υψηλότερες σε όλα τα επίπεδα. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκαν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία και στη ζωτικότητα των πουλερικών. Επιπλέον, τα περιττώματα των ζώων που έλαβαν τη διατροφή με ζεόλιθο περιείχαν μέχρι και 25% λιγότερη υγρασία συγκριτικά με τα ζώα ελέγχου διευκολύνοντας έτσι την περαιτέρω διαχείρισή τους.

Μια άλλη μελέτη πάνω στα πουλερικά έγινε για να αποδειχθεί η συμβολή του ζεόλιθου στην απομάκρυνση της τοξικής ουσίας, αφλατοξίνης, από τον οργανισμό των εκτρεφόμενων ζώων. Στη διατροφή των ζώων αυτών προστέθηκε κλινοπτιλόλιθος σε διάφορες συγκεντρώσεις και αφλατοξίνη, ενώ υπήρχαν και ομάδες με ζώα ελέγχου και μάρτυρες. Οι δυσμενείς επιδράσεις της αφλατοξίνης ήταν εμφανείς στα ζώα που δεν έλαβαν καθόλου κλινοπτιλόλιθο. Συνοπτικά, αναφέρεται η μείωση των ολικών λευκωμάτων, της αλβουμίνης, του ανόργανου φωσφόρου, του ουρικού οξέος, του αιματοκρίτη, του αριθμού των ερυθρών αιμοσφαιρίων κλπ. Η προσθήκη του φυσικού ζεόλιθου μείωσε τις αρνητικές επιδράσεις της αφλατοξίνης και απέδειξε ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια λύση στο πρόβλημα της αφλατοξίνωσης των πουλερικών [Oğuz H. et al., 2000].

Οι Kondo N. & Wagai B. (1968) αξιολόγησαν τη χρήση του ζεόλιθου στη διατροφή νεαρών και ώριμων χοίρων για 60 και 79 ημέρες, αντίστοιχα, και διαπίστωσαν ότι η αύξηση του σωματικού βάρους των ζώων και των δύο ηλικιών που λάμβαναν δίαιτες που περιείχαν 5% κλινοπτιλόλιθο ήταν 25-29% μεγαλύτερη από εκείνη των ζώων που λάμβαναν κανονικές δίαιτες. Η προσθήκη του ζεόλιθου ως συμπλήρωμα των

νεαρών χοίρων αύξησε την αποδοτικότητά της τροφής περίπου 35% συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές απόδοσης της συμβατικής ζωοτροφής και περίπου 6% της αντίστοιχης των ώριμων χοίρων. Επιπλέον, το μικρότερο μέγεθος των απορριμμάτων των ζώων που έλαβαν τροφή με ζεόλιθο υποδηλώνει ότι η διαδικασία της πέψης της τροφής ήταν πιο ουσιαστική και αποδοτική συγκριτικά με την ομάδα ελέγχου. Τα απορρίμματα της ομάδας ελέγχου ήταν πλουσιότερα σε όλες της μορφές αζώτου γεγονός που υποδηλώνει ότι ο ζεόλιθος συμβάλλει στην αποδοτικότερη μετατροπή του αζώτου σε ζωική πρωτεΐνη.

Η αντικατάσταση του πίτουρου με ζεόλιθο στη διατροφή των χοίρων βελτίωσε την πέψη και απορρόφηση της καθαρής πρωτεΐνης και των ελεύθερων εκχυλισμάτων αζώτου [Han In K. et al., 1975- Hayashizaki T. & Tsuneji N., 1973]. Οι Anai et al (1975) αναφέρουν παρόμοια αποτελέσματα μετά τη χρήση 5% ζεόλιθου στις ζωοτροφές και παράλληλα αποδεικνύουν 4% μείωση του κόστους παραγωγής σωματικού βάρους. Επίσης, παρατήρησαν μείωση της κακοσμίας και της υγρασίας των περιττωμάτων των ζώων ενώ τονίζουν την ανυπαρξία οποιαδήποτε τοξικής ή άλλης δυσμενής επίδρασης του ζεόλιθου σε όλα τα πειράματά τους, αντιθέτως φαίνεται ότι ο ζεόλιθος συμβάλλει στην ευημερία των ζώων.

Από ελέγχους που πραγματοποιήθηκαν σε 4.000 χοίρους στην Ιαπωνία, που λάμβαναν για 12 μήνες τροφή με ζεόλιθο (6%), φαίνεται ότι μειώθηκε το ποσοστό θνησιμότητας των ζώων και ταυτόχρονα και ο ρυθμός εμφάνισης ασθενειών [Hideo M., 1968]. Όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα, η μείωση των περιπτώσεων γαστρικών ελκών, πνευμονίας, καρδιακών και γενικότερα θνησιμότητας είναι αξιοσημείωτη σε συνδυασμό με την μείωση του κόστους υγείας των ζώων.

Πίνακας 4: Επίδραση της διατροφής με ζεόλιθο στην υγεία των χοίρων

Περίοδος	Περιεκτικότητα Ζεόλιθου (%)	Αιτίες Ασθένειας		Καρδιακή Διαστολή	Θνησιμότητα (%)	Ιατρικό Κόστος/Ατομο
		Γαστρικά έλκη	Πνευμονία			
2/72 έως 1/73	0	77	128	6	4,0	\$2,50
2/73 έως 1/74	6 (ποσοστό κλινοπτιλόλιθου)	22	51	4	2,6	\$1,75

Ο ζεόλιθος φαίνεται να έχει θετική επίδραση στις γαστρεντερικές διαταραχές των ζώων. Πειράματα αναφέρουν ότι με την προσθήκη ζεόλιθου στη διατροφή επιβραδύνει η εξέλιξη της νόσου. Πιο συγκεκριμένα, όταν καταβεβλημένα ζώα ταΐστηκαν με 30% ζεόλιθο για 15 ημέρες και με 10% για τις επόμενες 15 ανέκαμψαν σχεδόν αμέσως και τα περιττώματά τους από την 7η κιόλας μέρα ήταν σκληρά και φυσιολογικά. Το μοναδικό ίσως μειονέκτημα ήταν η υπερβολική κατανάλωση ζεόλιθου (1,75 Kg/ζώο) που όμως δεν απέφερε καμία επίδραση και τα ζώα επανήλθαν κανονικά με πλήρη υγεία [Morita & Isamu, 1967].

Σε μια ακόμη έρευνα σε χοίρους, μελετήθηκε η πιθανή επίδραση του φυσικού ζεόλιθου πάνω στις συγκεντρώσεις κάποιων βιταμινών, μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Ο κλινοπιλόλιθος χορηγούνταν για μεγάλο χρονικό διάστημα ως συμπλήρωμα διατροφής στα ζώα. Οι μετρήσεις έγιναν τόσο στο αίμα όσο και στους ιστούς των ζώων και δεν παρατηρήθηκε καμία σημαντική επίδραση στην απορρόφηση ή στην αφομοίωση των απαραίτητων αυτών ουσιών [Papaioannou D.S. et al., 2002].

Επιπλέον η ευεργετική δράση του ζεόλιθου φαίνεται να μεταφέρεται από τη μητέρα στους απογόνους. Πειράματα σε χοίρους που πραγματοποιήθηκαν στον Πειραματικό Κτηνοτροφικό Σταθμό Ichikawa δείχνουν ότι μητέρες που ταΐστηκαν 400g κλινοπιλόλιθου ημερησίως μέχρι και 35 ημέρες μετά τη γέννα δηλαδή κατά τον απογαλακτισμό των νεογνών έδωσαν ζώα με ιδιαίτερος αυξημένο βάρος (65-85%) μετά το πέρας του απογαλακτισμού [Buto et al., 1967]. Παράλληλα οι νεαροί αυτοί χοίροι δεν υπέφεραν από διάρροιες συγκριτικά με τα ζώα ελέγχου που, λόγω γαστρεντερικών προβλημάτων, ανεστάλη η φυσιολογική ανάπτυξή τους.

Όταν προστίθενται μη πρωτεϊνικές ενώσεις άζωτου (nonprotein nitrogen, NPN) στη διατροφή των αιγοπροβάτων και των βοοειδών τότε παρατηρείται υψηλή περιεκτικότητα NH^+ στα προ-γαστρικά υγρά των ζώων προκαλώντας δυσμενείς επιδράσεις. Τα ιόντα αμμωνίας σχηματίζονται από την ενζυμική αποδιάταξη των NPN. Σε μία προσπάθεια να μειωθούν αυτές οι τοξικές επιδράσεις οι ερευνητές πρόσθεσαν στην τροφή φυσικούς και τεχνητούς ζεόλιθους [White J.L. & Ohlroggi A.J., 1974]. Παρουσία του ζεόλιθου τα ιόντα NH^+ δεσμεύονται και κατακρατούνται για αρκετές ώρες μέχρι την είσοδο Na^+ μετά τη λήψη τροφής, κατά τη ζύμωση, όπου και απελευθερώνονται. Αυτή η σταδιακή απελευθέρωση των αμμωνιακών ιόντων επιτρέπει στους μικροοργανισμούς του γαστρικού σωλήνα να συνθέτουν συνεχώς κυτταρική πρωτεΐνη που διευκολύνει την αφομοίωση της τροφής. Αυτή η ικανότητα

του ζεόλιθου να αποτελεί αποθήκη αμμωνιακών ιόντων επιτρέπει την προσθήκη αζώτου στις ζωοτροφές προστατεύοντας παράλληλα από τα τοξικά επίπεδα της αμμωνίας.

Οι Watanabe S., et al. (1971) έτρεφαν για 329 ημέρες 6 βοοειδή με ζωοτροφή που περιείχε 2% κλινοπτιλόλιθο μαζί με 72% θρεπτικά και 11% ακατέργαστη πρωτεΐνη. Παρά το γεγονός ότι, το τελικό βάρος των ζώων δεν παρουσίασε αξιοσημείωτες διαφορές συγκριτικά με τα ζώα ελέγχου, τα ζώα που τρέφονταν με ζεόλιθο είχαν μεγαλύτερο μέγεθος και μάλιστα απέδωσαν καλύτερης ποιότητας κρέας. Το συνολικό κέρδος που απέδωσαν αυτά τα ζώα ήταν της τάξεως του 20% υψηλότερο σε σχέση με τα υπόλοιπα. Επίσης, τα εν λόγω ζώα ήταν λιγότερο επιρρεπή σε διάρροιες και άλλες γαστρεντερικές διαταραχές και τα περιττώματά τους ήταν λιγότερο δύσοσμα αφού περιείχαν μικρότερα ποσοστά αμμωνίας μιας και κατακρατείται από τον κλινοπτιλόλιθο. Το μειονέκτημα αυτής της μελέτης ήταν ότι δεν χρησιμοποιήθηκαν μεγαλύτερα ποσοστά ζεόλιθου, όμως προγενέστερες μελέτες έδειξαν ότι ακόμα και 40% κλινοπτιλόλιθου δεν επιφέρει δυσμενείς επιδράσεις στα ζώα [Ousterhout L.E., 1970].

Μία ακόμη μελέτη απέδειξε την καλύτερη πέψη των πρωτεϊνών όταν ο ζεόλιθος προστέθηκε με υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεϊνική τροφή σε βόδια και αγελάδες για 118 ημέρες. Για μία ακόμα φορά το βάρος των ζώων δεν διέφερε σημαντικά όμως η προσθήκη του ζεόλιθου στις αγελάδες αποδείχθηκε προστατευτική για τις διάρροιες και παράλληλα οδήγησε σε αυξημένη παραγωγή γάλακτος [Fukushima & Yoshinoto, 1980]. Έχει διαπιστωθεί αύξηση μέχρι και 17% στην παραγόμενη ποσότητα γάλακτος. Προφανώς η αύξηση της γαλακτοπαραγωγής των αγελάδων σχετίζεται με τη μείωση των επιπέδων ουρίας στο αίμα και την αύξηση της αλβουμίνης.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες η ζωική παραγωγή δημιουργεί περισσότερο από ένα δισεκατομμύριο τόνους στερεών αποβλήτων και περίπου 400 εκατομμύρια τόνους υγρών αποβλήτων ετησίως [Laporte L.F., 1975]. Η συσσώρευση τέτοιων ποσοτήτων δημιουργεί προβλήματα στην υγεία τόσο του ανθρώπου όσο και των ζώων και επιπλέον αποτελεί πηγή μόλυνσης των επιφανειακών υδάτων (ποτάμια, ρυάκια). Επίσης λόγω των μεγάλων ποσοτήτων άπεπτης πρωτεΐνης που παραμένει στα περιττώματα, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κοπριά και το μεγαλύτερο μέρος τους απορρίπτεται. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του ζεόλιθου τον καθιστούν χρήσιμο σε μία μεγάλη ποικιλία εφαρμογών στη διαχείριση των ζωικών αποβλήτων.

Πιο συγκεκριμένα, μειώνει την κακοσμία και την σχετιζόμενη μόλυνση, δημιουργεί υγιέστερα περιβάλλοντα στα κτηνοτροφεία, ελέγχει την περιεκτικότητα της κοπριάς σε θρεπτικά και συμβάλλει στον καθαρισμό του μεθανίου που προκύπτει από την αναερόβια πέψη των περιττωμάτων.

Συμπερασματικά, η προσθήκη μικρών ποσοτήτων ζεόλιθου (κλινοπιλόλιθου και μορδενίτη) στην πρωτεϊνική διατροφή χοίρων, πουλερικών, βοοειδών και μηρυκαστικών οδήγησε σε αύξηση του σωματικού βάρους των ζώων, καλύτερη ποιότητα και μεγαλύτερη ποσότητα ζωικών προϊόντων και απέφερε συνολικά καλύτερη "υγεία" στα ζώα [Fukushima & Yoshinoto, 1980]. Επίσης, η χρήση του ζεόλιθου σε μερίδες φάνηκε ότι μειώνει τις οσμές και τα επακόλουθα προβλήματα ρύπανσης καθώς αποτελεί ένα μέσο ρύθμισης του ιξώδους και της περιεκτικότητας νιτρικών στην ζωική κοπριά. Καταλήγοντας, λοιπόν, για τη συμβολή του ζεόλιθου στην κτηνοτροφία αξίζει να ανακεφαλαιώσουμε επιγραμματικά τις ευεργετικές του δράσεις:

- Προφυλάσσει τα ζώα από τις εντερικές παθήσεις, καταπολεμώντας τις διάρροιες.
- Μειώνει την κατανάλωση τροφής.
- Βελτιώνει το ανοσοποιητικό σύστημα των ζώων και έτσι μειώνεται η απαραίτητη φαρμακευτική αγωγή για τα ζώα.
- Μειώνει τη θνησιμότητα των νέων ζώων και συμβάλλει στην ανάπτυξή τους.
- Δεσμεύει την αμμωνία που παράγεται κατά την πέψη της τροφής, ενώ ταυτόχρονα απελευθερώνει Na^+ και K^+ που ρυθμίζουν την οξύτητα του στομάχου γεγονός που διευκολύνουν την απορρόφηση μετάλλων και θρεπτικών στοιχείων.
- Δεσμεύει και απομακρύνει μέσω τις πεπτικής οδού τις τοξίνες και τις αλλεργιογόνες ουσίες των τροφών.
- Συμβάλλει στην αύξηση παραγωγή γάλακτος και στην ποιότητα του κρέατος.
- Βοηθάει στον έλεγχο των οσμών, κυρίως αμμωνίας και υδρόθειου σε χώρους συντήρησης και αποθήκευσης τροφών κτηνοτροφικών μονάδων.

- χρησιμοποιείται ως μέσο βελτίωσης των συνθηκών διαβίωσης των ζώων στις εγκαταστάσεις εκτροφής.
- Στα πουλερικά παρατηρείται αύξηση της ωτοκίας τους και του βάρους τους.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση, σύμφωνα με την οδηγία 70/524/ΕΟΚ (Commission Regulation (EC) No 1810/2005) έχει εγκρίνει επίσημα τη χρήση κλινοπτιλόλιθου ιζηματογενούς προέλευσης ως συνδετική και αντισυσσωματική πρόσθετη ύλη στις ζωοτροφές των πτηνών, των βοοειδών, των χοίρων και του σολομού [171].

4.3 ΧΡΗΣΗ ΣΤΗΝ ΙΧΘΥΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ

Η ιχθυοκαλλιέργεια καλύπτει ένα μεγάλο ποσοστό της παγκόσμιας σίτισης και η εμπορική παραγωγή των ιχθύων, και άλλων υδρόβιων οργανισμών, συνεχώς αυξάνεται. Οι ιχθύες αποτελούν εξαιρετική πηγή κυρίως πρωτεϊνών και γενικότερα θρεπτικών συστατικών και κατ' επέκταση η καλλιέργειά τους αποτελεί σημαντικό κομμάτι της οικονομίας πολλών χωρών. Όμως, πολλά είδη ψαριών είναι εξαιρετικά ευαίσθητα ακόμα και σε μικρές διακυμάνσεις διαφόρων παραγόντων όπως η θερμοκρασία του νερού, το pH, το O₂, το H₂S και τα NH₄⁺. Το χημικό και φυσικό περιβάλλον των ιχθυοκαλλιεργειών πρέπει να διατηρείται συνεχώς σε ιδιαίτερος περιορισμένα όρια.

Η επιλεκτική προσρόφηση και η ικανότητα ιοντοανταλλαγής των φυσικών ζεόλιθων μπορούν να συμβάλλουν σε βασικές διεργασίες απαραίτητες για την εύρυθμη απόδοση της καλλιέργειας. Ο σωστός αερισμός και η διαθεσιμότητα οξυγόνου, η μεταφορά υδάτων και η απομάκρυνση του τοξικού αζώτου από τις δεξαμενές είναι κάποιες από τις διεργασίες στις οποίες ο ζεόλιθος μπορεί να συνδράμει ικανοποιητικά ώστε να αυξηθεί η παραγωγή και να καλύψει τις αυξανόμενες εμπορικές ανάγκες κατανάλωσης με άκρως φυσικό τρόπο.

Σε κλειστά ανακυκλούμενα συστήματα όπως είναι οι ιχθυοκαλλιέργειες η κύρια αιτία ασθενειών και θνησιμότητας είναι η παραγωγή αμμωνιακών ιόντων ως απόρροια της αποσύνθεσης των περιττωμάτων των ζώων και των υπολειμμάτων τροφής. Σε ένα φτωχό σε οξυγόνο περιβάλλον, ακόμα και μικρές ποσότητες NH₄⁺, μπορούν να προκαλέσουν απλασία, υπερπλασία και σημαντική μείωση του ρυθμού ανάπτυξης [Larmoyeux J.D. & Piper R.G., 1973]. Η βιολογική υάλωση αποτελεί ένα κοινό

τρόπο απομάκρυνσης των NH_4^+ από την καλλιέργεια αλλά η εφαρμογή του ζεόλιθου φαίνεται να είναι αποτελεσματικότερη στον έλεγχο του αζώτου [Konikoff M.A., 1973]. Η ικανότητα ιοντοανταλλαγής του ζεόλιθου μπορεί να χρησιμεύσει ως εναλλακτικός τρόπος βιολογικού φιλτραρίσματος για την απομάκρυνση των αμμωνιακών ιόντων σε συνδυασμό βέβαια με το χαμηλό του κόστος και την μεγάλη ανθεκτικότητά του σε θερμοκρασιακές αλλαγές και χημικά περιβάλλοντα [Johnson P.W. & Sieburth J.M., 1974]. Πρωταρχικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν το 1973 σε ιχθυοκαλλιέργεια (Newport, OR) αναφέρουν ότι το 97-99% των αμμωνιακών ιόντων απομακρύνθηκε με στήλη ιοντοανταλλαγής ζεόλιθου. Οι πέστροφες που καλλιεργούνταν παρέμειναν υγιείς καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος που διήρκησε 4 εβδομάδες [Peters M.D. & Bose R.J., 1975]. Έχει αναπτυχθεί ήδη ένα σύστημα καθαρισμού του νερού των δεξαμενών για την επαναχρησιμοποίησή του. Το σύστημα ενσωματώνει κυκλοφορία ζεόλιθου που με ιοντοανταλλαγή απομακρύνει το άζωτο και έχει σχεδιαστεί για να διαχειρίζεται τις τυπικές συγκεντρώσεις και συνθήκες των εκκολαπτηρίων. Η συμβολή του στην καλλιέργεια είναι σημαντική αν αναλογιστεί κανείς τις αρνητικές επιδράσεις της αμμωνίας συμπεριλαμβανομένου της υπογονιμότητας, της καχεκτικής ανάπτυξης και της υψηλής θνησιμότητας. Επίσης, η Αμερικάνικη Υπηρεσία Θαλάσσιας και Άγριας Ζωής χρησιμοποιεί τέτοιου είδους συστήματα για τον καθαρισμό των υδάτων δεξαμενών και μάλιστα με ιδιαίτερη επιτυχία στη μεταφορά γατόψαρων από το εκκολαπτήριο του Τέξας στην Αριζόνα [McCrahen J., 1975]. Η ποσότητα των ψαριών που μπορούν να μεταφερθούν με ένα φορητό-δεξαμενή μετά από καθορισμό και φιλτράρισμα με ζεόλιθο μπορεί να τριπλασιαστεί.

Αέρας πλούσιος σε οξυγόνο μπορεί να παραχθεί με την επιλεκτική απορρόφηση του αζώτου από ενεργό ζεόλιθο. Ένα σύστημα πίεσης και απορρόφησης ικανό να παράγει αέρα μέχρι και 500m^3 την ώρα, 90% περιεκτικότητας σε οξυγόνο, αναπτύχθηκε στην Ιαπωνία για την δευτερογενή τήξη του χάλυβα [Takaaki, 1970]. Μικρότερες γεννήτριες με παραγωγή τουλάχιστον 15 λίτρων αέρα την ώρα, 50% περιεκτικότητας σε οξυγόνο, κατασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για τον αερισμό δεξαμενών εκτροφής ψαριών και τη μεταφορά ζώντων ψαριών. Οι κυπρίνοι και τα χρυσόψαρα που αναπτύσσονται σε τέτοια περιβάλλοντα φαίνονται πιο υγιή με καλύτερη όρεξη αφού ο αερισμός οξυγόνου μπορεί να αυξήσει σημαντικά τον αριθμό των ψαριών που μπορούν να αναπτυχθούν ανά μονάδα όγκου δεξαμενής. Το οξυγόνο που παράγεται σε μικρές φορητές μονάδες που περιέχουν φυσικό ζεόλιθο ως μέσο απορρόφησης του

αζώτου μπορούν τα χρησιμοποιηθούν για την αναπλήρωση του ελεύθερου οξυγόνου σε μικρές λίμνες όπου ο ευτροφισμός μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την επιβίωση των ψαριών.

Οι συμβατικές ιχθυοτροφές που χρησιμοποιούνται στις ιχθυοκαλλιέργειες έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη και είναι αρκετά ακριβές, γεγονός που κάνει πολύ δύσκολη τη δημιουργία μεγάλων ιχθυοπαραγωγικών μονάδων. Αν τα αποτελέσματα της χρήσης του ζεόλιθου στην εκτροφή πουλερικών παρουσιάζουν έως και διπλασιασμό της παραγωγικότητας, με μία μικρή ίσως αύξηση της ποσότητας των ζεόλιθου στα ψάρια η παραγωγή μπορεί να καταστεί ιδιαίτερα επικερδής. Από τη μια, ο ζεόλιθος είναι σχεδόν ανέξοδος σαν υλικό και από την άλλη, δεν έχει αρνητικές επιδράσεις στην ανάπτυξη των ιχθύων, αντιθέτως, βελτιώνει την ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων. Επιπλέον, η χρήση του ζεόλιθου ως διατροφικό συμπλήρωμα μπορεί να βελτιώσει και την ποιότητα του νερού σε ανακυκλούμενο κλειστό σύστημα. Ο Leonard D.W. (1979) αναφέρει ότι η προσθήκη 2% κλινοπτιλόλιθου σε τροφή με 48% πρωτεΐνη μετά από 64 ημέρες απέφερε 10% αύξηση της βιομάζας χωρίς αλλοιώσεις σε ιριδίζουσες πέστροφες.

Από όλα τα παραπάνω μπορούμε συνοπτικά να καταλήξουμε στο ότι, ο ζεόλιθος μπορεί να φιλτράρει το νερό και να προσροφά την αμμωνία, η περίσσεια της οποίας είναι ιδιαιτέρως τοξική. Με βάση τη δομή του και την ικανότητά του να δεσμεύει ακόμα και μεγαλομοριακές ενώσεις μπορεί να απομακρύνει από τα ύδατα βαρέα μέταλλα όπως Hg, Pb, Cr και Cd [Orhan Y. & Kocaoba S., 2007]. Επιπλέον, αυξάνει το οξυγόνο στα νερά των ιχθυοκαλλιεργειών και στις δεξαμενές μεταφοράς ζωντανών ψαριών, διευκολύνοντας συνολικά την παραγωγή και μειώνοντας τα κόστη αυτής. Φυσικά, η βελτίωση της ποιότητας των παραγόμενων ιχθύων είναι δεδομένη δρώντας ως φυσικός αποτοξινωτής. Τέλος, μπορεί να ρυθμίζει το pH των υδάτων προς το ουδέτερο, αυξάνοντας ή μειώνοντας αυτό, ανάλογα με την οξύτητα ή αλκαλικότητα των υδάτων όπως και στο έδαφος.

5. ΧΡΗΣΗ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τη σύγχρονη δραστηριότητα του ανθρώπου πάνω στη Γη είναι καταστροφική. Σε καμία περίπτωση η φύση δεν μπορεί από μόνη της να διορθώσει τις βλάβες που συνεχώς δημιουργούνται και για το λόγο αυτό ο άνθρωπος θα πρέπει να δραστηριοποιηθεί άμεσα τόσο για τον περιορισμό όσο και για την αποκατάσταση των επιζήμιων επεμβάσεων του στο περιβάλλον. Η ίδια η φύση πολλές φορές παρέχει στον άνθρωπο τα εργαλεία για το σκοπό αυτό. Ένα από αυτά αποτελεί και ο ζεόλιθος, ένα πέτρωμα που δημιουργήθηκε με το πέρασ των αιώνων στις ηφαιστειογενείς περιοχές του πλανήτη και το οποίο διαθέτει εκπληκτικές ιδιότητες. Οι ιδιότητές του αυτές μπορούν να πολλαπλασιαστούν με μικρή επεξεργασία από τον άνθρωπο και τελικά να βρει ένα τεράστιο πεδίο εφαρμογών. Σε μια ανασκόπηση του καθηγητή Παναγιώτη Μισαηλίδη, περιγράφονται οι εκτενείς εφαρμογές των φυσικών ζεόλιθων στην περιβαλλοντική αποκατάσταση και εξυγίανση [Misaelidis P., 2011].

Η πρώτη προσπάθεια καθαρισμού του νερού με τη χρήση φυσικών συστατικών που περιείχαν ζεόλιθο πραγματοποιήθηκε από τον Breck D.W. το 1974. Αυτή ήταν η πρώτη πρακτική περιβαλλοντική εφαρμογή του ζεόλιθου. Παρά το γεγονός ότι ανακαλύφθηκε πολύ νωρίτερα και οι ιδιότητες ιοντοανταλλαγής του ανακαλύφθηκαν σχεδόν αμέσως, δε χρησιμοποιήθηκε σε διεργασίες καθαρισμού νερού και λυμάτων και η εφαρμογή του δεν φαινόταν να είναι ενδιαφέρουσα. Μελέτες, όμως, που πραγματοποιήθηκαν το 1995 από τους Colella et al. άλλαξαν τα δεδομένα και την μέχρι πρότινος εντύπωση για την εφαρμογή του ζεόλιθου και αποτέλεσαν την απαρχή για επιπρόσθετες μελέτες τουλάχιστον από ερευνητικές μονάδες με ενδιαφέρον στην προστασία του περιβάλλοντος.

Αντίθετα με τις οργανικές ρητίνες που έχουν άμορφες δομές, το κρυσταλλικό πλέγμα ανιόντων του ζεόλιθου δημιουργεί ιδιαίτερος ενδιαφέροντα ηλεκτρικά πεδία. Μεγάλη ποικιλία κατιόντων μπορεί να αλληλεπιδράσει διαφορετικά με τα ποικίλα πλέγματα ζεόλιθου. Αυτό μπορεί να εξηγήσει το λόγο για τον οποίο οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν διαφορετική συγγένεια με τα εκάστοτε κατιόντα [Eisenmann G., 1962, Sherry H.S., 1969]. Η χρήση υλικών που περιέχουν ζεόλιθο στην επιλεκτική απομάκρυνση μολυσματικών κατιόντων από υδάτινα περιβάλλοντα μπορεί να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, εύκολη και παράλληλα οικονομική αφού ο ζεόλιθος εντοπίζεται σε αρκετές περιοχές παγκοσμίως. Οι μεγαλύτεροι προβληματισμοί των

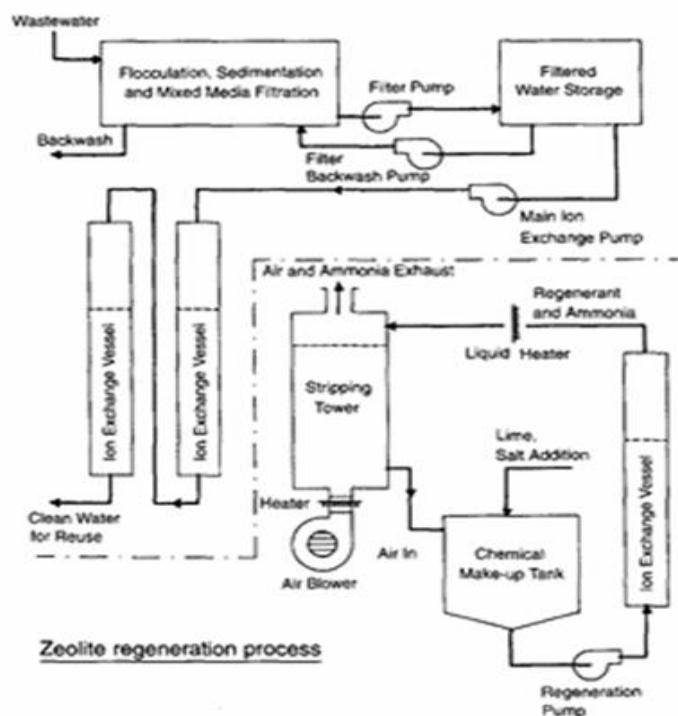
περιβαλλοντολόγων εντοπίζονται στην απομάκρυνση των ιόντων αμμωνίου από δημόσια και βιομηχανικά λύματα, στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά λύματα και την απομάκρυνση ραδιενεργών αποβλήτων.

5.1 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΑΜΜΩΝΙΑΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Η παρουσία αμμωνιακών ιόντων σε υδάτινα περιβάλλοντα αποτελεί σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα αφού επηρεάζει τοξικά τα ψάρια και τους υδάτινους οργανισμούς, οδηγεί σε ευτροφισμό, μείωση του διαθέσιμου O_2 και αλλοιώνει τα διαθέσιμα συστατικά του νερού. Οι φυσικο-χημικές μέθοδοι για την απομάκρυνση του αμμωνίου περιλαμβάνουν αερισμό και χλωρίωση και φυσικά επιλεκτική ιοντοανταλλαγή. Στη διαδικασία αερισμού δημιουργεί προβλήματα η μεταβλητότητα του αμμωνίου, που παραμένει σταθερό σε αλκαλικές τιμές pH, και μειώνεται δραματικά με την μείωση της θερμοκρασίας, οδηγώντας έτσι σε χαμηλή απόδοση της μεθόδου και αύξηση του συνολικού κόστους. Η χλωρίωση οξειδώνει το αμμώνιο σε μοριακό άζωτο ενώ, παράλληλα όμως, δημιουργούνται ανεπιθύμητα προϊόντα που επηρεάζουν, και αυτά με τη σειρά τους, δυσμενώς το περιβάλλον. Η επιλεκτική ιοντοανταλλαγή φαίνεται να είναι η πιο αποδοτική και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος αφού, όμως, εντοπιστεί ο κατάλληλος ιοντοανταλλάκτης.

Οι Mercer et al. (1970) αναφέρουν ότι η χρήση των ρητινών, που δεν είναι επιλεκτικοί ανταλλάκτες ιόντων, αυξάνουν το κόστος και, για αυτό το λόγο, προτείνουν τη χρήση φυσικού κλινοπτιλόλιθου, του οποίου τα πλέγματα ασβεστίου και νατρίου επιδεικνύουν υψηλή επιλεκτικότητα ως προς το αμμώνιο. Ανέπτυξαν, λοιπόν, μία μέθοδο κατιοντοανταλλαγής ευρείας κλίμακας που καταδείκνυε την αποτελεσματικότητα του κλινοπτιλόλιθου στην επιλεκτική απομόνωση των αμμωνιακών ιόντων (Εικ. 10). Χρησιμοποίησαν τρεις στήλες ιοντοανταλλαγής δύο σε σειρά και μία αναγέννησης/ανανέωσης. Η αναγέννηση των στηλών πραγματοποιούνταν με διαλύματα $NaCl$ και $CaCl_2$. Η όλη διαδικασία απομάκρυνε κατά μέσο όρο 97% NH_4^+ . Πρόσφατα δεδομένα εφαρμογής της ίδιας μεθόδου παρουσιάζονται από τους Li M. et al. (2011) όπου ο κλινοπτιλόλιθος κατεργάστηκε αρχικά με διάλυμα $NaCl$, έπειτα αναμίχθηκε με Na_2SiO_3 και ενεργό άνθρακα, και μετά από μια τελική επεξεργασία πίεσης και ασβεστοποίησης δημιουργήθηκε ο SCMZ (Silicate-Carbon Modified Zeolite). Η μορφή αυτή του ζεόλιθου επέδειξε

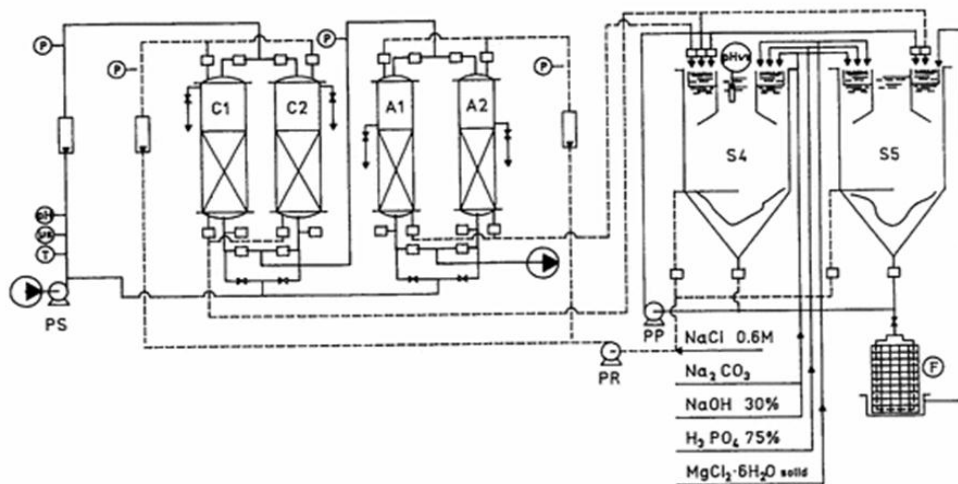
ιδιαίτερα υψηλή απόδοση στην απομόνωση αμμωνίου κατά το φιλτράρισμα του μέσου, σε σύγκριση με αυτή του φυσικού ζεόλιθου.



Εικόνα 10: Σύστημα ροής επιλεκτικής ιοντοανταλλαγής αμμωνίας με ζεόλιθο.

Εκατοντάδες είναι οι δημοσιεύσεις που πραγματεύονται την επεξεργασία των υδατολυμάτων με φυσικό ζεόλιθο. Η προσθήκη κλινοπτιλόλιθου σε απόβλητα οδηγεί στη δημιουργία λάσπης (ιλύς), η οποία μπορεί εύκολα να αφυδατωθεί και να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα [Kallo D., 1995]. Η νιτροποίηση της ύλεως επιταχύνεται παρουσία κλινοπτιλόλιθου εγκλωβίζοντας τα NH_4^+ προσφέροντας ένα ιδανικό μέσο ανάπτυξης για τα βακτηρίδια νιτροποίησης που με τη σειρά τους οξειδώνουν τα κατιόντα NH_4^+ σε νιτρικά [Sims R.C., 1972, Sims R.C. & Little L.W., 1973, Liberty et al., 1995].

Οι Liberty L. et al. (1995) περιγράφουν μία διαδικασία απομόνωσης ωφέλιμων ιόντων αμμωνίου και φωσφόρου (RIM-NUT) από επιβλαβή απόβλητα, η οποία χρησιμοποιεί επιλεκτική ανταλλαγή μέσω ζεόλιθου σε συνδυασμό με οργανική ρητίνη (Εικ. 11).



Εικόνα 11: Σύστημα ροής RIM-NUT (240m³/ημέρα, C1,C2 στήλες κλινοπτιλόλιθου, A1,A2 στήλες ρητίνης)

5.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΛΥΜΑΤΩΝ – ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ

Στα τέλη του 1970, στο Denver, CO (ΗΠΑ) (Εικ. 12), 1 δισεκατομμύριο γαλόνια νερού (λυμάτων) ημερησίως έμπαινε σε διαδικασία επαναχρησιμοποίησης μετά από επεξεργασία με κλινοπτιλόλιθο. Μετά την επεξεργασία η περιεκτικότητα της λυματολάσπης σε NH_4^+ έπεσε πιο χαμηλά από τα ανώτερα επιτρεπτά όρια του πόσιμου νερού (1 ppm) [Heaton R., 1972, Rothberg et al., 1981]. Ο καθαρισμός των βιομηχανικών αποβλήτων με τη χρήση του ζεόλιθου αποδίδει εντυπωσιακά αποτελέσματα οδηγώντας στη δημιουργία καθαρού νερού και συνεκτικής ζεολάσπης.



Εικόνα 12. Στήλες κλινοπτιλόλιθου από εργοστάσιο καθαρισμού νερού στο Deaver, CO.

Μια πολύ ενδιαφέρουσα ανασκόπηση των Wang S. και Pengb Y. (2010) συγκεντρώνει τις πρόσφατες εξελίξεις στη χρήση του ζεόλιθου ως προσροφητικά μέσα για τη διαχείριση του πόσιμου νερού και των υδατολυμάτων. Φαίνεται πως με διαδοχικές κατεργασίες, μπορεί το νερό που θα προκύψει από επεξεργασία με ζεόλιθο για τεθεί για διάθεση σε φυσικό αποδέκτη, για άρδευση, κολύμβηση και διαβίωση ψαριών.



Εικόνα 13: Καθαρισμός υγρών αποβλήτων βιομηχανικής ζώνης [172]

Εξίσου ενδιαφέροντα είναι και τα αποτελέσματα της επεξεργασίας της βιομηχανικής λάσπης με ζεόλιθο. Το αποτέλεσμα αυτής της κατεργασίας είναι, επίσης, η δημιουργία ζεο-λάσπης. Η άοσμη και συνεκτική ζεο-λάσπη είναι κατάλληλη για ασφαλή απόθεση, λόγω του εγκλωβισμού των επιβλαβών συστατικών στους μικρο/νανο-πόρους συνθετικών ζεόλιθων (π.χ. HEU), καθώς και τους μέσο- και μακρο-πόρους του φυσικών ζεόλιθων (ΦΖ). Έτσι, αυτά τα συστατικά δεν απελευθερώνονται στο περιβάλλον και δεν μεταφέρονται με το νερό της βροχής, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα εδαφών, επιφανειακών και υπόγειων υδάτων [172].



Εικόνα 14: Παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεο-λάσπης από λάσπη βιομηχανικής ζώνης [172]

Στην πόλη Logan στην Utah των Η.Π.Α., αξιολογήθηκε η διαδικασία του φιλτραρίσματος για την παραγωγή πόσιμου νερού μετά την επεξεργασία με κλινοπτιλόλιθο. Η προσθήκη του ζεόλιθου τριπλασίασε το ρυθμό φιλτραρίσματος χωρίς να παρουσιαστούν αρνητικές επιδράσεις [McNair D.R. et al., 1987]. Επίσης, σύμφωνα με αποτελέσματα πειραμάτων που παρουσίασαν οι Blanchard G. et al. (1984), αλλά και οι Hlavay J. et al. (1983) πριν από αυτούς, κατάλληλα κατεργασμένος ζεόλιθος μπορεί να κατακρατήσει αμμωνία, αμμωνιακά ιόντα και μικρές ποσότητες βαρέων μετάλλων που εντοπίζονται σε πόσιμα νερά. Σε διάφορες περιοχές της Ρωσίας και της Ουκρανίας ο κλινοπτιλόλιθος χρησιμοποιείται για την αναβάθμιση και την τροποποίηση του νερού των ποταμών στα επίπεδα του πόσιμου νερού [Mercer B.W. & Ames L.L., 1978 , Tarasevich Y.I., 1993].

Και στην Ελλάδα έχουν γίνει μελέτες χρησιμοποιώντας τον ελληνικό φυσικό ζεόλιθο (ΕΛΦΥΖ) για την επεξεργασία λυμάτων της βιομηχανικής περιοχής της Σίνδου στη Θεσσαλονίκη [Filippidis A. et al., 2011]. Τα αποτελέσματά της διαδικασίας εξυγίανσης των λυμάτων ήταν εντυπωσιακά : άοσμο καθαρό νερό με pH 7,3 με βελτιωμένο χρώμα κατά 93%, απομάκρυνση >97% των P_2O_5 , 54% των NO_3 , 77% του Cr και 69% του COD.

Πέρα από το αμμώνιο, ο ζεόλιθος δείχνει επιλεκτικότητα και ως προς το μόλυβδο, γεγονός που αντικατοπτρίζει μία ακόμα ανέξοδη διαδικασία κάθαρσης του νερού, και όχι μόνο, από τα ιόντα Pb^{2+} . Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων βασίζεται στην ύπαρξη εναλλάξιμων κατιόντων στη δομή των ορυκτών, τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα (π.χ. κατιόντα βαρέων μετάλλων) με ιοντοανταλλαγή. Τα πυριτικά ορυκτά χαρακτηρίζονται από μεγάλη ενεργή επιφάνεια και πορώδες εσωτερικό, με επακόλουθο την εύκολη προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων. Επίσης, έχει μελετηθεί και η δραστηριότητα του ζεόλιθου ως προς την συγκράτηση αρσενικού (As) από πόσιμο νερό. Σύμφωνα με την έρευνα αυτή, προκατεργασία κλινοπτιλόλιθου με NaCl και $FeCl_3$ οδηγεί σε 84-92% απορρόφηση αρσενικού από το τοξικό διάλυμα σε σύγκριση με το 15% του μη επεξεργασμένου ζεόλιθου [Başkan Bilici M. & İyilikçi Pala A., 2011]. Η απομάκρυνση δυο άλλων βαρέων μετάλλων του Zn και του Mn από πόσιμο νερό μελετήθηκε από τις Δημήτρου Ανθή και Ντούλα Μαρία το 2008. Τα συμπεράσματα των μετρήσεών τους ήταν αρκετά ενθαρρυντικά για τη χρήση κλινοπτιλόλιθου και συστήματος κλινοπτιλόλιθου-Fe ως φίλτρα [143]. Ιδιαίτερης σημασίας για τον άνθρωπο είναι και απομάκρυνση Cr(VI) από το έδαφος και το νερό. Το χρώμιο ανήκει στα βαρέα

μέταλλα και είναι χαρακτηρισμένο ως καρκινογόνος ουσία. Η απορρόφηση του χρωμίου από ζεόλιθο επιταχύνεται και γίνεται περισσότερο αποδοτική αν προηγουμένως ο ζεόλιθος κατεργαστεί με Fe(III) [Du G. et al., 2012]. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί η προσπάθεια των κινέζων επιστημόνων Zhao X. et al (2002) για την απομάκρυνση καδμίου (Cd) από πόσιμο νερό.

Σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία, υπάρχει πληθώρα παραμέτρων, οι οποίες επηρεάζουν τη δέσμευση των μετάλλων από διάφορα ορυκτά, όπως:

1. η θερμοκρασία
2. η παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων και κατιόντων
3. η οξύτητα και η υγρασία του διαλύματος
4. ο χρόνος επεξεργασίας
5. η κοκκομετρία του ορυκτού
6. η ταχύτητα ανάδευσης
7. η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα
8. η συγκέντρωση του ορυκτού στο διάλυμα
9. ο τύπος του ορυκτού

Η ιδιότητα του ζεόλιθου να συγκρατεί και να απομακρύνει βαρέα μέταλλα βρίσκει εφαρμογή και στην αποτοξίνωση της λυματολάσπης εκτός από αυτή στον καθαρισμό του νερού. Η επεξεργασία των αποβλήτων, όχι μόνο των βιομηχανικών αλλά και των οικιακών, δίνει σαν προϊόν τη λυματολάσπη, η οποία είναι τόσο επιβαρυνμένη με τοξικές ουσίες και βαρέα μέταλλα που δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω και ούτε να απορριφθεί στη φύση. Έχει βρεθεί ότι η χρήση του ζεόλιθου κατά την κομποστοποίηση της λυματολάσπης βοηθά στην απομάκρυνση μεγάλου φορτίου βαρέων μετάλλων και άλλων τοξικών ουσιών, με αποτέλεσμα την πιθανότητα χρησιμοποίησης ή απόρριψης του κομποστ που προκύπτει [Zorpas A.A. et al., 2000].

5.3 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ – ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Οι δύο κύριες χρήσεις των συνθετικών μοριακών κόσκινων στη βιομηχανία είναι ο καθαρισμός των αερίων υδρογονανθράκων και η προετοιμασία των καταλυτών για τη διύλιση πετρελαίου. Σε γενικές γραμμές, οι φυσικοί ζεόλιθοι δεν μπορούν να ανταγωνιστούν τους συνθετικούς ομολόγους τους στην προσρόφηση ή στις καταλυτικές εφαρμογές λόγω της εγγενούς τους χαμηλής ικανότητας προσρόφησης. Τα περισσότερα φυσικά υλικά έχουν μικρότερα ανοίγματα πόρων από ότι τα συνθετικά. Παρά το χαμηλό κόστος των φυσικών υλικών, το κόστος κατασκευής μηχανικής υποστήριξης, ενεργοποίησης και αναγέννησης ευνοούν τα πιο ακριβά συνθετικά ομόλογα. Ωστόσο, με τη χρησιμοποίηση ορισμένων φυσικών ζεόλιθων, οι ερευνητές έχουν σημειώσει πρόοδο στην ξήρανση και τον καθαρισμό όξινων αερίων.

Ο μορντενίτης και ο χαμπαζίτης, για παράδειγμα, μπορούν να αντέξουν σε όξινα περιβάλλοντα και έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση του νερού και του διοξειδίου του άνθρακα από το φυσικό αέριο. Η NRG Corporation χρησιμοποίησε μια διαδικασία προσρόφησης με χαμπαζίτη για την απομάκρυνση H_2O , H_2S και CO_2 από φυσικό αέριο[96].

Ο ζεόλιθος λειτουργεί βασικά ως φίλτρο για πολλές εφαρμογές. Παράλληλα, οι ιδιότητές του, του επιτρέπουν να λειτουργεί και ως καταλυτικό στοιχείο, όπως αποδεικνύει η πετροχημεία. Ο ζεόλιθος σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις είναι ικανός να μετατρέψει το πετρέλαιο σε βενζίνη. Παλαιότερα, ενώ ήταν γνωστό αυτό το φαινόμενο σε πρακτικό επίπεδο, δεν ήταν απόλυτα κατανοητό σε μοριακό επίπεδο. Ο Jean Sommer κατάφερε με την ομάδα του να δείξει σε μοριακό επίπεδο την κατάλυση που προκαλεί ο ζεόλιθος και μετατρέπει το πετρέλαιο σε βενζίνη με υψηλό δείκτη οκτανίων. Η τροποποίηση της επιφάνειας του κλινοπιλόλιθου με τεταρτοταγείς αμινικές αλυσίδες επιτρέπει την προσρόφηση του βενζόλιου, του τολουόλιου και του ξυλόλιου, παρουσία νερού, μια διαδικασία πολλά υποσχόμενη για τον καθαρισμό της βενζίνης και άλλων πετρελαιοειδών [Gao F. et al., 1991, Cadena F. & Cazares E., 1995, Bowman R.S. et al., 1995]. Αυτά τα υδρόφιλα προϊόντα μπορούν να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία με πρόσθετες αμίνες για την παραγωγή ανταλλακτών ανιόντων ικανών να προσροφούν χρώμιο, αρσενικό, θείο και άλλα μεταλλικά όξυ-ανιόντα από υδατικά διαλύματα.

Συνοπτικά ο ζεόλιθος στον τομέα της βιομηχανίας των υδρογονανθράκων μπορεί να συμβάλλει:

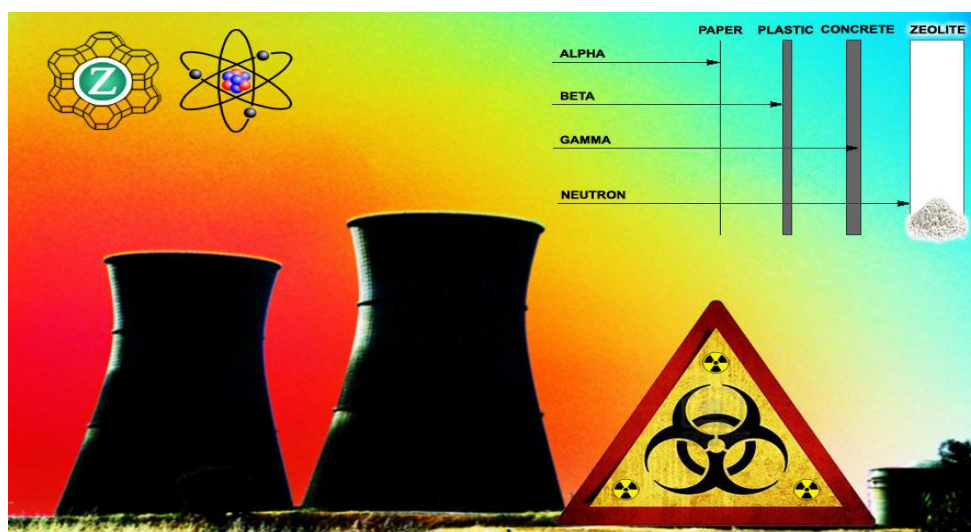
- Ως καταλύτης στη διύλιση του πετρελαίου.
- Ως απορρυπαντικό για τον καθαρισμό των πετροχημικών αγωγών
- Ως καταλύτης για την παραγωγή υγρών καυσίμων υψηλής περιεκτικότητας σε οκτάνια.
- Για την παραγωγή και εξυγίανση του φυσικού αερίου.
- Απομάκρυνση ατμών υδραργύρου από φυσικό αέριο

5.4 ΠΥΡΗΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ - ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΝΕΦΟΣ

Τα πρώτα πειράματα προσρόφησης ραδιενεργών στοιχείων από τον κλινοπτιλόλιθο επικεντρώθηκαν στο ^{137}Cs και ^{90}Sr που εντοπίζονται στα απόβλητα πυρηνικών αντιδραστήρων [Ames L.L., 1959, Merser B. et al., 1970, Wilding M.W. & Rhodes D.W., 1965]. Οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν ανώτερη εκλεκτικότητα για ορισμένα ραδιονουκλεΐδια (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co και ^{51}Cr) σε σύγκριση με τις οργανικές ρητίνες, είναι φθηνότεροι και πολύ πιο ανθεκτικοί στην πυρηνική αποικοδόμηση. Επίσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 15, έχουν την ικανότητα να απορροφούν τα ραδιονουκλεΐδια, σε αντίθεση με τα συνήθη υλικά προστασίας (χαρτί, πλαστικό, τσιμέντο). Δεκάδες δημοσιεύσεις αποδεικνύουν την ικανότητα αρκετών φυσικών ζεόλιθων να προσροφούν ραδιονουκλεΐδια [Daiev C. et al., 1970, Dyer A. & Keir D., 1984, Robinson S.M. et al., 1995]. Στην Μεγάλη Βρετανία χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ^{90}Sr και ^{137}Cs από ραδιενεργά απόβλητα. Στο Yucca Mountain στη Νεβάδα των Η.Π.Α. όπου κατασκευάστηκαν οι πρώτες εγκαταστάσεις βαθιάς γεωλογικής απόθεσης ραδιενεργών αποβλήτων χρησιμοποιήθηκαν τόσο μηχανικοί φραγμοί, όσο και φυσικοί φραγμοί από στρώσεις μορντενίτη και κλινοπτιλόλιθου, οι οποίοι βρίσκονταν σε αφθονία στα πετρώματα της περιοχής [Ahn T.M. et al., 1981]. Η ίδια επιλεκτικότητα για το Καίσιο και το Στρόντιο από τους ζεόλιθους επιτρέπει την επεξεργασία του ραδιενεργού νέφους από τις πυρηνικές δοκιμές και τα τυχόν πυρηνικά ατυχήματα. Η προσθήκη του κλινοπτιλόλιθου σε εδάφη μολυσμένα με ^{90}Sr μείωσε σημαντικά την απορρόφηση στροντίου από τα φυτά [Nishita H. & Haug R.M., 1972], ενώ η παρουσία του ανέστειλε την πρόσληψη Cs από τα μολυσμένα εδάφη [Robinson W.L. & Stone G.R., 1988].

Μετά την καταστροφή του Chernobyl το 1986 αναπτύχθηκαν αρκετές μέθοδοι για την αντιμετώπιση του πυρηνικού νέφους που περιελάμβαναν ζεόλιθο. Χαρακτηριστικά, ο κλινοπτιλόλιθος χρησιμοποιήθηκε από τη Ρωσική κυβέρνηση για την απορρόφηση ραδιενεργών χημικών και άλλων επιβλαβών τοξινών μετά το πυρηνικό αυτό δυστύχημα. 500.000 τόνοι ζεόλιθου απορρίφθηκαν στον τόπο της καταστροφής για να απορροφήσουν ραδιενεργά χημικά και άλλες τοξικές ουσίες που σχηματίστηκαν εκεί. Οι άνθρωποι έδειξαν μείωση κατά 30% σε ραδιενεργά ισότοπα, μετά την πρώτη εφαρμογή του ζεόλιθου. Οι Shenbar M.A. και Johanson K.J. (1992) διαπίστωσαν ότι το ^{137}Cs , που εντοπιζόταν στο έδαφος, δεν απορροφήθηκε από τα φυτά μετά την κατεργασία του εδάφους με ζεόλιθο και οι Forberg et al. (1989) έδειξαν ότι η χρήση του ζεόλιθου ως συμπλήρωμα διατροφής των ταράνδων επιτάχυνε την απέκκριση του ^{137}Cs που είχε προσληφθεί με την τροφή λόγω του πυρηνικού νέφους. Στη Βουλγαρία, παράχθηκαν χάρπια και μπισκότα ζεόλιθου για κατανάλωση από τον άνθρωπο για την αντιμετώπιση δυσμενών επιδράσεων του πυρηνικού νέφους [Filizova L., 1993]. Ο ζεόλιθος ανταλλάσσει προφανώς ^{137}Cs και ^{90}Sr στο γαστρεντερικό σωλήνα και απεκκρίνεται με κανονικές διαδικασίες, ελαχιστοποιώντας έτσι την αφομοίωσή του από τον οργανισμό.

Μια ακόμη χρήση του φυσικού ζεόλιθου προτάθηκε το 2012 από τους Grancaric A.M. et al. όσον αφορά την προστασία του ανθρώπου από τη μόλυνση από ραδιενέργεια. Μελέτησαν την πιθανότητα ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων ζεόλιθου σε βαμβακερά υφάσματα που χρησιμοποιούνται στον προστατευτικό εξοπλισμό ατόμων που εκτίθενται σε ραδιενεργά σωματίδια.



Εικόνα 15. Αποτελεσματικότητα ζεόλιθου σε σχέση με τη διαπερατότητα των ραδιενεργών ακτινοβολιών και σωματιδίων [177].

6. ΧΡΗΣΗ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Ο ζεόλιθος είναι ένα φυσικό προϊόν με ποικίλες εφαρμογές ωφέλιμες για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η κρυσταλλική του δομή του προσδίδει χαρακτηριστικές ιδιότητες που σχετίζονται κυρίως με ευεργετικές επιδράσεις στην φυσιολογία και στις μεταβολικές διεργασίες του οργανισμού μας. Στις ΗΠΑ συμπεριλαμβάνεται από τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA) στην λίστα των Γενικώς Αναγνωρισμένων ως Ασφαλών (GRAS) προσθέτων τροφίμων και θεωρείται ότι είναι «γενικώς ασφαλές».

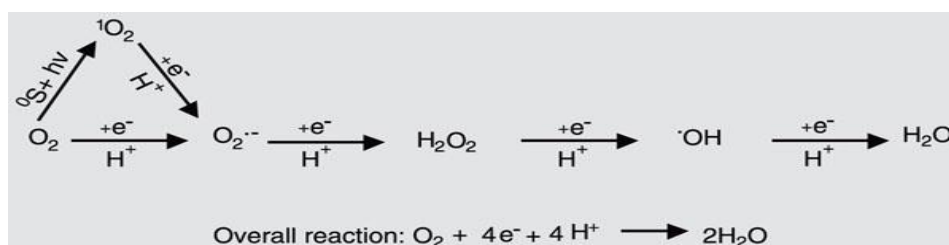
Ο ζεόλιθος, όπως σχεδόν όλα τα πυριτικά άλατα, είναι αδρανής και, ως εκ τούτου δεν αντιδρά χημικά με τα τρόφιμα ή τα υγρά του σώματος ή τους μεταβολίτες τους. Ο κίνδυνος για τυχόν αρνητικές επιπτώσεις είναι, επομένως, ασήμαντος. Σε τοξικολογικές μελέτες που χρησιμοποιήθηκαν ποντικοί και αρουραίοι, η χορήγηση του κλινοπτιλόλιθου για περίοδο 6 και 12 μηνών, δεν προκάλεσε αλλαγές που θα μπορούσαν να τη χαρακτηρίσουν ως τοξική [Martin-Klein I. et al., 2001].

Σύμφωνα με έρευνες, που έχουν πραγματοποιηθεί κυρίως στο εξωτερικό αλλά και στη χώρα μας, ο ζεόλιθος μπορεί να βρει αρκετές, ενδιαφέρουσες για την υγεία, εφαρμογές, μία από τις πιο σημαντικές από τις οποίες είναι, η χρήση του, έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία, σαν φυσικό συμπλήρωμα της ανθρώπινης διατροφής. Αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο φυσικό προϊόν με μοναδική κρυσταλλική δομή, η οποία έχει παρομοιαστεί με αυτή ενός «τυπικού κυττάρου με τεράστια χυμοτόπια», που παγιδεύει μέταλλα και άχρηστες οργανικές ενώσεις τις οποίες απομακρύνει με ασφάλεια από το σώμα. Έτσι, μπορεί να λειτουργήσει ως ένας φυσικός αποτοξινωτής του οργανισμού μας. Ο ζεόλιθος οφείλει αυτή του την ιδιότητα στο γεγονός ότι, είναι ένα από τα λίγα αρνητικά φορτισμένα ορυκτά που απαντώνται στη φύση.

6.1 ANΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ

Σύμφωνα με ποικίλες μελέτες, ο ζεόλιθος φαίνεται να εγκλωβίζει τις ελεύθερες ρίζες οξυγόνου (ROS) λειτουργώντας ως ισχυρό αντιοξειδωτικό για τον οργανισμό. Οι ROS είναι προϊόντα του φυσιολογικού μεταβολισμού. Απελευθερώνονται φυσιολογικά στον οργανισμό κατά κύριο λόγο από τα μιτοχόνδρια. Στα κυτταρικά αυτά οργανίδια λαμβάνει χώρα ο καταβολισμός των οργανικών υποστρωμάτων, που οδηγεί στην απόκτηση της απαραίτητης, για τη ζωή, ενέργειας. Η χρήση, όμως, του

μοριακού οξυγόνου στη διεργασία αυτή, προκαλεί και την παραγωγή ανεπιθύμητων παραπροϊόντων, τα οποία επιφέρουν σοβαρούς κινδύνους στα κύτταρα, καθώς εκδηλώνουν τοξική συμπεριφορά. Τα ενδιάμεσα προϊόντα που παράγονται κατά τη αναγωγή του O_2 σε H_2O , είναι ασταθή μόρια με ένα ασύζευκτο, υψηλό ενεργειακά, ηλεκτρόνιο και για να εξισορροπήσουν την δομή τους, αποσπών ηλεκτρόνια από γειτονικά μόρια, μετατρέποντας τα μόρια αυτά σε ελεύθερες ρίζες, με αποτέλεσμα να ξεκινούν μια καταστρεπτικά ενεργή αλυσίδα και να προκαλούν, έτσι, βλάβη σε κυτταρικές δομές (πρωτεΐνες, κυτταρική μεμβράνη, DNA) (Εικ. 16). Συνολικά καλούνται «ενεργές ρίζες οξυγόνου» (reactive oxygen species- ROS) και οι κυριότερες είναι: το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2), το ενεργό οξυγόνο (1O_2), η ρίζα του υπεροξειδίου ($O_2^{\cdot-}$) και η ρίζα του υδροξυλίου (OH^{\cdot}) [Scandalios J.G., 2005].



Εικόνα 16. Μονοπάτια της μονοσθενούς αναγωγής του οξυγόνου σε νερό που οδηγούν στη δημιουργία ποικίλων ενδιάμεσων (ROS) .

Η απόκριση των οργανισμών στις συνθήκες οξειδωτικής καταπόνησης, από βιοτικούς ή αβιοτικούς παράγοντες, περιλαμβάνει την αύξηση της ενεργότητας αντιοξειδωτικών ενζύμων και την αύξηση του κυτταρικού π^* επιχομένου σε υδατοδιαλυτά αντιοξειδωτικά συστατικά και λιποδιαλυτά αντιοξειδωτικά μόρια. Στις αντιοξειδωτικές ουσίες ανήκουν απλά οργανικά προϊόντα, με κυριότερα το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C), τη γλουταθειόνη (τριπεπτίδιο: Glu-Cys-Gly), την κυστεΐνη (αμινοξύ), την α -τοκοφερόλη (βιταμίνη E), τα φλαβονοειδή, κάποια αλκαλοειδή, τη μανιτόλη, τις υδροξυκινόνες και το β -καροτένιο. Οι Ivkovic S. et al (2004) έδειξαν ότι ο κλινοπιτλόλιθος μπορεί να δράσει ως αντιοξειδωτικός παράγοντας και παράλληλα να διεγείρει κύτταρα του ανοσοποιητικού συστήματος. Τα σημαντικότερα ένζυμα, που συμμετέχουν στην αντιοξειδωτική προστασία του κυττάρου, είναι η υπεροξειδική δισμουτάση (SOD), η καταλάση (CAT), τα ένζυμα του κύκλου γλουταθειόνης-ασκορβικού (GSH-ASA), η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GS-POX) και άλλες υπεροξειδάσες (POX) [Αλεξάνδρου Δ.Π., 2000].

Έχει βρεθεί ότι η επαγωγή συγκεκριμένων αντιοξειδωτικών γονιδίων ρυθμίζεται από το «στοιχείο αντιοξειδωτικής απόκρισης» (ARE) που εντοπίζεται συχνά στην περιοχή του υποκινητή τέτοιων γονιδίων (Scandalios J.G., 2005).

In vitro μελέτες των Pellegrino P. et al. (2011) απέδειξαν την ικανότητα δέσμευσης ROS από τον ζεόλιθο μέσω πειραμάτων όπου εκτέθηκαν οι ζεόλιθοι faujasite και ferrierite μαζί με ανθρώπινο πλάσμα που περιείχε τροποποιημένη από ισχαιμία αλβουμίνη (IMA). Η IMA αποτελεί έναν εξειδικευμένο δείκτη της δραστηριότητας των ROS και ειδικά της ρίζας υδροξυλίου HO(·). Τα αποτελέσματα της έρευνας ήταν εντυπωσιακά καθώς υπολογίσθηκε πάνω από 65% μείωση της σχηματιζόμενης IMA σε σχέση με τις τιμές αναφοράς. Η μείωση αυτή αποδόθηκε στην απομάκρυνση των ριζών υδροξυλίου από το ζεόλιθο και στην απενεργοποίηση τους μέσω καταλυτικών αντιδράσεων και ιοντοανταλλαγής.

Η ανισορροπία μεταξύ των σχηματιζόμενων ROS και της διαθεσιμότητας των αντιοξειδωτικών μηχανισμών οδηγεί σε μία κατάσταση γνωστή ως οξειδωτικό στρες που εμπλέκεται σε πολλές παθολογικές διαδικασίες. Οι Dogliotti G. et al. (2012) μελέτησαν την επίδραση του φυσικού ζεόλιθου στα επίπεδα των διαφόρων αντιοξειδωτικών ενζύμων (GS-POX, SOD, αναγωγή της γλουταθειόνης-GSR), την συνολική αντιοξειδωτική κατάσταση και το οξειδωτικό στρες σε 25 υγιείς άνδρες, καπνιστές και μη καπνιστές. Και στις δύο ομάδες τα επίπεδα των αντιοξειδωτικών ενζύμων παρατηρήθηκαν αυξημένα μετά από τη χορήγηση ζεόλιθου για 4 βδομάδες. Επίσης, η συνολική αντιοξειδωτική κατάσταση ήταν σαφώς υψηλότερη ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε μείωση στην υπεροξείδωση των λιπιδίων, ο σημαντικότερος δείκτης για το οξειδωτικό στρες. Τα αποτελέσματα λοιπόν των Dogliotti D. et al (2012) υποδηλώνουν ότι οι ζεόλιθοι μπορούν όντως να βοηθήσουν στην αποτοξίνωση του ανθρώπινου οργανισμού που εκτίθεται σε ποικίλους οξειδωτικούς παράγοντες συμπεριλαμβανομένου του καπνίσματος, μέσω της ενεργοποίησης του συνολικού αντιοξειδωτικού μηχανισμού του οργανισμού.

Πρόσφατα, δύο κλινικές μελέτες που περιελάμβαναν υγιείς εθελοντές και ασθενείς με κακοήγη νόσο και διαβήτη έδειξαν ότι ο κλινοπτιλόλιθος είναι ένα ισχυρό φυσικό αντιοξειδωτικό [Pavelić K. et al., 2001, Zarkovic N. et al., 2003]. Οι επιστήμονες συνεχίζουν τις έρευνές τους σχετικά με τον ζεόλιθο και μέχρι στιγμής τα αποτελέσματά τους, που αναφέρονται σε περισσότερα από 200 άρθρα, είναι εντυπωσιακά.

6.2 ΑΠΟΤΟΞΙΝΩΣΗ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Όλα τα στοιχεία που χαρακτηρίζονται ως βαρέα μέταλλα έχουν την ιδιότητα να εμφανίζουν μεγάλη ειδική πυκνότητα και η οποία, μάλιστα, μπορεί να υπερβαίνει πάνω από 4-5 φορές αυτή του νερού. Γενικά, όλα τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις καθώς, δεν μεταβολίζονται και συσσωρεύονται στους μαλακούς ιστούς (βιοσυσσώρευση). Ωστόσο, ορισμένα είναι αναγκαία για την ομαλή λειτουργία των οργανισμών σε χαμηλές συγκεντρώσεις ως ιχνοστοιχεία (Se, Cu, Zn), ενώ άλλα είναι τοξικά ακόμη και αν βρεθούν σε ίχνη (Hg, Cd, Pb, As). Η τοξικότητά τους εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως, η συνολική ποσότητα που απορροφάται και συσσωρεύεται σε έναν ιστό, το εάν η έκθεση είναι οξεία ή χρόνια, την ηλικία του ατόμου, την οδό έκθεσης και το είδος του ιστού όπου γίνεται η συσσώρευση τους. Έχει παρατηρηθεί ότι η τοξικότητά τους αυξάνεται όταν είναι συνδεδεμένα με μικρού μήκους ανθρακικές αλυσίδες καθώς, καθίστανται ικανά να διαπεράσουν τις βιολογικές μεμβράνες. Η δράση τους είναι τοξική γιατί έχουν μεγάλη τάση να σχηματίζουν δεσμούς με το θείο (S) και έτσι προσβάλλουν τη σουλφυδρυλομάδα (-SH) κάποιων αμινοξέων, μειώνοντας έτσι τη λειτουργικότητα των πρωτεϊνών. Έχει βρεθεί ότι προκαλούν βλάβες σε πολλά όργανα όπως ο εγκέφαλος, το ήπαρ, τα νεφρά, τα οστά, οι πνεύμονες ακόμα και το αίμα. Επίσης, έχουν συνδεθεί με διάφορες μορφές αλλεργιών αλλά και με καρκινογένεση. Παραδείγματα βαρέων μετάλλων που εκδηλώνουν ρυπογόνο-τοξική δράση είναι ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, το κάδμιο, το αρσενικό, το αλουμίνιο και ο σίδηρος.

Η αργή συσσώρευση βαρέων μετάλλων εμπλέκεται σε πολλές νευρολογικές ασθένειες, συμπεριλαμβανομένου του αυτισμού και της διαταραχής-διάσπασης της προσοχής-υπερκινητικότητας [Mutter J. et al., 2005, Windham G. et al., 2006], της εγκεφαλοπάθειας [Berbel-Garcia A. et al., 2004], της νόσου του Parkinson [Coon S. et al., 2006], και του Αλτσχάιμερ [Walton J.R., 2006]. Πιο συγκεκριμένα, η συσσώρευση του μολύβδου και του υδραργύρου φαίνεται να σχετίζονται με την ανάπτυξη μαθησιακών διαταραχών και ασθενειών του φάσματος του αυτισμού [Lewis M. et al., 1992]. Επιπλέον, καρδιαγγειακές παθήσεις, όπως η υπέρταση και άλλες καρδιακές διαταραχές έχουν συνδεθεί με τη συσσώρευση του μολύβδου [Navas-Acien A. et al., 2007], νεφρολογικές νόσοι έχουν συνδεθεί με το αρσενικό, το κάδμιο, τον υδράργυρο [De Burbure C. et al., 2004] και ποικίλα αναπαραγωγικά προβλήματα συμπεριλαμβανομένης της στειρότητας έχουν συνδεθεί, γενικά, με την έκθεση σε βαρέα μέταλλα [Shiau C.Y. et al., 2004, Olfert S.M., 2006]. Κατά

συνέπεια, η ικανότητα του ζεόλιθου να αλληλεπιδρά με αυτά, να τα προσροφά και τελικά να τα απομακρύνει, φαίνεται να είναι ζωτικής σημασίας για την ανθρώπινη υγεία.

Όπως έχει προαναφερθεί, ο ζεόλιθος βοηθά στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, ιδίως του μόλυβδου, υδράργυρου, καδμίου, αρσενικού, αλουμινίου, κασσίτερου και του σιδήρου, χωρίς να αφαιρεί τα ωφέλιμα ιόντα και μέταλλα από τον οργανισμό. Σε πείραμα των Flowers J.L. et al (2011) χορηγήθηκε ζεόλιθος του εμπορίου (κλινοπτιλόλιθος) σε εθελοντές και μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε δείγματα των ούρων τους. Βρέθηκε υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα ούρα σε σχέση με την αρχική μέτρηση (πριν τη χορήγηση του ζεόλιθου). Τέλος μετρήθηκαν και διάφοροι ηλεκτρολύτες στο αίμα των εθελοντών και δε βρέθηκαν κλινικά σημαντικές αλλαγές στις τιμές τους μετά την κατανάλωση του κλινοπτιλόλιθου.

Χαρακτηριστικά, σε οικοτοξικολογικά πειράματα των Topashka-Ancheva M. et al., (2012) χορηγήθηκε τροποποιημένος κλινοπτιλόλιθος μαζί με την τροφή τους σε ποντίκια που εκτίθονταν ταυτόχρονα σε μόλυβδο μαζί με το νερό τους. Παράλληλα η μελέτη πραγματοποιήθηκε και σε άλλες τρεις ομάδες ποντικών που είτε δεν εκτίθονταν σε κανέναν παράγοντα (ομάδα ελέγχου) είτε εκτίθονταν σε έναν από τους δύο (ζεόλιθο ή μόλυβδο). Οι χρωμοσωμικές αλλοιώσεις, οι χαμηλότεροι μιτωτικοί δείκτες, τα παθολογικά ερυθροκύτταρα, η μειωμένη ερυθροποίηση και το μειωμένο σωματικό βάρος των εκτεθειμένων σε Pb ποντικών παρουσιάζει ένα καλά εκφρασμένο τοξικολογικό στρες εξαιτίας της χρόνιας έκθεσης σε μόλυβδο. Η δομή των χρωμοσωμάτων και των ερυθρών αιμοσφαιρίων όπως και οι μιτωτικοί δείκτες και η ερυθροποίηση βελτιώθηκαν σημαντικά από την συμπλήρωση της διατροφής των ζώων με κλινοπτιλόλιθο. Ο ρυθμός αύξησης του σωματικού βάρους στα ποντίκια που λάμβαναν κλινοπτιλόλιθο δεν διέφερε σημαντικά με των ποντικών της ομάδας ελέγχου. Τα ποντίκια που λάμβαναν κλινοπτιλόλιθο επέζησαν και εμφανίζονταν δραστήρια και υγιή. Εξαιτίας της έλλειψης οξείας τοξικότητας δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί το LD₅₀ στην διεξαγόμενη μελέτη.

Εκτός από την αποβολή βαρέων μετάλλων, ο ζεόλιθος βοηθά στο να απομακρύνονται από τον οργανισμό ραδιενεργά μέταλλα, όπως του καισίου και στροντίου, τα φυτοφάρμακα, τα ζιζανιοκτόνα, καθώς και άλλες τοξίνες από το σώμα, ουσίες που ενοχοποιούνται για την εμφάνιση πολλών προβλημάτων. Κι αυτό είναι ιδιαίτερα

σημαντικό αν αναλογιστεί κανείς ότι αυτή τη στιγμή υπάρχουν περί τις 100.000 χημικές ουσίες στο περιβάλλον γύρω μας, από τα φυτοφάρμακα στα τρόφιμα, το νερό που πίνουμε ακόμα και τον αέρα που αναπνέουμε.

6.3 ΑΛΛΕΡΓΙΟΓΟΝΑ- ΕΝΔΟΚΡΙΝΕΙΣ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ

Η είσοδος στον ανθρώπινο οργανισμό μορίων ή χημικών ενώσεων ξένων ως προς αυτόν μπορεί να οδηγήσει στη λεγόμενη αντίδραση υπερευαισθησίας. Η αντίδραση αυτή περιλαμβάνει διάφορα στάδια και την ενεργοποίηση διάφορων μηχανισμών που τελικό σκοπό έχουν την άμυνα του οργανισμού απέναντι στον εισβάλλοντα ξενιστή. Οι ουσίες που δύνανται να προκαλέσουν την αντίδραση αυτή είναι αναρίθμητες καθώς η ενεργοποίησή της εξαρτάται πολλές φορές από τον κάθε οργανισμό ξεχωριστά και την κατάσταση στην οποία βρίσκεται αυτός την εκάστοτε χρονική στιγμή. Αποτελεί, λοιπόν, ένα φαινόμενο που εν μέρει μπορεί να χαρακτηριστεί και ως εξατομικευμένο. Ωστόσο, έχουν καταγραφεί περιπτώσεις ουσιών που προκαλούν αντίδραση υπερευαισθησίας (κοινώς αλλεργία) σε σημαντικά μεγάλο ποσοστό του ανθρώπινου πληθυσμού. Οι ουσίες αυτές καλούνται κοινά αλλεργιογόνα και έχουν μελετηθεί αρκετά από την επιστημονική κοινότητα. Ο ζεόλιθος μπορεί να παγιδέψει αλλεργιογόνα από την κυκλοφορία του αίματος και την πεπτική οδό πριν την ανοσοποίηση, μειώνοντας κατά συνέπεια τα επακόλουθα συμπτώματα από τις περιβαλλοντικές αλλεργίες [173].

Ίδια δράση επιδεικνύει ο ζεόλιθος σε χημικές ουσίες που χαρακτηρίζονται ως ενδοκρινείς διαρράκτες. Οι ουσίες αυτές είναι συνθετικές ενώσεις, οι οποίες έχουν τέτοια χημική σύνθεση και δομή, που τους επιτρέπει να «μιμούνται» τις ενδογενείς ορμόνες του οργανισμού. Παράδειγμα τέτοιας ουσίας είναι η δισφαινόλη-Α (BPA), η οποία «μιμείται» τη δομή των οιστρογόνων. Έχει εντοπισθεί σε πλήθος αντικειμένων καθημερινής χρήσης όπως πλαστικά δοχεία, μπιμπερόν, πιάτα, κούπες, ποτήρια, πλαστικά κουτάλια, CD, DVD, σε ηλεκτρονικό καθώς και αθλητικό εξοπλισμό, σε εξοπλισμό αυτοκινήτων, στο θερμικό χαρτί εκτύπωσης κ.ά. Έρευνες την έχουν ενοχοποιήσει για μεταβολή της λειτουργίας του ανοσοποιητικού και του αναπαραγωγικού συστήματος, αύξηση της ευαισθησίας στον καρκίνο, νευρολογικές διαταραχές, στην εμφάνιση καρδιοπαθειών, παχυσαρκία και ηπατικές βλάβες. Μελέτες, λοιπόν, έχουν δείξει την ικανότητα του ζεόλιθου να προσροφά και να απομακρύνει BPA από υδατικά διαλύματα [Tsai W.T. et al., 2006, Dong Y., 2010].

6.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΟ ΑΝΟΣΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Πρόσφατες μελέτες έχουν συγκεντρώσει αρκετά στοιχεία που υποδεικνύουν ότι οι ζεόλιθοι μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την ρύθμιση του ανοσοποιητικού συστήματος. Οι Ueki A. et al (1994) αναφέρουν ότι το πυρίτιο, οι πυριτικές και αργιλοπυριτικές ενώσεις μπορούν να δρουν ως μη ειδικοί ανοσοδιεγέρτες με παρόμοιο τρόπο όπως τα υπεραντιγόνα (SAgs). Τα υπεραντιγόνα είναι μια ομάδα ανοσοδιεγερτικών και νοσογόνων πρωτεϊνών βακτηριακής και ιικής προέλευσης που διαθέτουν την ιδιότητα να ενεργοποιούν ένα σχετικά μεγάλο κλάσμα (5-20%) του πληθυσμού των T- λεμφοκυττάρων, ακόμα και σε συγκεντρώσεις της τάξης των pM. Οι έντονα ανοσο-διεγερτικές ιδιότητες των υπεραντιγόνων είναι αποτέλεσμα της ταυτόχρονης αλληλεπίδρασης με την περιοχή Vb του υποδοχέα των T κυττάρων και του συμπλέγματος ιστοσυμβατότητας II (MHC II) στην επιφάνεια των B κυττάρων. Τα υπεραντιγόνα προκαλούν πολυκλωνική ενεργοποίηση των T-κυττάρων παρακάμπτοντας την φυσιολογική διαδικασία της παρουσίασης του αντιγόνου. Τα κύτταρα T που θα αναπτυχθούν μπορεί να μείνουν σε ανενεργή κατάσταση ή να καταστραφούν με απόπτωση. Η εξάπλωση των κυττάρων T οδηγεί σε μαζική απελευθέρωση κυτοκινών (IL-1, IL-2, IL-6, γ-ιντερφερόνης και κυρίως TNF-α) με αποτέλεσμα της περαιτέρω ενεργοποίηση του ανοσοποιητικού μηχανισμού. Σύμφωνα, λοιπόν, με αυτή τη θεωρία, τα μακροφάγα που ανήκουν στην ομάδα των αντιγονοπαρουσιαστικών κυττάρων του MHC τάξης II, ενεργοποιούνται από τα σωματίδια πυριτίου [Allison A.C. et al., 1966, Drumm K.. et al, 1998].

Πιο πρόσφατα, οι Pavelic K. et al. (2002) απομόνωσαν τα λεμφοκύτταρα από λεμφαδένες ποντικών που τράφηκαν με κλινοπιλόλιθο, και τα ενέχυσαν ενδοδερμικά στην κοιλιακή περιοχή άλλων ποντικών. Τα πειραματόζωα αυτά παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερη αλλογενή αντίδραση μοσχεύματος έναντι ξενιστή συγκριτικά με τα λεμφοκύτταρα των ποντικών ελέγχου. Οι σημαντικές ανοσοδιεγερτικές ιδιότητες των φυσικών ζεολίθων, όπως περιγράφεται σε αυτές τις μελέτες σε ζώα, δείχνουν ότι ο ζεόλιθος μπορεί να παρέχει κλινικά οφέλη ως σκεύασμα για την ενεργοποίηση του ανοσοποιητικού μηχανισμού. .

Έχει γίνει επίσης γνωστό ότι, έκθεση αρτηριακών μακροφάγων σε σωματίδια πυριτίου οδηγεί στην ενεργοποίηση των MAPK (πρωτεϊνικές κινάσες που ενεργοποιούνται από τον πολλαπλασιασμό), της πρωτεϊνικής κινάσης C, και των SAPK (πρωτεϊνικές κινάσες που ενεργοποιούνται από το στρες) [Lim L. et al., 1997].

Σημαντικοί μεταγραφικοί παράγοντες, όπως οι AP-1 και NFκB, ενεργοποιούνται στα επιθηλιακά κύτταρα του πνεύμονα και αυξάνεται η έκφραση προ-φλεγμονωδών κυτοκινών όπως IL-1a, IL-6 ή TNF-a [Simeonova P. et al., 1997]. Μετατροπές στην κινητική της ενεργοποίησης υποδοχέων ή η δραστηριότητα ιντεγκρινών μπορεί να είναι υπεύθυνες για την παρατηρούμενη συμπεριφορά. Εναλλακτικά, σωματίδια που εγκοιλώνονται με φαγοκυττάρωση έχει παρατηρηθεί ότι διεγείρουν την παραγωγή ενεργών ελευθέρων ριζών (ROS), οι οποίες έχει βρεθεί ότι αποτελούν σημαντικά δευτερογενή μηνύματα στη σηματοδότηση της μεταγραφής γενικότερα [Martin L.D. et al., 1997]. Αλλαγές στην οξειδωτική ομοιόσταση των κυττάρων μπορεί να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση ανοσιακών λειτουργιών.

Το TMAZ® (tribomechanically activated version of the natural zeolite clinoptilolite), είναι ένα παρασκεύασμα φυσικού ζεόλιθου με ενισχυμένες ιδιότητες και αποτελεί τη χημική βάση των διατροφικών συμπληρωμάτων ζεόλιθου Megamin® και Lycopenomin®, που αποδεδειγμένα έχουν αντιοξειδωτική δράση στον άνθρωπο. Οι Ivkovic S. et al. (2004) προσπάθησαν να μελετήσουν και να αξιολογήσουν τις επιδράσεις αυτών των συμπληρωμάτων στο ανοσοποιητικό σύστημα ασθενών με ανοσοανεπάρκεια. Σε 61 ασθενείς χορηγήθηκε καθημερινά TMAZ 1.2g (Lycopenomin) και 3.6g (Megamin) για 6 έως 8 εβδομάδες ενώ παράλληλα συνέχιζαν την υπάρχουσα φαρμακευτική τους αγωγή. Το αποτέλεσμα της μελέτης έδειξε ότι όλοι οι ασθενείς παρουσίασαν υψηλότερες τιμές λεμφοκυττάρων στο αίμα. Πιο συγκεκριμένα οι ασθενείς στους οποίους χορηγήθηκε Megamin είχαν στατιστικώς σημαντικά υψηλότερες τιμές CD4⁺, CD19⁺ και HLA-DR⁺ και μειωμένα CD56⁺. Οι ασθενείς στους οποίους χορηγήθηκε Lycopenomin έφεραν υψηλότερες τιμές CD3⁺ κυττάρων και χαμηλότερες τιμές CD56⁺. Το πιο σημαντικό εύρημα όμως αποτέλεσε το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε καμία δυσμενής επίδραση των χορηγούμενων σκευασμάτων και καμία αλλοίωση στις τιμές άλλων σημαντικών για τον οργανισμό στοιχείων, μετάλλων, θρεπτικών και ιόντων.

6.5 ΑΝΤΙΙΚΗ ΔΡΑΣΗ

Οι Grce M. και Pavelic K. (2005) προσπάθησαν να αξιολογήσουν τις αντι-ϊκές ιδιότητες του κλινοπτιλόλιθου, χρησιμοποιώντας λεπτοαλεσμένο κλινοπτιλόλιθο. Για την εν λόγω μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικοί ιοί και επιλέχθηκαν με βάση τη μορφολογία τους και τα βιολογικά χαρακτηριστικά τους. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν ιοί, με και χωρίς λιποπρωτεϊνικό φάκελο, DNA ή RNA ως γενετικό υλικό και μεγάλη μολυσματικότητα και σχετικά ταχεία CPE (κυτοπαθολογική δράση) σε κυτταρική καλλιέργεια. Οι ιοί που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο Αδενοϊός 5, ο ιός του απλού έρπητα τύπου 1 (HSV 1) και οι ανθρώπινοι εντεροϊοί coxsackie B5 και echovirus 7. Οι συγκεντρώσεις MZ που χρησιμοποιήθηκαν κυμαίνονταν από 0,5 έως 50mg/ml και ο ικός πολλαπλασιασμός υπολογίστηκε με οπτικό μικροσκόπιο ως ποσοστό κυτοπαθολογικής επίδρασης (cytopathic effect, CPE). Οι συγκεντρώσεις 0.5 και 5mg/ml είχαν πολύ μικρή αντι-ϊκή δράση ενώ οι συγκεντρώσεις 12, 25 και 50mg/ml απέφεραν σημαντική αναστολή του ικού πολλαπλασιασμού. Ο MZ ανέστειλε τον ικό πολλαπλασιασμό του HSV 1, του coxsackievirus B5 και echovirus 7 πολύ πιο αποτελεσματικά απ' ό,τι στον adenovirus 5. Το ουσιαστικό αποτέλεσμα αυτής της μελέτης ήταν ότι, η επίδραση του MZ δεν είναι ειδική και ότι πιθανότητα δεν σχετίζεται με την ύπαρξη ή όχι λιποπρωτεϊνικού φακέλου εξωτερικά του ικού καψιδίου. Επίσης, πιθανότατα βασίζεται στην ενσωμάτωση του ικών σωματιδίων και στην ακινητοποίησή τους εντός των πόρων του MZ και όχι στην ικανότητα ιοντο-ανταλλαγής του ζεόλιθου. Εν κατακλείδι, αυτά τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μία πιθανή θεραπευτική εφαρμογή του MZ είτε τοπική-επιδερμική όσον αφορά των έρπητα ή εσωτερική στις περιπτώσεις των αδενοϊών και των εντεροϊών.

Υπάρχουν, επίσης, περίπου 40 μελέτες [174] με περιπτώσεις έρπητα ζωστήρα, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται ως εξαιρετικά. Επιπλέον, προκαταρκτικές μελέτες δείχνουν ότι μπορεί να ανακουφίσει τη ρευματοειδή αρθρίτιδα, την σκλήρυνση κατά πλάκας, την ηπατίτιδα C, καθώς και το κοινό κρυολόγημα ή την γρίπη. Σίγουρα η δράση του ως αντι-ϊκό φυσικό προϊόν διαφαίνεται ιδιαίτερος ευεργετική όμως είναι επιβεβλημένη η περαιτέρω έρευνα σε αυτό το θεραπευτικό πεδίο εφαρμογής του.

6.6 ΖΕΟΛΙΘΟΣ ΚΑΙ ΚΑΡΚΙΝΟΣ

Μελέτες έχουν δείξει ότι, αγωγή με κλινοπτιλόλιθο σε ποντίκια και σκύλους που υπέφεραν από διαφόρων τύπων καρκινικούς όγκους οδήγησε σε συνολική βελτίωση της κατάστασης της υγείας τους παρατείνοντας το προσδόκιμο ζωής και μειώνοντας το μέγεθος των όγκων [Pavelić K. et al., 2001, Zarkovic N. et al., 2003]. Στα πειράματα αυτά εφαρμόστηκε τοπικά κλινοπτιλόλιθος σε περιοχές με καρκίνο του δέρματος και το αποτέλεσμα που παρατηρήθηκε ήταν η μείωση του σχηματισμού και της ανάπτυξης των όγκων. Επιπροσθέτως, τοξικολογικές μελέτες σε ποντίκια και αρουραίους έδειξε ότι η ίδια αγωγή δεν είχε κάποια αρνητική επίπτωση. Σε *in vitro* πειράματα των Pavelic K. et al (2001) σημειώθηκε 30-50% αναστολή του πολλαπλασιασμού διαφόρων σειρών καρκινικών κυτταρικών μετά από επώαση σε προκατεργασμένο με MZ θρεπτικό μέσο (50mg/ml). Έγιναν αναλύσεις μονοπατιών σηματοδότησης μίτωσης και επιβίωσης στα καρκινικά κύτταρα. Τα σημαντικότερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν στην Akt πρωτεΐνη, η ενεργότητα της οποίας ανεστάλη μετά από επώαση καρκινικών κυττάρων στο MZ-θρεπτικό μέσο. Επίσης, σημειώθηκε επαγωγή της έκφρασης των p21WAF1/CIP1 και p27KIP1 ογκοκατασταλτικών πρωτεϊνών και μείωση του κυτταρικού πολλαπλασιασμού σε αρκετές κυτταρικές σειρές καρκινικών κυττάρων. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την αναστολή της αύξησης και την αύξηση της απόπτωσης των καρκινικών κυττάρων, αλλά μόνο παρουσία ορού στο θρεπτικό μέσο.

Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και σε πειράματα των Katic M. et al (2006) οι οποίοι αναφέρουν ότι η επίδραση του κλινοπτιλόλιθου πιθανότατα να οφείλεται στην προσρόφηση κάποιων συστατικών του ορού (EGF- αυξητικός παράγοντας επιδερμικών κυττάρων) που είχε προστεθεί στο θρεπτικό μέσο. Όταν, όμως, χρησιμοποιήθηκε θρεπτικό μέσο χωρίς ορό, ο κυρίαρχος ρόλος του ζεόλιθου ήταν ως κατιοντοανταλλάκτης, επηρεάζοντας ελαφρώς τα επίπεδα ιόντων ασβεστίου και τα μονοπάτια σηματοδότησης που εξαρτώνται από Ca, τροποποιώντας, έτσι, το μικροπεριβάλλον ανάπτυξης των κυττάρων. Ωστόσο, το τελικό αποτέλεσμα ήταν ίδιο: αναστολή της αύξησης και επαγωγή της απόπτωσης των καρκινικών κυττάρων.

Σε πειράματα των Pavelic K. et al (2002) σε ποντίκια, χορηγήθηκε ζεόλιθος (Micronised Zeolite-MZ) για 28 ημέρες ως πρόσθετο στη διατροφή τους αλλά και μέσω γαστρικής έγχυσης από το στάδιο του πειράματος όπου εμβολιάστηκαν με κύτταρα μελανώματος και για τις επόμενες 16 ημέρες. Η ενδοπεριτοναϊκή χορήγηση

του MZ, οδήγησε σε αύξηση του αριθμού των μακροφάγων του περιτόναιου και επακόλουθα, στην παραγωγή υπεροξειδικού ανιόντος κ κυτοκινών. Παρόλα αυτά, η παραγωγή NO σταμάτησε εντελώς. Ταυτόχρονα, παρατηρήθηκε μετατόπιση της p65 (NFκB υπομονάδας) στον πυρήνα των κυττάρων του σπλήνα. Όλα τα παραπάνω υποδεικνύουν την υψηλή ενεργοποίηση του ανοσοποιητικού συστήματος των πειραματόζωων έπειτα από τη χορήγηση του MZ. Το σημαντικότερο αποτέλεσμα όμως, είναι ότι παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στον αριθμό των μεταστάσεων του μελανώματος σε σχέση με τα ποντίκια μάρτυρες.

Οι προαναφερθείσες *in vitro* και *in vivo* μελέτες σε ζώα έδειξαν ότι το MZ είναι ένα μη-τοξικό συστατικό το οποίο δρα ως ρυθμιστής σε αντικαρκινικές θεραπείες (Pavelic K. et al. 2001). Το εύρος των επιδράσεων ήταν μεγάλο, κυμαινόμενο από αντικαρκινική επίδραση έως ομαλοποίηση βιοχημικών παραμέτρων και παράταση του προσδόκιμου ζωής. Συνοψίζοντας, υποδεικνύεται ότι, ο ζεόλιθος ασκεί έμμεση επίδραση στην αύξηση των καρκινικών κυττάρων και με την προϋπόθεση ότι δεν απορροφάται από το γαστρεντερικό σύστημα, η επίδραση του MZ *in vivo* δεν μπορεί να οφείλεται σε άμεσες βιοχημικές αλληλεπιδράσεις. Ωστόσο, λόγω του ότι η αντιμεταστατική επίδραση βασίζεται στον αριθμό των καρκινικών κυττάρων που εγγέονται στα πειραματόζωα, προτάθηκε ότι εμπλέκεται κατά κύριο λόγο ανοσολογική απόκριση στην *in vivo* δράση του MZ.

Μια ακόμα πολλά υποσχόμενη εφαρμογή του ζεόλιθου είναι η σύνδεσή του με αντικαρκινικά φάρμακα και η χορήγηση του σε ασθενείς με καρκίνο. Έχει φανεί από διάφορες μελέτες ότι το συνδυαστικό αυτό σχήμα θεραπείας οδηγεί σε σημαντική μείωση των μεταστάσεων και σε καλύτερη απόδοση του φαρμάκου [Zarkovic N. et al., 2003]. Σε μια μελέτη των Vilaça N. et al (2011) επωάστηκε ο συνθετικός ζεόλιθος Y στην μορφή NaY (εμπλουτισμένος με ιόντα Na) με το πειραματικό αντικαρκινικό σκεύασμα α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHC), το οποίο εισήλθε στους πόρους του ζεόλιθου σε pH 7. Το νέο σύστημα παράδοσης φαρμάκου, CHC@NaY, είχε εντυπωσιακά αποτελέσματα όταν εφαρμόστηκε σε σειρές καρκινικών κυττάρων του παχέως εντέρου, καθώς παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της δραστηριότητας του φαρμάκου. Πρόσφατα, το 2012, οι Sun C.Y. et al. μελέτησαν μια συνθετική μορφή ζεόλιθου, τον ZIF-8, ως προς τη μεταφορά και την απελευθέρωση του αντικαρκινικού φαρμάκου (5-FU). Βρέθηκε, λοιπόν, ότι υπάρχει μια σχέση της ικανότητας απελευθέρωσης του φαρμάκου από τον επεξεργασμένο ζεόλιθο με το pH.

6.7 ΑΛΛΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΙΑΤΡΙΚΗ

Οι ζεόλιθοι έχουν επίσης ερευνηθεί σε ένα ευρύ φάσμα ιατρικών χρήσεων. Για αρκετές από αυτές τις εφαρμογές αξιοποιούνται οι βασικές ιδιότητες των ζεολιθών, η ικανότητα προσρόφησης και ανταλλαγής ιόντων. Για παράδειγμα ένα παρασκεύασμα ουρεάσης-ζεόλιθου χορηγήθηκε με τη μορφή μικροκάψουλας για την απομάκρυνση της ουρίας από το αίμα ασθενών με ουραιμία [Cattaneo M.V. & Chang T.M., 1991]. Χρησιμοποιούνται επίσης ως φίλτρο για την ανταλλαγή NH_4^+ κατά τη διάρκεια της αιμοκάθαρσης και αιμοδιάχυσης [Patzner J.F. et al., 1995, Seidel H. et al., 1997] καθώς και ως αντιδιαρροϊκό φάρμακο [Rodriguez-Fuentes G. et al., 1997].

Μεταξύ των ζεολιθών που φαίνεται να συμβάλλουν σε ιατρικές εφαρμογές, ο Na_2CO_3 -κλινοπτιλόλιθος έχει αποδειχθεί ότι είναι μια αποτελεσματική και ασφαλής αντι-όξινη θεραπευτική προσέγγιση για ασθενείς με έλκος [Mumpton F.A., 1999, Pavelic K. & Hadzija M., 2003], ενώ γενικά ο ζεόλιθος φαίνεται να έχει θετική επίδραση στα συμπτώματα τη γαστροοισοφαγικής παλινδρόμησης [Rodriguez-Fuentes G. et al., 1997]. Επίσης δρα και ως ρυθμιστικός παράγοντας για τη μείωση της οξύτητας του στομαχικού περιεχομένου επικουρώντας στη θεραπεία του γαστρικού έλκους [Pavelic K. & Hadzija M., 2003]. Ο γαδολίνιο-ζεόλιθος αποτελεί χρήσιμο σκιαγραφικό μέσο που ενισχύει την απεικόνιση της γαστρεντερικής οδού κατά την απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού (MRI) [Young S.W. et al., 1995].

In vitro μελέτες του συνθετικού ζεολιθού Α αποκάλυψαν ότι επάγει τον πολλαπλασιασμό και τη διαφοροποίηση των κυττάρων των οστεοβλαστών και την ενεργοποίηση της λειτουργίας των οστεοβλαστών, ευρήματα που υποδηλώνουν ότι οι ζεόλιθοι μπορεί να έχουν θεραπευτική ιδιότητα στη θεραπεία της οστεοπόρωσης [Keeting P.E. et al., 1992].

Αποσπασματικά δεδομένα αποδεικνύουν τη χρήση του ζεόλιθου για την επιτάχυνση της επούλωσης των τραυμάτων στον άνθρωπο. Οι Maianskaia N.N. et al. (2004) απέδειξαν ότι ο ζεόλιθος επιτάχυνε την επούλωση των εγκαυμάτων. Επιπλέον η εξωτερική εφαρμογή του σε μορφή σκόνης, επιταχύνει την επούλωση των πληγών και των χειρουργικών τομών. Στην Κούβα, ο κλινοπτιλόλιθος χρησιμοποιείται για τη θεραπεία των τραυμάτων των πληγών των αλόγων καθώς και άλλων κτηνοτροφικών ζώων.

Όπως αποδεικνύεται ο ζεόλιθος φαίνεται να παρουσιάζει βακτηριοκτόνα και μυκητοκτόνα δράση. Έχει χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της μόλυνσης της ουροφόρου οδού και το σχηματισμό της οδοντικής πλάκας [Nikawa H. et al., 1997, Morishita M. et al., 1998, Uchida T. et al., 1992].

Επίσης, μια εντυπωσιακή μελέτη που έγινε από τους Gegikoglu Y. et al (2012) έδειξε ότι ο ζεόλιθος, μεταξύ άλλων ηφαιστιογενών ορυκτών, βοηθά στην συγκράτηση βακτηρίων, ιών και μυκήτων που βρίσκονται στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι ερευνητές αυτοί αντικατέστησαν το κοινά οικοδομικά υλικά, με υλικά που περιείχαν ποσότητες ηφαιστιογενών ορυκτών στη σύνθεση τους και παρατήρησαν ότι τα υλικά αυτά δρουν σαν φίλτρα καθαρισμού του ατμοσφαιρικού αέρα. Εκτός από το μικροβιακό φορτίο που μειώθηκε, καταγράφηκε και μείωση των ιδιαίτερα επικίνδυνων αέριων σωματιδίων που ανήκουν στην κατηγορία των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs). Οι ενώσεις αυτές θέτουν την υγεία του σύγχρονου ανθρώπου σε μεγάλο κίνδυνο για δυο λόγους. Πρώτον, έχει βρεθεί ότι προέρχονται από οικοδομικά υλικά, έπιπλα ή εργαλεία, από τα οποία είτε διαχέονται είτε δρουν ως υπόστρωμα για την παραγωγή τους, και δεύτερον, στις σύγχρονες κοινωνίες οι άνθρωποι είναι αναγκασμένοι να περνούν μεγάλο χρονικό διάστημα στο εσωτερικό κτηρίων και εγκαταστάσεων, με αποτέλεσμα να εκτίθενται πολύ στις ουσίες αυτές. Παραδείγματα τέτοιων ενώσεων είναι φαινολικά ή βενζοϊκά παράγωγα, φορμαλδεΰδη και τολουόλιο.

Μια άλλη ιδιαίτερα τοξική, για τον οργανισμό, ομάδα ενώσεων είναι οι νιτροζαμίνες. Οι ενώσεις αυτές δημιουργούνται στο στομάχι κατά την πέψη όταν το νιτρώδες νάτριο που προσλαμβάνουμε με την τροφή (π.χ. αλλαντικά), αντιδράσει στο όξινο περιβάλλον με αμίνες (προϊόντα υδρόλυσης των πρωτεϊνών). Τα προϊόντα αυτής της αντίδρασης εκτός από ιδιαίτερα τοξικά, έχει αποδειχθεί ότι αποτελούν ισχυρές καρκινογόνες ουσίες. Μια μελέτη των Zhou C.F. και Zhu J.H. (2005) προτείνει τη χρήση ειδικά κατεργασμένου ζεόλιθου για την αποτοξίνωση του οργανισμού από τις σχηματιζόμενες νιτροζαμίνες.

Έχει, επίσης, αποδειχθεί ότι τα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου εμποδίζουν σχεδόν ολοκληρωτικά την εμφάνιση αυθόρμητου διαβήτη σε νεαρούς BB αρουραίους και την καταστροφή των β κυττάρων σε μη παχύσαρκα ποντίκια που έλαβαν κυκλοφωσφαμιδη [Oschilewski U. et al., 1985, Charlton B. et al., 1988]. Σε ποντικούς με επαγόμενο διαβήτη, ο φυσικός κλινοπιλόλιθος φαίνεται να αποτρέπει ή να

μειώνει ορισμένα από τα επακόλουθα της διαταραχής, όπως η πολυνευροπάθεια [Pavelic K. & Hadzija M., 2003, Concepción-Rosabal B. et al., 1997].

Εκτός από την υπό μελέτη χρήση του ως μεταφορέα αντικαρκινικών φαρμάκων, όπως αναλύθηκε παραπάνω, ο ζεόλιθος μελετάται και ως σύμπλοκο με άλλα φάρμακα. Ένα από αυτά είναι η κετοπροφένη (ketoprofen), η οποία χρησιμοποιείται ως αντιφλεγμονώδης και αναλγητική ουσία. Σε *in vitro* πειράματα των Rimoli M.G. et al. (2008) η κετοπροφένη συνδέθηκε με ένα σύμπλοκο (ζεόλιθου A - ζεόλιθου X) και μετρήθηκε η απελευθέρωση της ουσίας από το σύμπλοκο σε διαφορετικά pH. Βρέθηκε ότι σε όξινα pH (π.χ. στο στομάχι) παραμένει στο εσωτερικό του συμπλόκου ενώ σε pH 5 και 6,8 (π.χ. εντερικός σωλήνας) απελευθερώνεται σε μεγάλες ποσότητες. Σύμφωνα με τα παραπάνω, θεωρήθηκε το σύμπλοκο (A-X) ως ένα πολλά υποσχόμενο σύστημα μεταφοράς της κετοπροφένης, διατηρώντας αναλλοίωτη την ουσία μέχρι το σημείο απορρόφησης της από τον οργανισμό (λεπτό έντερο). Δύο χρόνια νωρίτερα, οι Andronescu E. et al., (2006) είχαν εργαστεί πάνω στις διαφορετικές μορφές και επεξεργασίες του φυσικού ζεόλιθου που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε ιατρικές εφαρμογές.

Μια πολύ εμπειριστατωμένη ανασκόπηση των ιατρικών εφαρμογών μικρο- και μεσοπορωδών υλικών έγινε το 2008 από τους Danilczuk M. et al. Κυρίαρχη θέση κατείχε ο ζεόλιθος σε αυτή την ανασκόπηση λόγω των ποικίλων ερευνών που έχουν διαταχθεί από την επιστημονική κοινότητα για την αξιοποίηση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του. Επιγραμματικά αναφέρεται η χρήση του ως μεταφορέας φαρμακευτικών ουσιών, συνεργός στην αντικαρκινική θεραπεία, συμπλήρωμα διατροφής και αντιμικροβιακός παράγοντας.

6.8 ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΕΝΕΡΓΕΙΕΣ

Σύμφωνα με την αρθρογραφία, ο ζεόλιθος είναι μια εξαιρετικά ασφαλής και μη τοξική ουσία σε κάθε επίπεδο. Τα ίχνη του ζεόλιθου εξαλείφονται εντελώς από το σώμα μέσα σε 6 με 8 ώρες χωρίς να αφήνει κανένα κατάλοιπο. Δεν έχει καμία γεύση ή οσμή και μπορεί να λαμβάνεται με άδειο στομάχι.

Όσον αφορά τις παρενέργειες, κυρίως λόγω αποβολής των τοξινών, ένα ελάχιστο ποσοστό χρηστών περίπου 1% έχει αναφέρει λίγο πόνο μυών, κεφαλαλγία, εξάνθημα ή αίσθηση κακουχίας στα πρώτα στάδια της αποτοξίνωσης. Τα συμπτώματα αυτά οφείλονται στην έντονη αποτοξίνωση που προκαλεί και αντιμετωπίζονται με διακοπή της χρήσης για μερικές ημέρες ή με μείωση της ποσότητας. Άλλη παρενέργεια είναι η αφυδάτωση που δημιουργείται με την αποβολή των τοξινών, αλλά αυτό δεν θα συμβεί εάν καταναλώνεται τουλάχιστον 10-12 ποτήρια νερό την ημέρα.

7. ΑΛΛΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ο ζεόλιθος και νέα μέθοδος ξήρανσης τροφίμων:

Η λυοφιλίωση ως μέθοδος ξήρανσης των τροφίμων, συνίσταται στην κατάψυξη του υπό ξήρανση υλικού και κατόπιν την εξάχνωση του σχηματισθέντος, μέσα στο κατεψυγμένο υλικό, πάγου, ώστε να παραχθεί το αφυδατωμένο προϊόν. Στα συνήθη συστήματα λυοφιλίωσης, η κλίση της τάσης των ατμών που είναι απαραίτητη για την εξάχνωση, επιτυγχάνεται με την διατήρηση ορισμένης ολικής πίεσης στον θάλαμο της ξήρανσης. Οι δημιουργούμενοι υδρατμοί απάγονται με ένα σύστημα το οποίο τους συμπυκνώνει και στη συνέχεια, ένα σύστημα θέρμανσης παρέχει την λανθάνουσα θερμότητα εξάχνωσης στο κατεψυγμένο υλικό. Αυτή η μέθοδος είναι πλέον κλασική στον τομέα.

Όμως, με τις ιδιότητες του ζεόλιθου είναι τώρα δυνατόν να εφαρμοστεί μια νέα μέθοδος, που δεν είναι ακόμα ευρύτερα γνωστή, η ζεοδάτωση. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στη χρήση του κενού με προσθήκη ενέργειας για να επιταχυνθεί η αφυδάτωση του προϊόντος. Ο ζεόλιθος λειτουργεί ως παγίδα και επιτρέπει τη διατήρηση της ακεραιότητας του προϊόντος δίχως εκφυλισμό των οργανοληπτικών ιδιοτήτων, διότι προφυλάσσει τη δομή του. Η ζεοδάτωση εξασφαλίζει καλύτερη ποιότητα αφού διατηρεί το σύνολο των αρωμάτων, των χρωμάτων, των βιταμινών και των αντιοξειδωτικών, διότι λειτουργεί στο φάσμα θερμοκρασιών 5-40°C.

Σε αντίθεση με τη λυοφιλίωση, δεν γίνεται χρήση χλωριούχων αερίων για την ψύξη, αφού οι υδρατμοί παγιδεύονται από τον ζεόλιθο. Γι' αυτό το λόγο, χρησιμοποιείται ζεόλιθος με πόρους που έχουν διάμετρο 4 Å, που αντιστοιχεί στο μέγεθος του μορίου του νερού, έτσι ώστε να λειτουργήσει ως μοριακό κόσκινο. Αυτή η νέα μέθοδος είναι ακόμα πιο φιλική για το προϊόν και σίγουρα θα αναπτυχθεί όλο και περισσότερο, αφού ο απώτερος σκοπός είναι η διασφάλιση της καλύτερης δυνατής ποιότητας.

Γ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο ζεόλιθος είναι ένα αργιλοπυριτικό ορυκτό που συγκεντρώνει πολλές ιδιότητες χρήσιμες για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Οι ιδιότητες του για κατιοντονταλλαγή και προσρόφηση τον καθιστούν εργαλείο με πολλές εφαρμογές. Η ρύπανση του περιβάλλοντος από τη δραστηριότητα του ανθρώπου αποβαίνει μοιραία τόσο για το περιβάλλον, όσο και για τον ίδιο τον άνθρωπο. Για το λόγο αυτό είναι ζωτικής σημασίας η αποκατάσταση των επιβλαβών επιπτώσεων της δραστηριότητας αυτής. Ο ζεόλιθος βρίσκει πολλές εφαρμογές προς αυτή την κατεύθυνση.

Στον τομέα του περιβάλλοντος, ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για φιλτράρισμα και αποτοξίνωση λυμάτων που προέρχονται από οικιακά, γεωργικά, κτηνοτροφικά, βιομηχανικά απόβλητα. Προσροφά και απομακρύνει αμμωνιακά και νιτρικά ιόντα, βαρέα μέταλλα, τοξίνες και άλλες χημικές ενώσεις που ρυπαίνουν το περιβάλλον. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η χρήση του για απομάκρυνση ραδιενεργών σωματιδίων από το περιβάλλον (φυτικούς ιστούς, ζωικούς οργανισμούς) και αποκλεισμό της διαφυγής ραδιενέργειας από εγκαταστάσεις ή ακόμα και από τοποθεσίες πυρηνικών δυστυχημάτων (Chernobyl).

Η χρήση προϊόντων ζεόλιθου στις αγροτικές καλλιέργειες οδηγούν σε μεγαλύτερη απόδοση με μικρότερο κόστος, καθώς μειώνουν την αναγκαία ποσότητα φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων που χρησιμοποιούν οι καλλιεργητές. Με τον τρόπο αυτό, το κόστος τόσο για τον καλλιεργητή όσο και για το περιβάλλον μικραίνει, αφού δε γίνεται πλέον έπλυση της περίσσειας των φυτοφαρμάκων και των λιπασμάτων στον υδροφόρο ορίζοντα. Επίσης, βελτιώνει τη δομή του εδάφους και εξισορροπεί το pH αυτού, καθιστώντας το ευκολότερα εκμεταλλεύσιμο.

Ομοίως, οι κτηνοτρόφοι βλέπουν τα κόστη εκτροφής να μειώνονται καθώς ο ζεόλιθος όταν συνδυάζεται με την τροφή των ζώων, οδηγεί σε καλύτερη απορρόφησή της από τον οργανισμό τους, άρα απαιτείται λιγότερη ποσότητα. Επίσης, απαιτούνται λιγότερα φάρμακα καθώς ενισχύεται το ανοσοποιητικό των ζώων, αντιμετωπίζονται οι ασθένειες πιο αποδοτικά με τη χορήγηση ζεόλιθου σε συνδυασμό με τη φαρμακευτική αγωγή και βοηθάει στην απομάκρυνση τοξινών και μικροβιακών παραγόντων από το πεπτικό σύστημα των ζώων, τα οποία μπορεί να υπονομεύσουν την υγεία τους. Ακόμη, έχει βρεθεί ότι μεγαλώνει την απόδοση των εκτρεφόμενων ζώων ως προς τα εμπορικά εκμεταλλεύσιμα προϊόντα που παράγουν. Τέλος, βελτιώνει τις συνθήκες εκτροφής των ζώων απομακρύνοντας τοξίνες, αμμωνιακά

παράγωγα και τοξικές ουσίες από τις εγκαταστάσεις ενώ ταυτόχρονα χρησιμοποιείται για τη μείωση της τοξικότητας των αποβλήτων.

Ο άνθρωπος τον χρησιμοποιεί ευρέως ως συμπλήρωμα διατροφής τα τελευταία χρόνια. Αποδεικνύεται από μελέτες ότι ενισχύει το ανοσοποιητικό σύστημα, αποτοξινώνει τον οργανισμό από τοξικές ουσίες και βαρέα μέταλλα και βοηθά στην απορρόφηση των θρεπτικών από τον οργανισμό. Επίσης, χρησιμοποιείται ως drug delivery system για κοινά φάρμακα και αντικαρκινικά σκευάσματα. Στον τομέα της καταπολέμησης του καρκίνου χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό του ανοσοποιητικού και ερευνάται η απόδοση του στην μείωση των όγκων και των μεταστάσεων. Τέλος, η χρήση του ως πρόσθετο σε οικοδομικά υλικά οδηγεί στη δημιουργία των “breathing walls” που φαίνεται να εξυγιαίνουν την ατμόσφαιρα στο εσωτερικό χώρο κτηρίων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ahn T.M., Dayal R., Wilke R.J. **Evaluation of backfill as a barrier to radionuclide migration in a high level waste repository.** (1981) Technical Report BNL-NUREG-30107; CONF-810499-2, Brookhaven National Laboratory.
2. Allison AC, Harington JS, Birbeck M. **An examination of the cytotoxic effects of silica on macrophages.** J Exp Med. 124, (1966) 141-154.
3. Ames L.L. Jr., **U.S. At. Energy Comm. Unclassified Report** (AEC, Washington, DC) Publ. No. HY-62607 (1959).
4. Anai Shozo, Baba Isayo, Kawabe Mitsurni, Akaboshi Tatsumasa, and Tacloru I., **Feeding Experiments With Zeolite on Swine' Kumamoto** (1975) Chikusan Chosa Sei-sekisho, 101-107.
5. Andronescu E., Grigore F, Tardei Ch, Stefan E. **Natural zeolites with medical applications--preliminary preparation and characterization.** Rev Med Chir Soc Med Nat Iasi. (2006);110(1):236-41.
6. Baerlocher C.H., Meier W.M., Olson D.H., **Atlas of Zeolite Framework Types**, 5th rev. ed.; Elsevier: Amsterdam (2001)
7. Barrer R.M. & Davis J.A., **Proceedings of Royal Society of London**, (1971) 322A.
8. Barrer R.M. **Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves.** (1978) Academic, p. 499.
9. Başkan Bilici M., İyilikçi Pala A. **Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite.** Desalination (2011) 281 p. 396-403.
10. Berbel-Garcia A., Gonzale-Aguirre J.M., Botia-Paniagua E., Orts-Castro E., Lorez-Zuazo I., Rodriguez-Garcia J.L., Gil-Madre J., **Acute polyneuropathy and encephalopathy caused by arsenic poisoning.** Rev Neurol., 38 (2004) 928-930.
11. Bhatia S., **Zeolite Catalysis: Principles and Applications**; Boca Raton: CRC Press, Florida, U.S.A., (1990)
12. Blanchard G., Maunaye M., Martin G. **Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites.** Water Research. (1984) 18 [12] : 1501–1507
13. Bowman R.S., Haggerty G.M., Huddleston R.G., Neel D. & Flynn M.M. **ACS Symp.** (1995) Ser. 594, 54–64.
14. Breck D.W. **Zeolite Molecular Sieves.** (1974) Wiley, 759.

15. Breck D.W., **Zeolite molecular sieves: structure**. New York: Wiley Chemistry and Uses, (1971)
16. **British Nuclear Technology Paper 9** (Risley, Warrington, U.K.) (1987)
17. Buto Kenji, anci Takahashi Sada, **Experimental Use of Zeolite in Pregnant Sows**, (1967) Internal Rept., Ichikawa Livestock Exp. Sta.
18. Cadena F. & Cazares E., **Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use** (1995) eds. Ming D.W. & Mumpton F.A. (Int. Comm. Nat. Zeolites, Brockport, NY), pp. 309-324.
19. Cassel A.F., Pressley T.A., Schuk W.W., Bishop D.F. **Physical-chemical nitrogen removal from municipal wastewater**. (1972) AIChE, Symp. Ser. 68, 124, 56-64.
20. Cattaneo MV, Chang TM. **The potential of a microencapsulated urease-zeolite oral sorbent for the removal of urea in uremia**. ASAIO Trans., 37, (1991) 80-87.
21. CH2M-Hill Report for Board of Water Commissioners, Denver, Colorado (Cavvalis, OR) (1975)
22. Charlton B, Bacelj A, Mandel TE. **Administration of silica particles or anti-Lyt2 antibody prevents beta-cell destruction in NOD mice given cyclophosphamide**. Diabetes., 37, (1988) 930-935
23. Colella C., De' Gennaro M., Langella A., Pansini M. **Cadmium removal from wastewater using chabazite and phillipsite**. (1995) Natural Zeolites '93, Ming, D.W., Mumpton, F.A. (eds.) Brockport, New York 14420; pp. 377-384.
24. Concepción-Rosabal B, Rodriguez-Fuentes G, Simón-Carballo R, **Development and Featuring of the Zeolitic Active Principle FZ: A Glucose Adsorbent**. Zeolites (1997) 19, [1] : 47-50
25. Coon S., Stark A., Peterson E., Gloi A., Kortsha G., Pounds J., Chettle D., Gorell J., **Whole-body lifetime occupational lead exposure and the risk of Parkinson's disease**. (2006) Environ Health Perspect., 114(12), 1872-1876.
26. Corma A., Martinez A., **Stud. Surf. Sci. Catal.** (2005), 157, 337.
27. Daiev C., Delchev G., Zhelyazkov V., Gradev G. & Simov S. **International Atomic Energy Agency, Vienna, Symposium on the Management of Low- & Intermediate-Level Radioactive Wastes** (1970) (Int. At. Energy Agency, Vienna), pp. 739-746.
28. De Burbure C, Buchet JP, Leroyer A, et al. **Renal and neurological effects of cadmium, lead, mercury, and arsenic in children: evidence for early effect**

- and multiple interactions at the environmental exposure levels.** Environ Health Perspect., 114, (2004) 584-590.
29. Dimirkou A., Doula M K. **Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in Zn²⁺ and Mn²⁺ removal from drinking water** Desalination (2008), 224, [1–3] : 280-292.
 30. Dogliotti G., Malavazos A. E., Giacometti, S. Solimene U., Fanelli M., Corsi M. M. and Dozio E., **Natural zeolites habazite/phillipsite/analcime increase blood levels of antioxidant enzymes**, J. Clin. Biochem. Nutr. vol. 50, 3 (2012) 195-198.
 31. Dong Y., Wu D., Chen X., Lin Y. **Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite.** J Colloid Interface Sci. 2010 Aug 15;348(2):585-90.
 32. Drumm K, Oettinger R, Smolarski R, Bay M, Kienast K. **In vitro study of human alveolar macrophages inflammatory mediator transcriptions and releases induced by soot FR 101, Printex 90, titandioxide and Chrysotile B.** Eur J Med Res., 3, (1998) 432-438.
 33. Du Gaoxiang, Li Zhaohui, Liao Libing, Hanson Renee, Leick Samantha, Hoepfner Nicole, Jiang Wei-The. **Cr(VI) retention and transport through Fe(III)-coated natural zeolite** Journal of Hazardous Material (2012) 221–222 p.118–123.
 34. Dyer A. & Keir D. **Zeolites** (1984) 4, 215-221.
 35. Dyer A., **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves.** (1988) John Wiley and Sons, Chichester, 5.
 36. Dyer A., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, (2005) 157, 181.
 37. Eiscnmann G. **Cation selective glass electrodes and their mode of operation.** (1962) Biophys. J. 2: 259–323.
 38. Erdem E, Karapinar N, Donat R. **The removal of heavy metal cations by natural zeolites**, (2004) Journal of Colloid and Interface Science [280] p. 309–314.
 39. Filippidis A., Tsirambides A., Kantiranis N., Tzamos E., Vogiatzis D., Papastergios G., Papadopoulos A., Filippidis S. **Purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (N. Greece) using Hellenic Natural Zeolite** Advances in the Research of Aquatic Environment. Environmental Earth Sciences (2011), p. 435-442.

40. Filizova L. **In Program & Abstracts: Zeolite '93: 4th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites**, Boise, Idaho (Int. Comm. Natl. Zeolites, Brockport, NY) (1993) pp. 88-90.
41. Flanigen E.M. & Mumpton F.R., **Utilization of Natural Zeolites**. (1977) Ch. in *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites* [4], p. 165-176.
42. Flowers J.L., Lonky S.A., Deitsch E.J., **Clinical evidence supporting the use of an activated clinoptilolite suspension as an agent to increase urinary excretion of toxic heavy metals**. (2009) *Nutrition and Dietary Supplements*.
43. Forberg S., Jones B. & Westermark T. **Sci. Total Environ.** 79, (1989) 37-41.
44. Fukushima Yoshinoto, **Effect of Zeolite Addition in Feed on the Physiological Condition of Cows**, (1980) *Chikusan no Kenkyu* 33, 1393-1395.
45. Gao F., Cadena F. & Peters R.W. **In Proceedings of the 45th Purdue Industrial Waste Conference** (1991) (Lewis, Chelsea, MI), pp. 509-516.
46. Gedikoglu Y, Gedikoglu G, Berkin G, Ceyhan T, Altinoz MA. **Employing volcanic tuff minerals in interior architecture design to reduce microbial contaminants and airborne fungal carcinogens of indoor environments**. *Toxicol Ind Health*. (2012) 28 [8] :708-19.
47. Grancaric AM., Prlic I., Tarbuk A., Marovic G. **Activated Natural Zeolites on Textiles: Protection from Radioactive Contamination Intelligent Textiles and Clothing for Ballistic and NBC Protection**, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics (2012), pp 157-176
48. Grce M., Pavelic K., **Antiviral properties of clinoptilolite, Microporous and Mesoporous Materials** 79 (2005) 165–169.
49. Haggerty G.M. & Bowman R.S., **Sorption of chromate and other inorganic anions by organozeolite** . *Environ. Sci. Technol.*, (1994) 28: 452-458
50. Han In K., Ha Jong K., and Kim Chun S., **Studies on the Nutritive Value of Zeolites. 1. Substitution Levels of Zeolite for Wheat Bran In the Rations of Growing-Fishing Swine**, (1975) *Korean J. Anim. Sci.* 17, 595-599.
51. Hayashizaki T. & Tsuneji N., **Acaricidal Composition Containing Lime-Nitrogen**, (1973) Japan, Kokai 73,031,888.
52. Heaton R **Water Wastes Eng.** (1972) 32-34
53. Hideo M., **Characteristics and Uses of Natural Zeolites**, (1968) *Koatsugasu* 5, 536-547.

54. Hlavay József, Vigh Gyula, Olaszi Vendel, Inczédy János. **Ammonia and iron removal from drinking water with clinoptilolite tuff.** *Zeolites*, (1983) 3 [3] : 188-190
55. Ivkovic S., Deutsch U., Silberbach A., Walraph E., Mannel M., **Dietary Supplementation With the Tribomechanically Activated Zeolite Clinoptilolite in Immunodeficiency: Effects on the Immune System** *Advances In Natural Therapy* Volume 21 No. 2 (2004).
56. Johnson P.W. & Sieburth J.M., **Ammonia Removal by Selective Ion Exchange, A Backup System for Microbiological Filters in Closed- System Aquiculture**, (1974) *Aquacul.* 4, 61-68
57. Julbe A., **Stud. Surf. Sci. Catal.** (2005), 157, 135.
58. Kallo´ D., **In Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use**, (1995) eds. Ming D.W. & Mumpton F.A. (*Int. Comm. Nat. Zeolites*, Brockport, NY), pp. 341–350.
59. Katic M, Bosnjak B, Gall-Troselj K, Dikic I, Pavelic K. **A clinoptilolite effect on cell media and the consequent effects on tumor cells in vitro.** *Front Biosci.* (2006) 11 : 1722-32.
60. Kazuo T., **Utilization of Natural Zeolites in Japan.** (1978) In: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Sand L.B. & Mumpton F.A. (eds.) Elmsford, NY: Pergamon Press.
61. Kazuo T., **Utilization of Sedimentary Zeolites in Japan**, (1974) *Seminar on the Occurrence, Origin, and Utilization of Sedimentary Zeolites in the Circum-Pacific Region*, U.S.-Japan Coop. Sci. Prof., Menlo Park, CA.
62. Keeting PE, Oursler MJ, Wiegand KE, Bonde SK, Spelsberg TC, Riggs BL. **Zeolite A increases proliferation, differentiation, and transforming growth factor beta production in normal adult human osteoblast-like cells in vitro.** *J Bone Miner Res.*, 7, (1992) 1281-1289.
63. Kondo N. & Wagai B., **Experimental Use of Clinoptilolite-Tuff as Dietary Supplement for Pigs**, (1968) *Yotonkai*, 1-4.
64. Konikoff M.A., **Comparison of Clinoptilolite and Biofilters for Nitrogen Removal in Recirculating Fish Culture Systems**, (1973) Southern Illinois University, Carbondale, IL.
65. Koon J.H., Kaufman W.J., **J. Water Poll. Cont. Fed.**, (1974), [47], 448.
66. Koyo Kaihatsu Co., Ltd., **Adsorption Oxygen Generator**, (1974) company brochure.

67. Laporte L.F., **13ncounter With the Ilarth** (San Francisco: Canfield Press, 1975).
68. Larmoyeux J.D. & Piper R.G., **Effects of Water Reuse on Rainbow Trout in Hatcheries**, (1973) Prog. Fish Culture 35, 2-8.
69. Leonard D.W., **The Role of Natural Zeolites in Industry**, (1979) Soc. Mining Engineers A. I. M. E. Preprint 79:380.
70. Lewis M, Worobey J, Ramsay DS, et al. **Prenatal exposure to heavy metals: effect on childhood cognitive skills and health status**. Pediatrics., 86, (1992) 1010-1015.
71. Li Mingyu, Zhu Xiaoqiang, Zhu Fenghua, Ren Gang, Cao Gang, Song Lin **Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water**. Desalination, (2011) 271 [1–3] : 295-300.
72. Liberti L., Lopez A., Amicarelli V. & Boghetich G. **In Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use**, (1995) eds. Ming D.W. & Mumpton F.A. (Int. Comm. Nat. Zeolites, Brockport, NY), pp. 351–362.
73. Lim L, Kim SH, Kim KA, Oh MW, Lee KH **Involvement of protein kinase C, phospholipase C, and protein tyrosine kinase pathways in oxygen radical generation by asbestos-stimulated alveolar macrophages**. Environ Health Perspect 105, (1997) 1325-1327.
74. Maiankaia NN, Blagitko EM, Poliakovitch AS, et al. **Use of zeolite containing biologically active food supplement in patients with burn trauma**. Vopr Pitan., 73, (2004) 24-27
75. Martin LD, Krunkosky TM, Dye JA, Fischer BM, Jiang NF, Rochelle LG, Akley NJ, Dreher KL, Adler KB **The role of reactive oxygen and nitrogen species in the response of air-way epithelium to particulates**. Environ Health Perspect 105, (1997) 1301-1307.
76. Martin-Klein I, Flegar Mastic' Z., Zadro R., Breljak D., Stanovic' Janda S., Stojkovic' R., Marus'ic' M., Radac'ic' M., Boranic' M., **Food Chem. Toxicol.** 39 (2001) 717.
77. Maugh T.H. **Industry Steps Up Quest for Catalysts**. (1984) High Tech., v. 8, No. 8, p. 54-61.
78. McCraren J., U.S. **Fish and Wildlife Service**, (1975) San Marcos, TX.
79. McNair D.R., Sims R.C., Sorensen D.L. & Hulbert M.J., **Am. Water Works Assoc.** (1987) 79(12), 74–81.

80. Meier W.M. & Olson D.H., **Advances in Chemistry Series**, (1971) No. 101. American Chemical Society, Washington, DC.
81. Meier W.M., **Society of Chemical Industry**, (1968), London, 10.
82. Mercer B.W. & Ames L.L.. **Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment** (1978) p. 451-462. In Sand L.B., Mumpton F.A. (ed.), "Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use". Pergamon Press, Oxford.
83. Mercer B.W., Ames L.L. Jr., & Smith R.W. **Nucl. Appl. Technol.** ECL-152, (1970) 62–69.
84. Mercer B.W., Ames L.L., Touhill C.J., Van Slike W.J., Dean R.B. **Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange.** (1970) *J. Water Pollut. Control Fed.* 42(2).
85. Misaelides P. **Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review.** *Microporous and Mesoporous Materials* (2011), 144 [1–3]:15–18.
86. Morishita M, Miyagi M, Yamasaki Y, Tsuruda K, Kawahara K, Iwamoto Y. **Pilot study on the effect of a mouthrinse containing silver zeolite on plaque formation.** *J Clin Dent.*, 9, (1998) 94-96
87. Morita Isamu, **Efficiency of Zeolite-SS in Underdeveloped Pigs Affected With Diarrhea**, (1967) Internal Rept., Gifu-city Animal Husbandry Center, Gifu, Japan.
88. Mumpton F.A. & Fishman P.H., **The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Aquiculture**, (1977) *J. Anim. Sci.* 45, p. 1188-1203.
89. Mumpton F.A., **Mineralogy and geology of natural zeolites.** New York: Reprint of Mineralogical Society of America's Reviews in Mineralogy (1993)
90. Mumpton FA. **La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry.** *Proc Natl Acad Sci USA.*, 96, (1999) 3463-3470.
91. Mumpton, F.A., **Natural Zeolites-A New Industrial Mineral Commodity.** In: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Sand L.B & Mumpton F.A. (eds.) (1978)
92. Mutter J, Naumann J, Schneider R, et al. **Mercury and autism: accelerating evidence?** *Neuroendocrinol Lett.* 26, (2005) 439-446.
93. Navas-Acien A, Gualler E, Silbergeld EK, Rothenberg SJ. **Lead exposure and cardiovascular disease-a systematic review.** *Environ Health Perspect.*, 115, (2007) 472-482.

94. Nikawa H, Yamamoto T, Hamada T, Rahardjo MB, Murata H, Nakanoda S. **Antifungal effect of zeolite-incorporated tissue conditioner against *Candida albicans* growth and/or acid production.** J Oral Rehabil., 24, (1997) 350-357
95. Nishita H. & Haug R.M. **Soil Sci.** 114, (1972) 149–157.
96. NRG Company Brochure, NRG NuFuel Company (NRG, Los Angeles) (1975)
97. Oğuz H, Keçeci T, Birdane YO, Onder F, Kurtoğlu V. **Effect of clinoptilolite on serum biochemical and haematological characters of broiler chickens during aflatoxicosis.** Res Vet Sci. 2000 Aug;69(1):89-93.
98. Olfert SM. **Reproductive outcomes among dental personnel: a review of selected exposures.** J Can Dent Assoc., 72, (2006) 821-825.
99. Onagi T., **Treating Experiments of Chicken Droppings With Zeolite Tuff Powder. Experimental Use of Zeolite-Tuffs as Dietary Supplements for Chickens,** (1966), Rept. Yamagata Stock Raising Inst., 7-18.
100. Orhan Y, Kocaoba S. **Adsorption of toxic metals by natural and modified clinoptilolite** Ann Chim_2007 Aug;97(8):781-90.
101. Oschilewski U, Kiesel U, Kolb H. **Administration of silica prevents diabetes in BB-rats.** Diabetes, 34, (1985) 197-199
102. Ousterhout L.E., **Nutritional Effects of Clays in Feed,** (1970) Feedstuffs 42, 34-36.
103. Pansini M. **Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection.** Mineralium Deposita, (1996), Volume 31, Issue 6, p. 563-575.
104. Papaioannou D., Katsoulos P.D., Panousis N., Karatzias H. **The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain farm animal diseases: A review.** Microporous and Mesoporous Materials, Volume 84, Issues 1–3, 15 (2005), p. 161–170.
105. Papaioannou DS, Kyriakis SC, Papasteriadis A, Roubies N, Yannakopoulos A, Alexopoulos C. **Effect of in-feed inclusion of a natural zeolite (clinoptilolite) on certain vitamin, macro and trace element concentrations in the blood, liver and kidney tissues of sows.** Res Vet Sci. 2002 Feb;72(1):61-8.
106. Patzer JF II, Yao SJ, Wolfson SK Jr. **Zeolitic ammonium ion exchange for portable hemodialysis dialysate regeneration.** ASAIO J., 41, (1995) 221-226
107. Pauling L., **J. Am. Chem. Soc.** (1929) 51, 1010

108. Pavelic K, Hadzija M. **Medical applications of zeolites**. In: Auerbach SM, Carrado KA, Dutta PK (eds). Handbook of Zeolite Science and Technology. New York: Dekker, (2003) pp 1143-1174.
109. Pavelic K, Katic M, Sverko V, et al. **Immunostimulatory effect of natural clinoptilolite as a possible mechanism of its antimetastatic ability**. J Cancer Res Clin Oncol., 128, (2002) 37-44.
110. Pavelić K., Hadžija M., Bedrica L., Pavelić J., Đikić I., Katić M., Kralj M., Bosnar M. H., Kapitanović S., Poljak-Blaži M., Križanac Š., Stojković R., Jurin M., Subotić B. and Čolić M. **Natural Zeolite Clinoptilolite: New Adjuvant in Anticancer therapy**. J. Mol. Med., 78, (2001) 708-720.
111. Pellegrino P, Mallet B, Delliaux S, Jammes Y, Guieu R, Schäf O. **Zeolites are effective ROS-scavengers in vitro**. Biochemical and Biophysical Research Communications (2011), 410 [3] : 478–483.
112. Peters M.D. & Bose R.J., **Clinoptilolite- A Physiochemical Approach to Ammonia Removal in Hatchery and Aquiculture Water Reuse Systems**, (1975) Fish Marine Serv. Tech. Rept, 535.
113. Plank C.J. **The Invention of Zeolite Cracking Catalysts**. (1984) Chemtech, v. 14, No. 4, p. 243-249.
114. Ponizovsky A.A, Tsadilas C.D. **Lead (II) retention by Alfisol and clinoptilolite: cation balance and pH effect** (2003) Geoderma [115] p. 303 – 312
115. Rimoli MG, Rabaioli MR, Melisi D, Curcio A, Mondello S, Mirabelli R, Abignente E. **Synthetic zeolites as a new tool for drug delivery**. J Biomed Mater Res A. (2008) 87[1] : 156-64.
116. Robinson S.M., Kent T.E. & Arnold W.D. **Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use**, (1995) eds. Ming D.W. & Mumpton F.A. (Int. Comm. Nat. Zeolites, Brockport, NY), pp. 579-586.
117. Robinson W.L. & Stone G.R. **Bikini Atoll Rehabilitation Committee** (1988) Summary Report No. 6, (BARC, Berkeley, CA), Appendix A, A1-A48.
118. Rodriguez-Fuentes G, Barrios MA, Iraizoz A, Perdomo I, Cedre B. **Enterex-anti-diarrheic drug based on purified natural clinoptilolite**. Zeolites., 19, (1997) 441-448.
119. Rothberg M.R., Work S.W. & Lauer W.C. **Municipal Wastewater for Agriculture**, (1981) eds. D'itri F.M., Aguirre Martinez J. & Athie Lambarri R.R. (Academic, New York), pp. 87-102.

120. Ruthven D.M., **Principles of adsorption and adsorption processes**, Wiley, New York, (1984).
121. Sand L.B. & Mumpton F.A. **Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use**, Pergamon Press, Oxford (1978)
122. Saribeyoglu K, Aytac E, Pekmezci S, Saygili S, Uzun H, Ozbay G, Aydin S, Seymen HO. **Effects of clinoptilolite treatment on oxidative stress after partial hepatectomy in rats**. Asian J Surg. (2011);34(4):153-7.
123. Scandalios J.G. **Oxidative Stress: Molecular Perception and Transduction of Signals Triggering Antioxidant Gene Defenses**. (2005) Brazilian Journal of Medical and Biological Research, 38: 995-1014.
124. Seidel H, Bartko P, Kovác G, Paulíková I, Nagy O. **Effects of haemoperfusion on selected Indices of blood biochemistry in sheep**. Acta vet Brno., 66, (1997) 213-218.
125. Shenbar M.A. & Johanson K.J. **Sci. Total Environ.** 113, (1992) 287-295.
126. Sherman J.D., **Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves**, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96 (1999)
127. Sherry H.S. **The ion exchange properties of zeolites**. (1969) In: Ion Exchange; a series of advance. Marinsky J.A. (ed.) vol. 2, Marcel Dekker, New York, pp. 89–133.
128. Shiau CY, Wang JD, Chen PC. **Decreased fecundity among male lead workers**. Occup Environ Med., 61, (2004) 915-923.
129. Simeonova P, Torium W, Kommineni C, Erkan M, Muson AE, Rom WN, Luster MI **Molecular regulation of IL-6 activation by asbestos in lung epithelial cell-role of reactive oxygen species**. J Immunol 159, (1997) 3921-3928.
130. Sims R.C. & Little L.W. **Environ. Lett.** 4, (1973) 27–34.
131. Sims R.C. **Environ. Sci. Eng.** 9, (1972) 2–4.
132. Sleight, A.W. **Heterogenous Catalysis**. (1980) Science, v. 208, No. 4446, p. 895-900.
133. Spiridonova A., Torocheshnikov N.S. and Bobylev V.N., **Study of the Properties of Ammonium Nitrate in the Presence of Inorganic Additives** (1975) Tr. Mosk. Khim,-Tekhnol. Inst. 85, 8-9.
134. Stylianou M. A., Inglezakis V. J., Moustakas K. G., Malamis S. Ph., Loizidou M. D., **Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural**

- zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents** *Desalination*, Volume 215, Issues 1–3, 5 (2007), p. 133-142.
135. Sun CY, Qin C, Wang XL, Yang GS, Shao KZ, Lan YQ, Su ZM, Huang P, Wang CG, Wang EB. **Zeolitic Imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle**. *Dalton Trans.* (2012) 41 [23] : 6906-9.
136. Tamura Takaaki, **Oxygen Concentration Process**, (1970) U.S. Patent 3,533,221.
137. Tarasevich Y.I. **Slov Zeo '84: Conference on the Study and Use of Natural Zeolites**, (1984) Vysoke Tatry, Czechoslovakia, Part 2 (Czech. Sci. Tech. Soc., Kosice, Slovakia), pp. 76–81.
138. Tarasevich Y.I. **Program & Abstracts: Zeolite '93: 4th International Conference on the Occurrence, Properties & Utilization of Natural Zeolites**, (1993) Boise, Idaho, (Int. Comm. Nat. Zeolites, Brockport, NY), pp. 199–201.
139. Topashka-Ancheva Margarita, Beltcheva Michaela, Metcheva Roumiana, Rojas J. Antonio Heredia, Rodriguez-De la Fuente Abraham O., Gerasimova Tsvetelina, Rodríguez-Flores Laura E., Teodorova Svetla E. **Modified Natural Clinoptilolite Detoxifies Small Mammal's Organism Loaded with Lead II: Genetic, Cell, and Physiological Effects** *Biological Trace Element Research* (2012), 147 [1-3], p 206-216
140. Tsai W.T., Hsu H.C., Su T.Y., Lin K.Y., Lin C.M. **Adsorption characteristics of bisphenol-A in aqueous solutions onto hydrophobic zeolite**. (2006), *J Colloid Interface Sci.* 299[2] : 513-9.
141. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D., **Natural Zeolites**, Ellis Horwood, New York (1992)
142. Uchida T, Maru N, Furuhashi M, et al. **Anti-bacterial zeolite balloon catheter and its potential for urinary tract infection control**. *Hinyokika Kyo.*, 38, (1992) 973-978
143. Ueki A, Yamaguchi M, Ueki H, et al. **Polyclonal human T-cell activation by silicate in vitro**. *Immunology.*, 82, (1994) 332-335.
144. Valcke E., Engels B., Cremers A., **The use of zeolites as amendments in radiocaesium- and radiostrontium-contaminated soils: A soil-chemical approach. Part II: Sr-Ca exchange in clinoptilolite, mordenite, and zeolite**, *Zeolites*, (1997) 18, [2–3] : 212-217.
145. Vilaça Natália, Amorim Ricardo, Martinho Olga, Reis Rui M., Baltazar Fátima, Fonseca António M., Neves Isabel C. **Encapsulation of α -cyano-4-**

- hydroxycinnamic acid into a NaY zeolite.** Journal of Materials Science. (2011) 46 [23], p 7511-7516
146. Walton J.R. **Aluminum in hippocampal neurons from humans with Alzheimer's disease.** Neurotoxicology., 27, (2006) 385-394.
 147. Wanga Shaobin, Pengb Yuelian. **Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment** Chemical Engineering Journal. (2010) 156 [1] : 11–24
 148. Watanabe S., Kanaka Y., and Kuroda A., **Report on the Experimental Use of Zeolite-Tuff as Dietary Supplements for Cattle,** (1971) Rept, Okayama Prefecture Feder. Agricul, Coop, Assoc.
 149. Weitkamp J., **Solid State Ionics,** (2000) 131, 175
 150. White J.L & Ohlroggi A.J., **Ion Exchange Materials to Increase Consumption of Non-Protein Nitrogen in Ruminants,** (1974) Canada, Patent 939,186.
 151. Wilding M.W. & Rhodes D.W. **U.S. At. Energy Comm. Document** (AEC, Washington, DC) Publ. No. IDO-14657 (1965)
 152. Windham G, Zhang L, Gunier R, Croen L.A., Grether J.K. **Autism spectrum disorders in relation to distribution of hazardous air pollutants in the San Francisco Bay area.** (2006) Environ Health Perspect. 114(9), 1438-1444.
 153. Young SW, Qing F, Rubin D, et al. **Gadolinium zeolite as an oral contrast agent for magnetic resonance imaging.** J Magn Reson Imaging., 5, 1995499-508.
 154. Zamzow M.J., Eichbaum B.R., Sandgren K.R., Shanks D.E., **Removal of Heavy Metals and Other Cations from Wastewater Using Zeolites** Separation Science and Technology, (1990), Volume 25, Issue 13-15
 155. Zarkovic N, Zarkovic K, Kralj M, Borovic S, Sabolovic S, Blazi MP, Cipak A, Pavelic K. **Anticancer and antioxidative effects of micronized zeolite clinoptilolite.** Anticancer Res. (2003) 2B : 1589-95.
 156. Zhao Xuan, Höll Wolfgang H., Yun Guichun. **Elimination of cadmium trace contaminations from drinking water** Water Research, (2002) 36 [4] : 851-858.
 157. Zhou CF, Zhu JH. **Adsorption of nitrosamines in acidic solution by zeolites.** Chemosphere. (2005) 58[1] : 109-14.

158. Zorpas AA, Constantinides T, Vlyssides AG, Haralambous I, Loizidou M. **Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost**. Bioresource Technology, (2000) 72 [2] : 113-119.
159. Αλεξάνδρου Δ.Π., 2000 **Δημιουργία Γενετικά Τροποποιημένων Φυτών Καπνού που Υποεκφράζουν και Υπερεκφράζουν τη Μεσοφυλλική Κατάλυση CAT1**. Μεταπτυχιακή διατριβή- Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Βιολογίας.
160. http://www.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy_page1
161. <http://ariixinternetteam.com/wp-content/uploads/2012/03/images.jpg>
162. <http://www.xanthitimes.gr/wp-content/uploads/2013/11/ceb6ceb5cf8ccebbceb9ceb8cebfcf82.jpg>
163. <http://people.physics.anu.edu.au/~sth110/wal12.gif>
164. <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/sbu.gif>
165. http://healandliveagain.com/images/zeolite_cage.gif
166. www.iza-online.org
167. <http://ellhnikos-zeolithos.blogspot.gr/>
168. <http://www.johnbetts-fineminerals.com/jhbnyc/mineralmuseum/picshow.php?id=57383>
169. http://www.cs.cmu.edu/~adg/images/minerals/tsilicates/clinop2_sm.jpg
170. http://www.bza.org/images/Na_lta.jpg
171. <http://eur-lex.europa.eu/>
172. <http://users.auth.gr/anestis> Φιλίππιδης Α. 2012. Φυσικοί Ζεόλιθοι. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σ.Θ.Ε., Τμήμα Γεωλογίας,
173. <http://www.google.com/patents/US20090226492>
174. <http://www.liquidzeolite.org/intro/gabriel-cousens2.html>
175. <http://www.cittanovaonline.it/frpoliti/struttu.htm>
176. <http://www.scribd.com/doc/84307463/%CE%96%CE%95%CE%9F%CE%9B%CE%99%CE%98%CE%9F%CE%99>
177. <http://www.zeolite-sale.com/zeolite-radiation-protection>