

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
& ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Αριθμ. Πρωτοκ. 247
Ημερομηνία 17-10-2008

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ
ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ : ΚΙΑΤΙΚΙΔΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

«Μελέτη των επιπέδων νιτρικών, νιτροδών ιόντων και βαρέων μετάλλων σε γεωργικά εδάφη της Θεσσαλίας. Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας αυτών σε επιλεγμένες περιοχές της μελέτης».

Η τριμελής επιτροπή αποτελείται από τους :

Α. Δημήρκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Δρ. Στ. Φλωράς, μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής, Διδάσκων με Π.Δ. 407/80

Δρ. Γκόλια Ε.Ε., μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής, Διδάσκουσα με Π.Δ. 407/80



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 6790/1
Ημερ. Εισ.: 05-01-2009
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ - ΦΠΑΠ
2008
ΚΙΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου Α Δημήρκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας για την πολύτιμη βοήθεια και αμέριστη συμπαράσταση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Η συμβολή της υπήρξε καθοριστική στη συγγραφή της και επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής.

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Σταμάτη Φλωρά, μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής, Διδάσκων με Π.Δ 407/80 για την πολύτιμη και ουσιαστική βοήθεια που μου παρείχε όλα αυτά χρόνια με τη διδασκαλία και εκπαίδευση στα Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών καθώς και για τις σημαντικές διορθώσεις και επισημάνσεις που ήταν απαραίτητες για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Επίσης, η παρούσα διατριβή θα ήταν ανέφικτη χωρίς την συνδρομή του Δρ. Σταμάτη Φλωρά κατά την διαδικασία της λήψης των εδαφικών δειγμάτων.

Επίσης θα ήθελα να απευθύνω τις ευχαριστίες μου στον διευθυντή της Marathon Data κ. Α. Κοντό για την ευγενική προσφορά του προγράμματος ArcGIS v. 9.1.

Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Ευαγγελία Γκόλια, μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής, Διδάσκουσα με Π.Δ. 407/80 που μου συμπαραστάθηκε και ήταν δίπλα μου σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου και με τις χρήσιμες συμβουλές, μου παρείχε πολύτιμη βοήθεια.

Και επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου και την Γκούμα Θεανώ για την ουσιαστική βοήθεια και συμπαράσταση που μου έδειξαν για να μπορέσω να φέρω εις πέρας την προπτυχιακή διατριβή μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε σύνολο 251 εδαφικών δειγμάτων που παρελήφθησαν από την περιοχή του Αλμυρού του Νομού Μαγνησίας έγινε προσδιορισμός της συγκέντρωσης νιτρικών και νιτρωδών ιόντων . Τα εδαφικά δείγματα αεροξηράνθηκαν λειοτριβήθηκαν και διήλθαν από κόσκινο διαμέτρου 2mm. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Cu και Zn έγινε με τη μέθοδο των Lindsay and Norwell (1978),

Στη συνέχεια τα στοιχεία των συγκεντρώσεων περάστηκαν σε βάση δεδομένων του προγράμματος ArcGIS v 9.1 και πραγματοποιήθηκε γεωστατιστική ανάλυση και ανάλυση των δεδομένων βάση μοντέλων του προγράμματος. Τα αποτελέσματα απεικονίστηκαν σε θεματικούς χάρτες όπου δείχνεται η χωρική παραλλακτικότητα των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων στην περιοχή του Αλμυρού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ανασκόπηση βιβλιογραφίας

➤ Αζωτο

✓ Χημικό στοιχείο

Ένα χημικό στοιχείο, συχνά αποκαλούμενο απλά στοιχείο, είναι μια χημική ουσία που δεν μπορεί να αλλάξει ή να διαιρεθεί σε άλλες απλούστερες χημικές ουσίες με οποιαδήποτε συνηθισμένη χημική τεχνική. Η μικρότερη μονάδα αυτού του είδους χημικών ουσιών είναι το άτομο. Ένα στοιχείο περιέχει τον ίδιο αριθμό πρωτονίων σε όλα τα άτομά του. Για τον συμβολισμό, του κάθε στοιχείου, χρησιμοποιούμε το αρχικό γράμμα της λατινικής του ονομασίας (με κεφαλαίο). Στις περιπτώσεις που το αρχικό γράμμα είναι ίδιο στα ονόματα δύο ή περισσότερων στοιχείων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και δεύτερο γράμμα του ονόματος του στοιχείου (με μικρό).

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		



Άζωτο



Γενικά

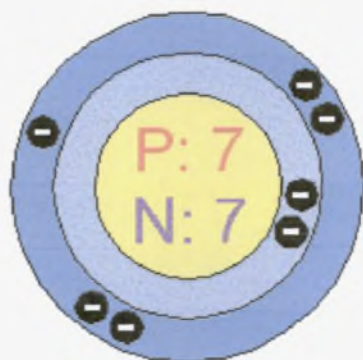
Όνομα	Άζωτο
Σύμβολο	N
<u>Ατομικός αριθμός</u>	7
Ομάδα	15
Περίοδος	2
Τομέας	p
<u>Ατομικό βάρος</u>	14,007 g/mol
Εμφάνιση	Άχρωμο αέριο
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	$1s^2 2s^2 2p^3$
Ηλεκτρόνια ανά ενεργ. στάθμη	2, 5

Ιδιότητες

<u>Σημείο τήξης</u>	-209,86°C (63,29 K)
<u>Σημείο βρασμού</u>	-195,79°C (77,36 K)
<u>Ειδικό βάρος</u>	0,9737 (0°C, 1 bar)
<u>Πυκνότητα</u>	1,2506 kg/m ³ (0°C, 1 bar)
<u>Κρίσιμο σημείο</u>	126,21 K, 33,9 bar
<u>Θερμότητα εξατμίσεως</u>	199,1 kJ/kg

Η κατάσταση αναφοράς είναι η πρότυπη κατάσταση εκτός αν σημειώνεται διαφορετικά

✓ **Ιδιότητες**



Number of Energy

Levels: 2

First Energy

Level: 2

Second Energy

Level: 5

Το άζωτο είναι αέριο, άχρωμο, άοσμο, άγευστο, ελαφρότερο του αέρα. Ο τριπλός δεσμός ανάμεσα στα δύο άτομα που αποτελούν το μόριο του αζώτου (N_2) θεωρείται από τους ισχυρότερους στη φύση, με αποτέλεσμα να είναι αδρανές αέριο, ιδιαίτερα σε συνηθισμένες θερμοκρασίες. Διαλύεται ελάχιστα στο νερό, δεν είναι δηλητηριώδες αέριο αλλά ασφυκτικό. Δεν καίγεται αλλά έχει παρατηρηθεί ότι ορισμένα στοιχεία μπορούν να “καούν” σε άζωτο, όπως το μαγνήσιο στους $300^\circ C$ και το λίθιο ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, παράγοντας κρυσταλλικά μεταλλικά νιτρίδια. Όταν θερμανθεί υπό πίεση με το υδρογόνο παρουσία καταλύτη, σχηματίζεται αμμωνία.

Το φυσικό άζωτο στη Γη αποτελείται από μείγμα δύο σταθερών ισοτόπων αυτού, το ^{14}N (99,63%) και το ^{15}N (0,37%). Από τα υπόλοιπα γνωστά ραδιενεργά ισότοπα, το ^{13}N έχει χρόνο ημιζωής περίπου δέκα λεπτά ενώ τα υπόλοιπα λίγα δευτερόλεπτα ή και λιγότερο.

Το μόριο του αζώτου δεν έχει διπολική ροπή και έτσι είναι διάφανο στην υπέρυθρη και ορατή ακτινοβολία. Αντίθετα σημαντική απορρόφηση υπεριώδους φωτός παρουσιάζεται περίπου σε μήκος κύματος 100 nm.

✓ Ασφάλεια - Υγεία

Το άζωτο δεν είναι δηλητηριώδες αέριο αλλά μπορεί να προκαλέσει ασφυξία.

Το εισπνεόμενο από τον άνθρωπο άζωτο κανονικά διαλύεται ελάχιστα στο αίμα. Κάτω όμως από αυξημένη πίεση, όπως σε μεγάλο βάθος στη θάλασσα, η διαλυτότητά του αυξάνεται. Έτσι, με την απότομη μείωση της πίεσης (πχ. την γρήγορη επάνοδο στην επιφάνεια ενός δύτη) και την συνακόλουθη μείωση της διαλυτότητας, δημιουργούνται φυσαλίδες αζώτου μέσα στο αίμα οι οποίες ευθύνονται για μία πολλές φορές θανατηφόρο ασθένεια, γνωστή ως η νόσος των δυτών.

Τέλος, επαφή του δέρματος με υγρό άζωτο είναι δυνατό να προκαλέσει σοβαρά κρυοπαγήματα μέσα σε ελάχιστα δευτερόλεπτα.

➤ Το άζωτο του εδάφους

✓ Ο κύκλος του αζώτου

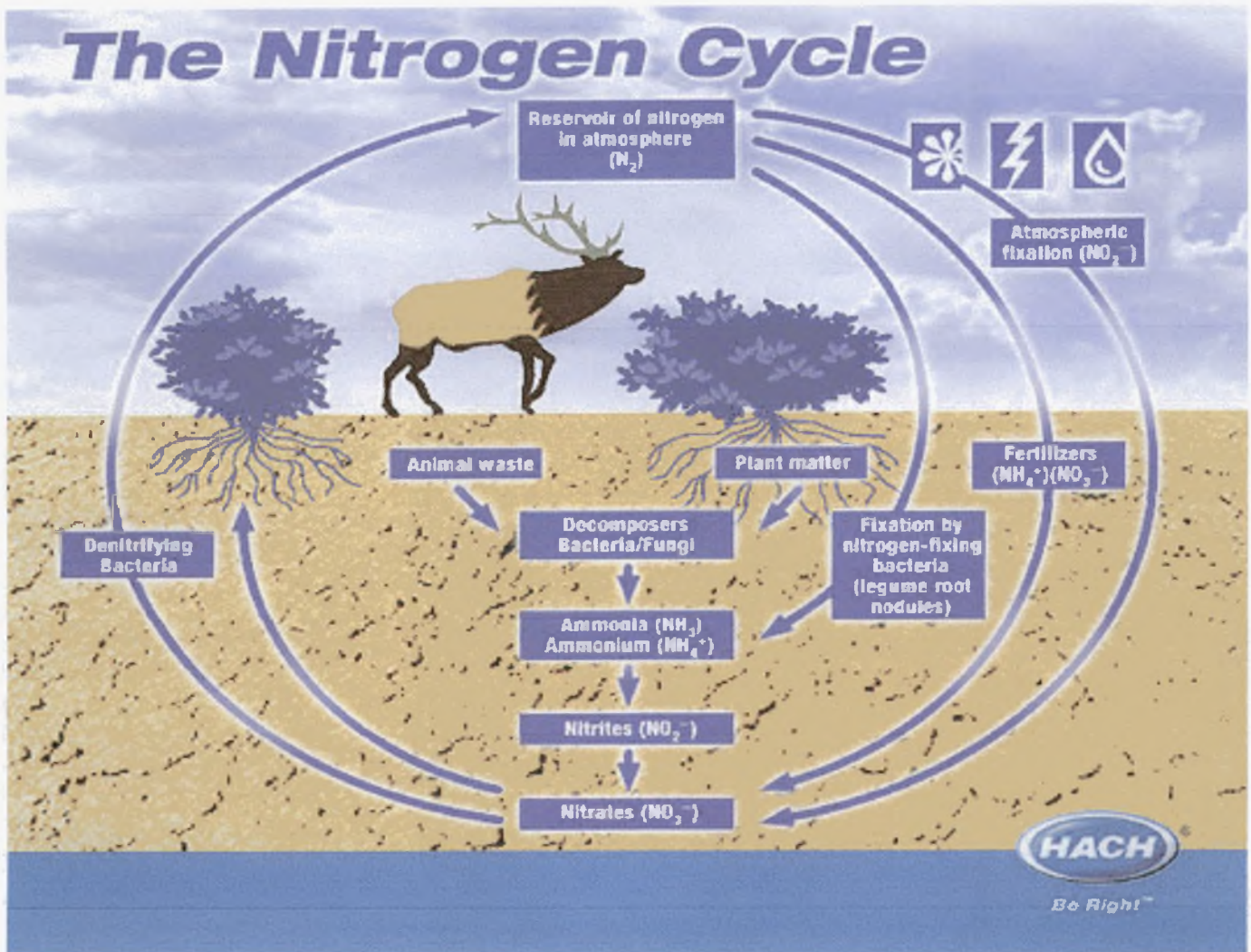
Πολλά συστατικά των ζωντανών κυττάρων περιέχουν άζωτο, όπως πρωτεΐνες, αμινοξέα, νουκλεϊκά οξέα, πουρίνες, πυριμιδίνες, πορφυρίνες, αλκαλοειδή και βιταμίνες. Τα άτομα του αζώτου, αυτών των ενώσεων προκύπτουν από τον κύκλο του αζώτου (εικόνα 4.1.) ο οποίος έχει ως βάση τα αποθέματα της ατμόσφαιρας. Το άζωτο αφαιρείται από την ατμόσφαιρα με τη διεργασία της αζωτοδέσμευσης και επιστρέφει στην ατμόσφαιρα με την απονιτροποίηση.

Εκτιμάται ότι 25×10^6 t αζώτου αφαιρούνται ετησίως από τα εδάφη των Η.Π.Α. με τα συγκομιζόμενα προϊόντα και με την έκλυση των εδαφών. Για τη λίπανση των καλλιεργειών 3×10^6 t αζώτου προστίθενται κάθε χρόνο με τη μορφή λιπασμάτων (κοπριά, ούρα, λιπάσματα). Επίσης μια ισοδύναμη ποσότητα αζώτου προστίθεται με τη βροχόπτωση με την ενυδάτωση των οξειδίων του αζώτου που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από τις ηλεκτρικές εκκενώσεις. Το πιο σημαντικό τμήμα (10×10^6 t N) επιστρέφει με τη βιολογική δέσμευση του αζώτου. Διάφορες ανόργανες και πάρα



πολλές οργανικές ενώσεις αζώτου μπορεί να θεωρηθούν ως συστατικά του κύκλου του αζώτου: π.χ. N_2 , NH_3 , NO_3^- , NO_2^- και NH_2OH . Το άτομο του αζώτου μπορεί να έχει διάφορους αριθμούς οξειδωσης όπως:

NO_3^-	NO_2^-	N_2O	N_2	NH_2OH	NH_3
+5	+3	+1	0	-1	-3



Έτσι το άζωτο στη φύση μπορεί να βρίσκεται είτε σε πολύ οξειδωμένη μορφή (NO_3^-) ή σε μορφή αζώτου στην κατάσταση της αναγωγής.

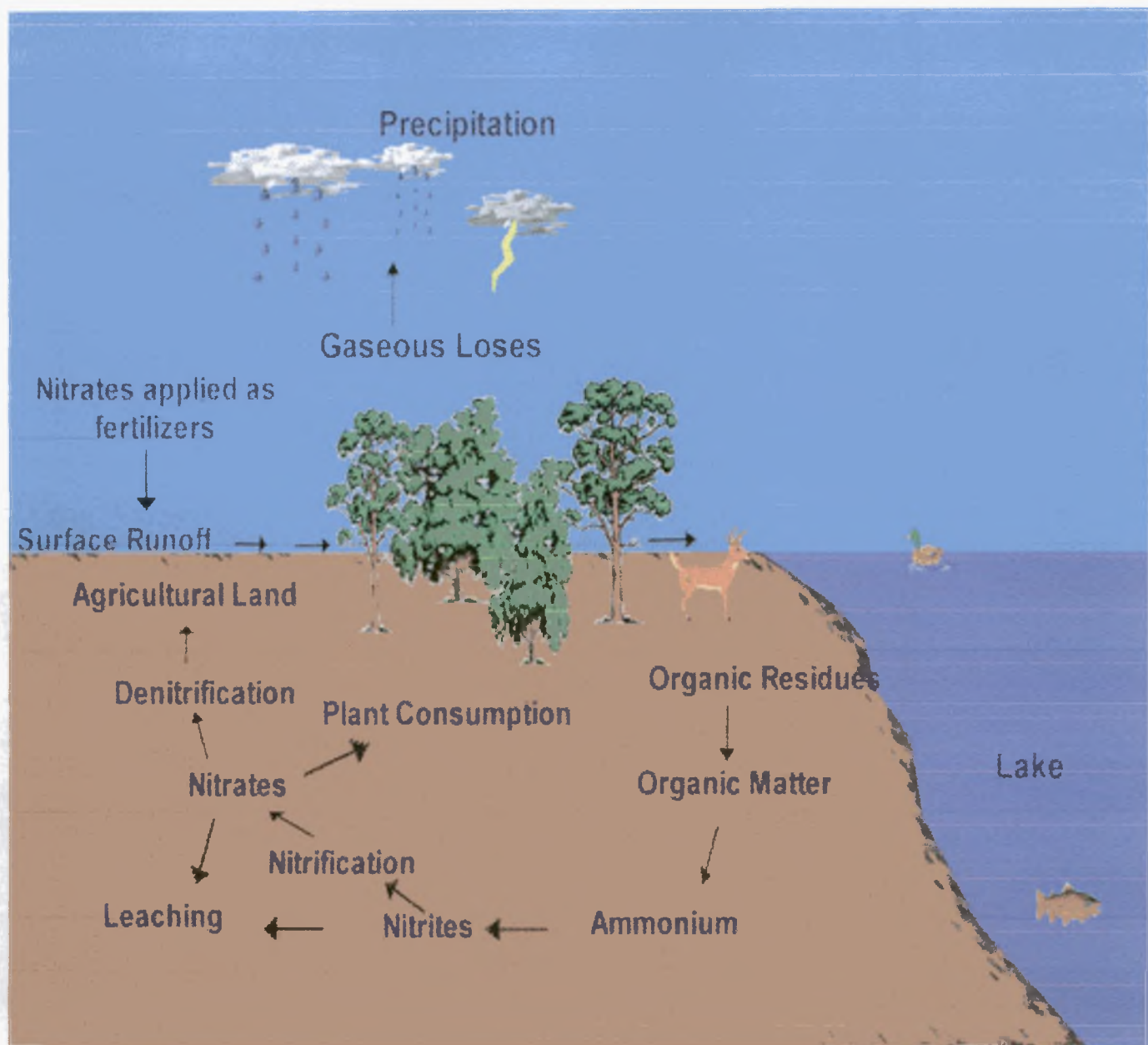
Η βιολογική δέσμευση αζώτου έχει μελετηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια και βρέθηκε ότι το ενζυμικό σύμπλοκο της νιτρογενάσης είναι άφθονο στη φύση. Το άζωτο είναι θεμελιώδες συστατικό των πρωτεϊνών και είναι για τα φυτά, όσο και για τον άνθρωπο ο πιο κοινός περιοριστικός παράγοντας της αύξησης. Το άζωτο αν και

αποτελεί το 79% του ατμοσφαιρικού αέρα είναι θρεπτικό στοιχείο που συνήθως βρίσκεται σε ανεπαρκείς ποσότητες για τις καλλιέργειες.

Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η μορφή του αζώτου στην ατμόσφαιρα είναι αδρανής και μη χρήσιμη για την πλειοψηφία των έμβιων όντων. Το άζωτο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί από οργανισμούς μόνο αφότου έχει δεσμευτεί ή ενωθεί με άλλα στοιχεία, όπως O_2 ή H_2 . Σήμερα η δέσμευση πραγματοποιείται στις βιομηχανίες με σύνθεση της αμμωνίας από υδρογόνο και ατμοσφαιρικό άζωτο.

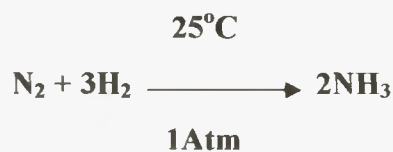
Στη φύση η αζωτοδέσμευση γίνεται από μερικά γένη βακτηρίων (συμπεριλαμβάνονται και τα κυανοπράσινα φύκη). Τα ανώτερα φυτά δεν έχουν την ικανότητα για αζωτοδέσμευση, αν και μερικά συμμετέχουν έμμεσα, με συμβίωση με τα βακτήρια. Η πιο γνωστή περίπτωση είναι αυτή των ψυχανθών με τα βακτήρια του γένους *Rhizobium*. Άλλα βακτήρια συμβιώνουν με άλλους ξενιστές και άλλα ζουν ελεύθερα στο έδαφος ή το ύδωρ. Μερικά είναι φωτοσυνθετικά, άλλα χρειάζονται οξυγόνο ενώ άλλα ζουν σε αναερόβιες συνθήκες. Όλοι οι παραπάνω οργανισμοί δίνουν ως αρχικό προϊόν αμμωνία και έχουν ως κοινό ένζυμο τη νιτρογενάση.

Η αζωτοδέσμευση μπορεί να είναι μη βιολογική με τη βοήθεια των ηλεκτρικών εκκενώσεων ή της μεθόδου Haber και βιολογική με τη βοήθεια μικροοργανισμών.

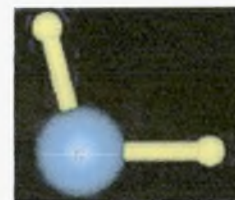


✓ **Βιολογική δέσμευση του αζώτου**

Σε αντίθεση με τη χημική δέσμευση του αζώτου η βιολογική δέσμευση, όπως αναφέρει και ο Μήτσιος Ι. λαμβάνει χώρα σε 25°C και 1 Atm πίεση, σύμφωνα με την αντίδραση:



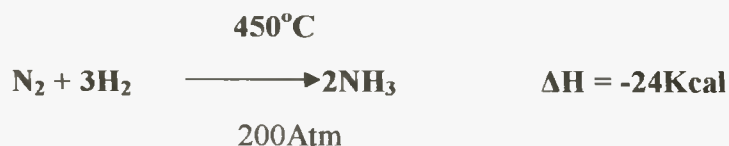
Η βιολογική δέσμευση του αζώτου πραγματοποιείται είτε με μη συμβιωτικούς μικροοργανισμούς που ζουν ελεύθερα ή με ορισμένα βακτήρια, που συμβιούν με τα ανώτερα φυτά. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει αερόβιους μικροοργανισμούς του εδάφους (π.χ. Azotobacter), αναερόβιους μικροοργανισμούς (π.χ. Clostridium sp), φωτοσυνθετικά βακτήρια (π.χ. Rhodospirillum rubrum) και φύκη (π.χ. Mycophyceae).



✓ Μη βιολογική δέσμευση του αζώτου

Ο όρος αζωτοδέσμευση ερμηνεύεται ως η μετατροπή του μοριακού αζώτου σε μια από τις προηγούμενες ανόργανες μορφές. Η μεγάλη σημασία αυτής της λειτουργίας είναι ο διαχωρισμός των δυο ατόμων του αζώτου που συνδέονται με τριπλό δεσμό ($N \equiv N$). Το άζωτο είναι πάρα πολύ σταθερό γραμμομόριο.

Η αζωτοδέσμευση είναι μια δυσχερής διεργασία, οι δε συνθήκες για τη δέσμευση του αζώτου παρουσιάζονται με τη διεργασία Haber. Η διεργασία αυτή αφορά την αντίδραση του N_2 και του H_2 σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση για σχηματισμό NH_3 . Στη συνέχεια η αμμωνία οξειδώνεται σε HNO_3 . Η αντίδραση Haber χρησιμοποιείται σήμερα για τη δέσμευση του αζώτου στις βιομηχανίες των αζωτούχων λιπασμάτων. Το ατμοσφαιρικό N_2 ενώνεται με H_2 σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση με παρουσία σιδήρου ως καταλύτη.



Ένας δεύτερος τρόπος με τον οποίο το ατμοσφαιρικό άζωτο μπορεί να δεσμευτεί είναι διαμέσου των ηλεκτρικών εκκενώσεων που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια καταιγίδων. Κατά τη διάρκεια των ηλεκτρικών εκκενώσεων σχηματίζονται οξείδια αζώτου που στη συνέχεια ενυδατώνονται με υδρατμούς και πέφτουν στο έδαφος ως νιτρώδη και νιτρικά ιόντα.



Αν και αυτές οι διεργασίες είναι σημαντικές, μεγάλες ποσότητες αζώτου δεσμεύονται από ζωντανούς οργανισμούς.

✓ Μη συμβιωτική αζωτοδέσμευση

Παράλληλα με τη συμβιωτική αζωτοδέσμευση ένας μεγάλος αριθμός οργανισμών που ζουν ελεύθερα δεσμεύει άζωτο. Πολλά κυανοβακτήρια δεσμεύουν ατμοσφαιρικό άζωτο, ζώντας ελεύθερα στην επιφάνεια υδάτων. Σε πολλές περιπτώσεις τα κυανοπράσινα φύκη είναι πρόβλημα γιατί το οργανικό άζωτο που απελευθερώνεται από τα νεκρά φύκη προάγει την αύξηση υδροχαρών φυτών (**ευτροφισμός**).

Τα φύκη όμως αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα ή ζωοτροφή. Επίσης πολλά ελευθέρως ζώντα βακτήρια έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν άζωτο. Εδώ υπάρχουν είδη του γένους **Clostridium** που είναι **αναερόβια**. Επίσης είδη του γένους **Klebsiella** αναπτύσσονται με ή χωρίς O_2 και απαντώνται ως ελευθέρως ζώντα ή ως συμβιωτικά. Τέλος υπάρχει το γένος **Azotobacter** που είναι **αερόβια βακτήρια**. Η συμβολή στην αζωτοδέσμευση των ελευθέρως διαβιούντων βακτηρίων σε παγκόσμια κλίμακα είναι μέτρια.

✓ Συμβιωτική αζωτοδέσμευση

Τα ψυχανθή μπορούν να εφοδιάσουν το έδαφος με άζωτο εξαιτίας της αζωτοδέσμευσης, με τη βοήθεια του γένους **Rhizobium** που σχηματίζει φυμάτια στις ρίζες. Σήμερα χρησιμοποιούνται εμπορικά σκευάσματα με μόλυσμα από **Rhizobium** για αύξηση της παραγωγικότητας.

Τα ψυχανθή συνήθως καλλιεργούνται σε αμειψισπορά με μη ψυχανθή. Με τον τρόπο αυτό αζωτούχες ενώσεις από το προηγούμενο έτος βοηθούν στη λίπανση της καλλιέργειας του επόμενου έτους.

Το **Rhizobium** εισέρχεται στις ρίζες των ψυχανθών διαμέσου των ριζικών τριχιδίων. Το κυτταρικό τοίχωμα των ριζικών τριχιδίων σχηματίζει μια κλωστή μόλυνσης που περιέχει πολλά κύτταρα **Rhizobium**. Αυτές οι κλωστές μόλυνσης αναπτύσσονται και εισέρχονται στα κύτταρα του φλοιώδους παρεγχύματος της ρίζας. Η κορυφή της κλωστής του μολύσματος θραύεται και απελευθερώνονται τα βακτήρια

στο φλοιώδες παρέγχυμα, όπου σχηματίζουν μια βολβοειδή προεξοχή αποκαλούμενη **φυμάτιο**.

Το **φυμάτιο** αποτελείται από μεγάλα φυτικά κύτταρα συμπιεσμένα με βακτήρια. Η αμμωνία που παράγεται από τα βακτήρια ενώνεται με ενώσεις του άνθρακα από τη φωτοσύνθεση και δίνει αμινοξέα που στη συνέχεια δίνουν πρωτεΐνη. Η εισαγωγή του *Rhizobium* μοιάζει με τη διεργασία μόλυνσης από ασθένειες. Το φυτό όμως διαθέτει τρόπους που του επιτρέπουν να αναγνωρίζει το **συμβιωτικό βακτήριο** από τα παθογόνα βακτήρια.

Κάθε ψυχανθές συνεργάζεται με ορισμένο είδος *Rhizobium*. Η εξειδίκευση αυτή βασίζεται σε ορισμένη πρωτεΐνη του ψυχανθούς που είναι συμβατή και ενώνεται με το κατάλληλο γένος *Rhizobium*.

Έτσι για το τριφύλλι βρέθηκε ότι η πρωτεΐνη *trifoliin* (εικόνα 4.2) ενώνεται με το *Rhizobium trifolii*, όχι όμως και με άλλα είδη *Rhizobium*. Η *trifoliin* πιθανώς ενεργεί ως σύνδεσμος μεταξύ βακτηρίων και φυτών. Τα συμβιωτικά βακτήρια περιλαμβάνουν βακτήρια (*Rhizobia*) που συμβιούν με φυτά της οικογένειας των ψυχανθών όπως: τριφύλλι, μηδική και σόγια.

Τα ψυχανθή δεν είναι τα μόνα ανώτερα φυτά που δεσμεύουν άζωτο συμβιωτικά. Υπάρχουν τουλάχιστον 190 είδη θάμνων και δέντρων που δεσμεύουν άζωτο και ανήκουν σε άλλες οικογένειες εκτός της οικογένειας των ψυχανθών. Πολλά από αυτά σχηματίζουν φυμάτια στις ρίζες όπως τα φυτά των οικογενειών *Myricaceae*, *Betulaceae*, *Elaeagnaceae*, *Rosaceae* και *Ulmaceae*.

Εκτός από την ύπαρξη φυματίων στις ρίζες είναι δυνατός ο σχηματισμός τους σε μερικά είδη φυτών με τη δράση βακτηρίων (Οικ. *Rubiaceae*, *Myrsinaceae*, *Dioscoreaceae*). Τα φυτά των οικογενειών αυτών εντοπίζονται σε τροπικές και υποτροπικές περιοχές με γεωγραφικό πλάτος 30° Β - 30° Ν και ιδιαίτερα στη ζώνη γύρω από τον ισημερινό. Μερικά από τα είδη αυτά είναι: *Pavetta*, *Psychotria*, *Ardisia* κ.α..

Τα βακτήρια που προκαλούν σχηματισμό φυματίων στα φύλλα είναι τα εξής: *Bacillus foliicola*, *Mycoplasma rubra*, *Phyllobacterium myricinacearum*, *Xanthomonas horticola*, *Mycobacterium rubiacearum*, *Klebsiella rubiacearum* και *Chromobacterium lindum*.

✓ Μη συμβιωτική αζωτοδέσμευση

Παράλληλα με τη συμβιωτική αζωτοδέσμευση ένας μεγάλος αριθμός οργανισμών που ζουν ελεύθερα δεσμεύει άζωτο. Πολλά κυανοβακτήρια δεσμεύουν ατμοσφαιρικό άζωτο, ζώντας ελεύθερα στην επιφάνεια υδάτων. Σε πολλές περιπτώσεις τα κυανοπράσινα φύκη είναι πρόβλημα γιατί το οργανικό άζωτο που απελευθερώνεται από τα νεκρά φύκη προάγει την αύξηση υδροχαρών φυτών (**ευτροφισμός**).

Τα φύκη όμως αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα ή ζωοτροφή. Επίσης πολλά ελευθέρως ζώντα βακτήρια έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν άζωτο. Εδώ υπάγονται είδη του γένους **Clostridium** που είναι **αναερόβια**. Επίσης είδη του γένους **Klebsiella** αναπτύσσονται με ή χωρίς O_2 και απαντώνται ως ελευθέρως ζώντα ή ως συμβιωτικά. Τέλος υπάρχει το γένος **Azotobacter** που είναι **αερόβια βακτήρια**. Η συμβολή στην αζωτοδέσμευση των ελευθέρως διαβιούντων βακτηρίων σε παγκόσμια κλίμακα είναι μέτρια.

➤ Βελτίωση της αποτελεσματικότητας της αζωτοδέσμευσης

Ένας τρόπος αύξησης της αζωτοδέσμευσης είναι με βελτίωση της αποτελεσματικότητας της συμβίωσης **Rhizobium**-ψυχανθούς. Αυτό μπορεί να γίνει με γενετική επιλογή φυτών και βακτηρίων και εξεύρεση του άριστου συνδυασμού, σε δεδομένο περιβάλλον.

Η χρήση της μικρομεθόδου αναγωγής του ακετυλενίου σε αιθυλένιο μπορεί να βοηθήσει στη γρήγορη επιλογή φυτών με υψηλή ικανότητα αζωτοδέσμευσης. Επίσης είναι δυνατή η εισαγωγή γονιδίων με μεγαλύτερη αζωτοδεσμευτική ικανότητα σε παραλλαγές μικροοργανισμών που ήδη αναπτύσσονται επιτυχώς στο χωράφι. Επίσης βρέθηκε ότι φυτά με μεγαλύτερη φωτοσυνθετική αποτελεσματικότητα δεσμεύουν περισσότερο άζωτο.

Η επιλογή φυτών που κατά την αζωτοδέσμευση δεν απελευθερώνουν H_2 μπορεί να αυξήσει την αποτελεσματικότητα. Επίσης η συμβίωση **Rhizobium**-ψυχανθές είναι υπεύθυνη για το 40% όλου του αζώτου που δεσμεύεται από τα καλλιεργούμενα φυτά. Υπάρχουν 10.000 είδη ψυχανθών, από τα οποία το 10% έχουν μελετηθεί για σχηματισμό φυματίων. Από αυτά, τα καλλιεργούμενα είδη είναι λιγότερα από 50. Ένας άλλος τρόπος αύξησης του εφοδιασμού με άζωτο είναι με επιλογή παραλλαγών του **Azotobacter** που συνεχίζουν να δεσμεύουν άζωτο και να εκκρίνουν NH_3 , ακόμη

και με την παρουσία αζωτούχων λιπασμάτων. Τέτοια βακτήρια μπορούν να καλλιεργηθούν σε λίμνες με φθινό οργανικό υπόστρωμα.

➤ Η δυναμική του αζώτου στο έδαφος

✓ **Ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου**

Η οργανική ουσία του εδάφους αποτελείται από:

- οργανικές ενώσεις που εύκολα διασπώνται
- το χούμο που είναι το τμήμα της οργανικής ουσίας που είναι ανθεκτικό σε περαιτέρω ταχεία αποσύνθεση.
- Αν η σχέση $C/N > 30$ στην οργανική ουσία, τότε παρατηρείται ακινητοποίηση του εδαφικού αζώτου.
- Αν $C/N = 20-30$, τότε το άζωτο ούτε ακινητοποιείται ούτε απελευθερώνεται.
- Αν $C/N < 20$, τότε το άζωτο απελευθερώνεται, με διάσπαση της οργανικής ουσίας.

Η ανοργανοποίηση των N-ούχων ενώσεων γίνεται σε τρία στάδια ήτοι:

- α) αμινοποίηση
- β) αμμωνιοποίηση
- γ) νιτροποίηση

α) **Αμινοποίηση:** Κατά την αμινοποίηση οι πρωτεΐνες υδρολύονται και απελευθερώνονται αμίνες και αμινοξέα:



Κατά την αμινοποίηση η υδρόλυση των πρωτεϊνών γίνεται με τη βοήθεια των ετερότροφων οργανισμών.

β) **Αμμωνιοποίηση:** Το δεύτερο στάδιο είναι η αμμωνιοποίηση, ήτοι ο σχηματισμός NH_3 από το αμινικό άζωτο, με ετερότροφους μικροοργανισμούς ως εξής:



Στη συνέχεια η αμμωνιακή μορφή του αζώτου νιτροποιείται, δηλαδή μετατρέπεται σε NO_3 και NO_2 , που απορροφούνται από τα φυτά ή δεσμεύονται από τα ορυκτά της αργίλου.

Η αμμωνιοποίηση προχωρεί με ταχείς ρυθμούς σε θερμοκρασία 50-70 °C.

Είναι γνωστό ότι το άζωτο συμμετέχει τόσο στο μεταβολισμό όσο και στην αύξηση των φυτών. Αν και τα φυτά μπορούν να προσλαμβάνουν άζωτο σε μορφή ουρίας και NO_2^- , οι κύριες πηγές αζώτου σε κανονικές συνθήκες είναι τα ιόντα NH_4^+ και NO_3^- .

γ) Νιτροποίηση: Παρά το γεγονός ότι το αμμωνιακό ιόν (NH_4^+) είναι η μορφή του αζώτου που προστίθεται στο έδαφος, ελάχιστη αμμωνιακή μορφή αζώτου βρίσκεται σ' αυτό. Η αμμωνιακή μορφή του αζώτου γρήγορα οξειδώνεται σε νιτρική μορφή.

Η μορφή αυτή αντιπροσωπεύει την κύρια πηγή αζώτου για τους μη αζωτοδεσμευτικούς οργανισμούς. Η οξείδωση της NH_3 γίνεται με δυο ομάδες βακτηρίων που καλούνται νιτροποιητικά. Η πρώτη ομάδα, η *Nitrosomonas* μετατρέπει την NH_3 σε NO_2^- με τη βοήθεια του O_2 .



$$\Delta G = -66,5 \text{Kcal}$$

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



$$\Delta G = -17,5 \text{Kcal}$$

Οι αντιδράσεις αυτές είναι εξώθερμες. Στην πρώτη αντίδραση το άζωτο οξειδώνεται από -3 σε +3 και στη δεύτερη αντίδραση οξειδώνεται από +3 σε +5. Οι μικροοργανισμοί αυτοί είναι αυτότροφοι ήτοι συνθέτουν όλες τις ενώσεις του

άνθρακα (πρωτεΐνες, λίπη, υδατάνθρακες) από CO_2 . Η μετατροπή του CO_2 σε υδατάνθρακες απαιτεί ενέργεια. Στη φωτοσύνθεση η ενέργεια εφοδιάζεται από το ηλιακό φως. Στην περίπτωση των *Nitrosomonas* και *Nitrobacter* η ενέργεια για την αναγωγή του CO_2 προκύπτει από την οξείδωση της NH_3 και NO_2^- . Επειδή οι μικροοργανισμοί αυτοί αποκτούν την ενέργειά τους με την οξείδωση απλών οργανικών ενώσεων, για το λόγο αυτό καλούνται χημειοαυτότροφοι οργανισμοί. Ελάχιστα είναι γνωστά για τα ενδιάμεσα προϊόντα της οξείδωσης της NH_3 σε NO_2^- με τη *Nitrosomonas*.

Η νιτροποίηση απαιτεί μοριακό O_2 (καλά αεριζόμενα εδάφη). Επίσης κατά τη νιτροποίηση απελευθερώνεται H^+ με αποτέλεσμα να οξινίζει το έδαφος (εφαρμογή αμμωνιακού αζώτου).

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη νιτροποίηση είναι οι εξής:

- ❖ Υγρασία εδάφους: Η νιτροποίηση μειώνεται σε συνθήκες υπερβολικής υγρασίας. Επίσης οι χαμηλές υγρασίες μειώνουν τη νιτροποίηση. Στο σημείο μάρανσης η νιτροποίηση καλύπτει 50% της πραγματικής τιμής σε χρονικό διάστημα 28 ημερών.
- ❖ Θερμοκρασία εδάφους: Σε θερμοκρασία περίπου $9-10^\circ\text{C}$ παρατηρείται πλήρης νιτροποίηση εντός 9 εβδομάδων. Η νιτροποίηση αναστέλλεται σε θερμοκρασία 45°C .
- ❖ pH: Νιτροποίηση παρατηρείται σε $\text{pH}=5,5-10$, με άριστο $\text{pH}=8,5$. Αναφέρθηκε όμως και νιτροποίηση σε $\text{pH}=4,5$ ή και ακόμα και σε $\text{pH}=3,8$.
- ❖ Υπαρξη NH_4 : στο έδαφος και νιτροποιητικών βακτηρίων.
- ❖ Επαρκής εφοδιασμός του εδάφους σε: Ca, P, Fe, Mn και Cu.

Στα περισσότερα γεωργικά εδάφη ο εφοδιασμός του ανόργανου αζώτου εξαρτάται από την ταχύτητα ανοργανοποίησης, εκτός από την περίπτωση όπου παρατηρείται συμβιωτική ή μη συμβιωτική αζωτοδέσμευση. Στα περισσότερα εδάφη το ανόργανο άζωτο σχηματίζεται συνεχώς από το οργανικό άζωτο με ανοργανοποίηση. Στη συνέχεια ποσότητα από το ανόργανο άζωτο δεσμεύεται και μετατρέπεται σε οργανικό από τους μικροοργανισμούς (immobilization).

Είναι φυσικό η ποσότητα του ανόργανου αζώτου που βρίσκεται στο έδαφος και είναι διαθέσιμη στα φυτά εξαρτάται τόσο από την ανοργανοποίηση, όσο και την

ακίνητοποίηση του αζώτου. Ανοργανοποίηση συμβαίνει μόνο όταν το βιολογικό περιβάλλον είναι ευνοϊκό.

Η νιτροποίηση αναστέλλεται σε θερμοκρασία 45°C ενώ η αμμωνιοποίηση έχει ταχύτερους ρυθμούς σε θερμοκρασία 50-70°C. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η νιτροποίηση καθυστερεί περισσότερο από ότι η αμμωνιοποίηση. Σε κορεσμένα εδάφη με νερό (αναερόβιες συνθήκες) η νιτροποίηση παρεμποδίζεται σημαντικά η αμμωνιοποίηση όμως επηρεάζεται λιγότερο. Η νιτροποίηση συμβαίνει μόνο όταν το pH κυμαίνεται από 5,5 μέχρι 10 με άριστο pH = 8,5 αντίθετα όμως η αμμωνιοποίηση είναι πολύ λιγότερο ευαίσθητη.

Στα περισσότερα καλλιεργούμενα εδάφη στην εύκρατη ζώνη δεν παρατηρείται αμμωνιοποίηση και νιτροποίηση κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών, ενώ και οι δύο διεργασίες προχωρούν πολύ γρήγορα το καλοκαίρι, με συνέπεια τα υψηλά επίπεδα NO_3^- . Η νιτροποίηση μπορεί να γίνεται για βραχεία περίοδο την άνοιξη και το φθινόπωρο. Στην εύκρατη ζώνη νιτροποίηση δε γίνεται σε πολύ όξινα εδάφη, ενώ σε τροπικά εδάφη η νιτροποίηση προχωρεί με ταχείς ρυθμούς καθόλο το έτος.

Σε πολλά εδάφη και κάτω από ορισμένη βλάστηση τα επίπεδα νιτρικών ιόντων (NO_3^-) είναι χαμηλά, διότι η νιτροποίηση αναστέλλεται. Επίσης έχει δειχθεί ότι οι ταννίνες σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε πολλά είδη φυτών, καθώς και τα φαινολικά οξέα και φαινολικά γλυκοσίδια, που παράγονται από φυτά, δρουν ανασταλτικά στη νιτροποίηση. Μετά από κόψιμο δάσους και καθαρισμό του εδάφους παρατηρήθηκε αύξηση της *Nitrosomonas* 18 φορές και του *Nitrobacter* 34 φορές.

➤ **Συμπεριφορά των αμμωνιακών ιόντων στο έδαφος -
δέσμευση των αμμωνιακών ιόντων από τη στερεή φάση του εδάφους.**

Σε μερικά εδάφη τα φυτά μπορεί να έχουν καλλίτερη ανάπτυξη και μεγαλύτερη πρόσληψη αζώτου από τα φυτά όταν χορηγείται άζωτο με τη μορφή NO_3^- και όχι NH_4^+ ιόντων. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι τα εδάφη αυτά δεσμεύουν τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+) και το κάλιο (K^+) και τα ιόντα αυτά είναι διαθέσιμα στα φυτά. Αυτή η δέσμευση του αμμωνίου συμβαίνει όταν τα κατιόντα Ca^{2+} , H^+ Mg^{2+} και Na^+ στο πλέγμα μερικών ορυκτών της αργίλου αντικαθίστανται με ιόντα NH_4^+ . Εδάφη που περιέχουν οργανική ουσία, βερμικουλίτη, ιλλίτη και μοντοριλλονίτη σε

υψηλά ποσοστά δεσμεύουν NH_4^+ ιόντα (ορυκτά 2:1). Τα δεσμευμένα NH_4^+ ιόντα μπορούν να απελευθερωθούν από κατιόντα που διογκώνουν το πλέγμα των ορυκτών (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H^+), όχι όμως και από αυτά που προκαλούν συστολή του ενδοστοιβαδικού χώρου, όπως **K,Rb**, και **Cs**.

Τα δεσμευμένα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+) δεν είναι αμέσως διαθέσιμα στα φυτά. Πρόσφατα δεσμευμένα NH_4^+ ιόντα δεν είναι διαθέσιμα στα φυτά και η ποσότητα του δεσμευμένου NH_4^+ δεν αποδεσμεύεται με μια μόνο συγκομιδή.

Η ποσότητα και ο χρόνος προσθήκης καλιούχων λιπασμάτων είναι οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τους ρυθμούς δέσμευσης των αμμωνιακών λιπασμάτων. Σύγχρονη χορήγηση καλίου και αζώτου με την αμμωνιακή μορφή αυξάνει τη δέσμευση των αμμωνιακών ιόντων. Το μέγιστο της δέσμευσης λαμβάνει χώρα όταν το κάλιο προστίθεται 7-10 μέρες μετά το αμμωνιακό λίπασμα και ελάχιστη δέσμευση παρατηρείται, όταν χορηγείται 7-10 μέρες νωρίτερα.

Η ανάπτυξη των φυτών δείχνει τάσεις που σχετίζονται με το ποσό της δέσμευσης των NH_4^+ ιόντων. Χορήγηση καλίου προ της χορήγησης NH_4^+ ιόντων αυξάνει την πρόσληψη του αζώτου και την απόδοση των καλλιεργειών. Έτσι η διαθεσιμότητα του αζώτου σχετίζεται αντίστροφα με τη δέσμευση των αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+), η οποία στη συνέχεια επηρεάζεται από την σειρά με την οποία προστίθενται τα καλιούχα και αμμωνιακά λιπάσματα στο έδαφος.

Η αλληλεπίδραση αυτή οφείλεται στο ότι τα NH_4^+ ιόντα και ιόντα K^+ μπορούν να δεσμεύονται με τον ίδιο μηχανισμό αν και τα αμμωνιακά ιόντα φαίνεται ότι δεσμεύονται κατά προτίμηση. Έτσι η δέσμευση των αμμωνιακών ιόντων είναι ελάχιστη, όταν τα αμμωνιακά προστίθενται μετά το κάλιο, διότι το κάλιο καταλαμβάνει το πλείστο του ενδοστοιβαδικού χώρου, όπου γίνεται δέσμευση.

Στο έδαφος επίσης μπορεί να γίνει βιολογική δέσμευση του αμμωνίου από μικροοργανισμούς που ακινητοποιούν το χορηγούμενο άζωτο. Οι μικροοργανισμοί προτιμούν NH_4^+ αντί NO_3^- , όταν υπάρχει δυνατότητα επιλογής.

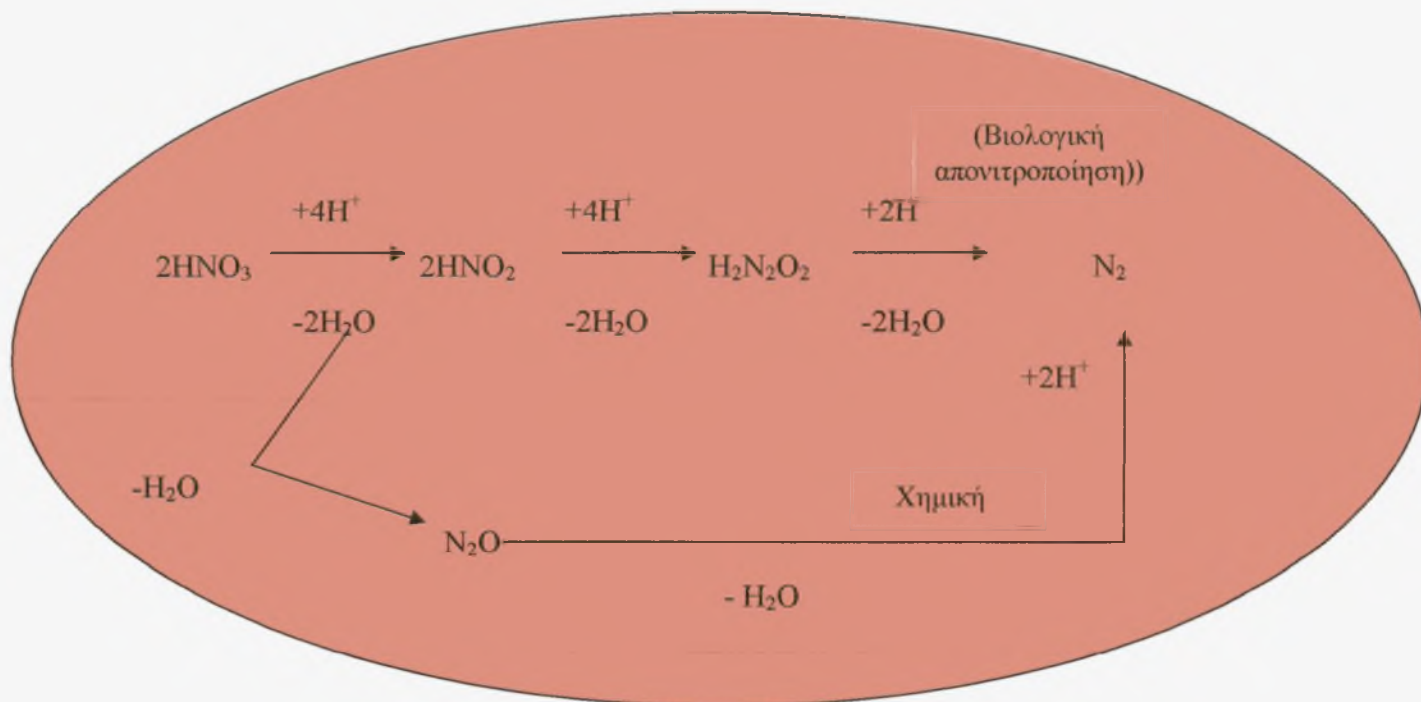
➤ Απώλειες αζώτου

Το άζωτο στα εδάφη χάνεται με πολλούς τρόπους, όπως επιστροφή στην ατμόσφαιρα ως αέριο (N_2 , N_2O , NH_3) καθώς και με έκπλυσή του και μεταφορά του στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής.

- ✓ Η **απονιτροποίηση**, η βιοχημική αναγωγή των νιτρικών κάτω από αναερόβιες συνθήκες, συμβάλλει στην απώλεια N_2 στην ατμόσφαιρα.

Οι απώλειες αζώτου με απονιτροποίηση παρατηρούνται με την παρουσία μικροοργανισμών *Pseudomonas*, *Achromobacter* και *Micrococcus* σε $pH = 4,9-5,6$ (απώλεια ως N_2O) ή $pH = 7,3-7,9$ (N_2). Το άζωτο επίσης μπορεί να εξαερωθεί με τη μορφή αμμωνίας.

Η απονιτροποίηση παρίσταται με την παρακάτω εξίσωση:



Σε αναγωγικές συνθήκες τα NO_3^- ιόντα υφίστανται απονιτροποίηση ήτοι βιολογική απονιτροποίηση σε υψηλό pH και χημική απονιτροποίηση σε χαμηλό pH . Οι απώλειες του αζώτου με απονιτροποίηση, είναι μεγαλύτερες με την παρουσία φυτών.

Τα απονιτροποιητικά βακτήρια είναι 90 φορές περισσότερα στη ριζόσφαιρα των φυτών, από ότι στο περιβάλλον έδαφος. Ως συνέπεια της αύξησης του ριζικού συστήματος των φυτών είναι ο περιορισμένος αριθμός των μεγάλων πόρων στο έδαφος. Επιπλέον τα φυτά παρέχουν ενέργεια στα απονιτροποιητικά βακτήρια με τη μορφή εκκρίσεων του ριζικού συστήματος.

- ✓ Απώλειες με τη μορφή αμμωνίας (NH₃).

Παρατηρείται σε αλκαλικά εδάφη σύμφωνα με τη σχέση:



Επίσης απώλεια NH₃ παρατηρείται ανεξάρτητα από την τιμή του pH του εδάφους, μετά από επιφανειακή χορήγηση ουρίας.

- ✓ Απώλειες με τη μορφή νιτρικού οξέος (HNO₃).

Παρατηρείται σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα αργιλίου και υδρογόνου (όξινα εδάφη).

- ✓ Πυρκαγιές

Οι πυρκαγιές επηρεάζουν τον κύκλο του αζώτου άμεσα, γιατί μεγάλες ποσότητες αζώτου χάνονται με την καύση της οργανικής ουσίας και έμμεσα εξαιτίας των φυσικοχημικών μεταβολών που υφίσταται το έδαφος από τις πυρκαγιές. Με την καύση της οργανικής ουσίας παράγονται μικρές ποσότητες NH₃ και μεγάλες ποσότητες αερίου N₂ ή οξειδίων του αζώτου, που επιστρέφουν στην ατμόσφαιρα. Σε παγκόσμια κλίμακα η απώλεια N από τις πυρκαγιές ανέρχεται σε 20-100 x 10⁶ t ετησίως. Το N₂O αντιπροσωπεύει 13 εκατομμύρια τόννους. Μετά από πυρκαγιές επηρεάζεται και η ταχύτητα νιτροποίησης.

✓ Έκπλυση νιτρικών στα εδάφη

Τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) εύκολα εκπλύνονται, διότι τα πλείστα εδάφη της εύκρατης ζώνης έχουν αρνητικό φορτίο στα κolloειδή τους και δε συγκρατούν τα NO_3^- ιόντα. Τα NO_3^- ιόντα μπορεί να μεταφερθούν στα κατώτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής με το ύδωρ στράγγισης.

Σε τροπικά εδάφη τα NO_3^- ιόντα προσροφούνται από τη στερεά φάση του εδάφους η δε προσρόφηση εξαρτάται από το pH και από τη συγκέντρωση των NO_3^- ιόντων. Τα εδάφη αυτά περιέχουν άμορφα ανόργανα υλικά και κυρίως οξείδια Al και Si.

✓ Αναστολείς Νιτροποίησης

Σε πολλά εδάφη δε δεσμεύονται μεγάλες ποσότητες NH_4^+ ιόντων. Εξάλλου τα NO_3^- ιόντα είναι διαλυτά στο νερό. Τα NO_3^- ιόντα γρήγορα απονιτροποιούνται κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Έτσι σε βαριά εδάφη σημαντικές ποσότητες αερίου N_2 μπορεί να παράγονται. Σε πειράματα έχουν μελετηθεί αναστολείς νιτροποίησης για την αύξηση της αποτελεσματικής δράσης του αζώτου σε διάφορες καλλιέργειες, σε συνθήκες όπου οι απώλειες με απονιτροποίηση ή έκπλυση είναι υψηλές. Η χρήση της νιτραπυρίνης (2-chloro-6(trichloromethyl)-pyridine μαζί με θεική αμμωνία αύξησε το ποσό του ανταλλάξιμου αμμωνίου σε καλλιεργούμενα εδάφη μετά από 60 ημέρες.

Η νιτροποίηση αύξησε το ολικό ποσό του ανόργανου αζώτου και μείωσε τις καθαρές απώλειες του ανόργανου αζώτου σε 60 ημέρες. Οι αναστολείς της νιτροποίησης επίσης έχουν εφαρμογές για μελέτη της θρέψης των φυτών με NH_4^+ ιόντα, εξαιτίας της ταχείας μετατροπής των NH_4^+ ιόντων στο έδαφος σε NO_3^- ιόντα.

Η χρήση των αναστολέων νιτροποίησης μπορεί να έχει μεγαλύτερη σημασία για μείωση της πρόσληψης NO_3^- ιόντων από τα φυτά όταν η συγκέντρωση αυτών στα φυτά είναι υψηλή. Οι αναστολείς νιτροποίησης χρησιμοποιήθηκαν με μεγάλη επιτυχία στη μείωση της συγκέντρωσης των NO_3^- ιόντων στο σπανάκι.

Εισροές και εκροές αζώτου στο έδαφος –

Οι δυσμενείς επιπτώσεις του αζώτου στο περιβάλλον

Αναφέρεται ότι η βιολογική δέσμευση του αζώτου προσθέτει στο έδαφος ποσότητες αζώτου που ανέρχονται σε $90-140 \times 10^6$ t αζώτου το χρόνο, ενώ παράλληλα οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες προσθέτουν στο έδαφος και την ατμόσφαιρα 140×10^6 t αζώτου κάθε χρόνο (IFA, 1998). Στις δραστηριότητες αυτές εκτός από την καύση των γαιανθράκων, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας συμπεριλαμβάνεται και η γεωργία με την παραγωγή ζωικής κόπρου των κτηνοτροφικών αποβλήτων και τη χρησιμοποίηση αυτής και τέλος με την παραγωγή και χρησιμοποίηση των ανόργανων αζωτούχων λιπασμάτων.

Τα γεωργικά εδάφη του Ηνωμένου Βασιλείου το 1978 δέχτηκαν συνολικές ποσότητες $2,66 \times 10^6$ t αζώτου, ενώ η γεωργική παραγωγή και οι απώλειες έκπλυσης νιτρικού αζώτου ως και εξαέρωσης της αμμωνίας συνολικά απομάκρυναν περίπου $2,24 \times 10^6$ t.

Η διαφορά αυτή ανερχόμενη σε 380.000 t αζώτου ενσωματώθηκε στην οργανική ουσία των εδαφών, είτε απονιτροποιήθηκε με αποτέλεσμα την επιβάρυνση της ατμόσφαιρας (Royal Society, 1993).

Οι απώλειες αζώτου με απονιτροποίηση παρατηρούνται με την παρουσία μικροοργανισμών *Pseudomonas*, *Achromobacter* και *Micrococcus* σε pH= 4,9-5,6 (απώλεια ως N_2O) ή pH= 7,3-7,9 (N_2). Το άζωτο επίσης μπορεί να εξαερωθεί με τη μορφή αμμωνίας. Το άνοιγμα αυτό του ισοζυγίου του αζώτου είναι πιθανόν να διευρύνθηκε ακόμα περισσότερο στη δεκαετία του 1980, εξαιτίας της περαιτέρω εντατικοποίησης των λιπάνσεων.

Το άνοιγμα αυτό του ισοζυγίου του αζώτου είναι πιθανόν να διευρύνθηκε ακόμα περισσότερο στη δεκαετία του 1980, εξαιτίας της περαιτέρω εντατικοποίησης των λιπάνσεων.

Η προσθήκη 200 kg N ha^{-1} σε καλλιέργεια σιταριού συνεπάγεται απώλειες εξαιτίας της έκπλυσης $20-30 \text{ kg N ha}^{-1}$ ως και απώλειες εξαέρωσης αζώτου 30 kg N ha^{-1} (Juergens και Gschwind, 1989). Στον πίνακα 4.4 παρουσιάζεται το μέσο ετήσιο ισοζύγιο εδαφικού αζώτου σε καλλιέργεια καλαμποκιού κατά την περίοδο 1989-1993 (Μήτσιος και συνεργάτες, 1996).

Το παραπάνω ισοζύγιο εδαφικού αζώτου διατυπώθηκε με βάση της επεμβάσεις σε άζωτο στο καλαμπόκι, τη νιτροποίηση του οργανικού αζώτου (εισροές) και τις εκροές

όπως π.χ. απομάκρυνση αζώτου από τους καρπούς, έκπλυση αζώτου, εξαέρωση και απονιτροποίηση.

➤ Ποιότητα ύδατος – νιτρορύπανση υδατικών οικοσυστημάτων

Μεγάλες συγκεντρώσεις NO_3^- στο πόσιμο ύδωρ και στα υδατικά συστήματα, αποτελούν ρύπο, στο πόσιμο δε ύδωρ εγκυμονεί κινδύνους στον άνθρωπο και τη δημόσια υγεία.

Ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας (WHO) στα μέσα της 10ετίας 1980 συνέστησε την καθιέρωση ανωτάτου ορίου συγκέντρωσης νιτρικών τα $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ πόσιμου ύδατος. Η εντατικοποίηση της γεωργικής και κτηνοτροφικής παραγωγής συνέβαλε σημαντικά στη νιτρορύπανση των υδάτων. Με την οδηγία 80/778/ΕΟΚ η Ευρωπαϊκή Ένωση υποχρέωσε όλα τα κράτη μέλη της να ακολουθήσουν τα ποιοτικά κριτήρια του πόσιμου νερού και υιοθέτησε το όριο των νιτρικών $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$.

Η Ε.Ε. το Δεκέμβριο 1991 θέσπισε την **Οδηγία Νιτρικών (Nitrates Directive) 91/696/EEC** η οποία αναφέρεται στην προστασία των υδάτων "από διάχυτες πηγές γεωργικής προέλευσης" με ανώτατο όριο νιτρικών τα $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$. Με την οδηγία αυτή αναγνωρίζεται η αναγκαιότητα χρησιμοποίησης αζωτούχων λιπασμάτων και ζωικής κόπρου στη γεωργία, επισημαίνει όμως τους οικολογικούς κινδύνους τους οποίους προκαλεί η υπερβολική χρήση των υλικών αυτών. Μεταξύ των άλλων η οδηγία επισημαίνει ότι τα Κράτη-Μέλη οφείλουν να καθιερώσουν έναν Κώδικα "μέτρων ορθής Γεωργικής Πρακτικής" και να προβούν σε οριοθέτηση των ευπρόσβλητων με νιτροποίηση περιοχών εντός των οποίων θα ληφθούν ειδικά μέτρα προστασίας.

Η Ελλάδα με βάση την έκθεση που υπέβαλλε στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή το Νοέμβριο 1996 ανέφερε ότι έχει προσδιορίσει τις εξής τέσσερις (4) "δυνάμεις" ευπρόσβλητες ζώνες (Δυτική και Ανατολική Θεσσαλία, λεκάνη του Πηνειού ποταμού στην Ηλεία, αργολικό πεδίο και πεδιάδα της Κωπαΐδας). Σε έκθεσή της το 1998 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή προς το Συμβούλιο και το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο αναφέρει ότι στις χώρες της Κεντροδυτικής Ευρώπης το πρόβλημα έχει λάβει πολύ μεγάλες διαστάσεις.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση με την "Agenda 2000" θέτει ως βασική προϋπόθεση αγροτικής ανάπτυξης η προτεραιότητα στην προστασία του περιβάλλοντος.

✓ Νιτρορύπανση και Ευτροφισμός

Ο όρος **ευτροφισμός** αναφέρεται στην υπέρμετρη αύξηση της πρωτογενούς παραγωγικότητας, στην υπέρμετρη δηλαδή αύξηση της φυτικής βιομάζας (φυτοπλαγκτόν, υδρόβια, υδροχαρής βλάστηση) μιας "κλειστής" υδάτινης μάζας (εικ. 29). Ο ευτροφισμός των λιμνών οφείλεται στη διοχέτευση, στην υδάτινη μάζα, μεγάλης ποσότητας θρεπτικών αλάτων, κυρίως αζώτου και φωσφόρου και μπορεί να οφείλεται σε φυσικούς παράγοντες (γεωγραφικά, γεωμορφολογικά, κλιματολογικά, μορφομετρικά, υδροδυναμικά, και άλλα χαρακτηριστικά της λίμνης) ή σε ανθρωπογενείς επιδράσεις (αστικά λύματα, κτηνοτροφικά και βιομηχανικά απόβλητα, αποπλύσεις γεωγραφικών εδαφών). Τα αποτελέσματα του ευτροφισμού είναι δυσμενή για τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού.

Ο ευτροφισμός επιφέρει σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στο επιφανειακό στρώμα του νερού κατά τη διάρκεια της ημέρας, λόγω της έντονης φωτοσύνθεσης, ενώ παράλληλα προκαλεί μείωση του διαλυμένου στο νερό οξυγόνου στα βαθύτερα υδάτινα στρώματα, λόγω αυξημένων αναπνευστικών αναγκών των βακτηρίων που αποικοδομούν τις οργανικές ουσίες και μπορεί να διαμορφώσει ανοξικές συνθήκες

Σε εύτροφες λίμνες και κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου (περίοδοι ανάμιξης των νερών) εμφανίζεται το φαινόμενο της "**άνθισης του νερού**". **Εικόνα.** Σε εύτροφες λίμνες και κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου (περίοδοι ανάμιξης των νερών) εμφανίζεται το φαινόμενο της "άνθισης του νερού".



Η συσσώρευση θρεπτικών αλάτων κατά τη διάρκεια του χειμώνα (εποχή κατά την οποία η αύξηση του φυτοπλαγκτού παρεμποδίζεται λόγω χαμηλών θερμοκρασιών) προκαλεί την ταχεία ανάπτυξη των φωτοσυνθετικών οργανισμών κατά τη διάρκεια της άνοιξης (εποχή κατά την οποία η θερμοκρασία είναι ευνοϊκή για την αύξησή τους).

Η εξάντληση των θρεπτικών ουσιών στο epilimnio, που παρουσιάζεται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες λόγω της θερμικής στρωμάτωσης που έχει ως αποτέλεσμα την

παρεμπόδιση της ανάμιξης των νερών, περιορίζει το μέγεθος των φυτοπλαγκτονικών πληθυσμών, γιατί τα θρεπτικά άλατα συσσωρεύονται στα κατώτερα στρώματα.

Η φθινοπωρινή ψύξη των νερών προκαλεί ομοιοθερμία και ανάμιξη του νερού, με αποτέλεσμα να επανέρχονται τα θρεπτικά άλατα στα επιφανειακά στρώματα, γεγονός που συντελεί στην ταχεία αύξηση του φυτοπλαγκτού (φθινοπωρινή άνθιση του νερού).

Η αναλογία αζώτου - φωσφόρου παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση των τροφικών συνθηκών μιας λίμνης. Στους φυτοπλαγκτονικούς και στους υδρόβιους φυτικούς οργανισμούς γενικότερα η σχέση φωσφόρου / αζώτου είναι 1 άτομο φωσφόρου προς 16 άτομα αζώτου. Αν ο λόγος N/P στο νερό είναι μεγαλύτερος από 16, τότε ο φώσφορος είναι ανεπαρκής για την ανάπτυξη των φωτοσυνθετικών οργανισμών, η έλλειψη δηλαδή του φωσφόρου λειτουργεί ως περιοριστικός παράγοντας για την αύξηση των πληθυσμών τους.

➤ **Νιτρικά – νιτρώδη**

Η παρουσία αμμωνίας και νιτρικών στα ύδατα αποτελεί ένδειξη ρύπανσης των υδάτων από γεωργικές και βιομηχανικές δραστηριότητες. Πιο συγκεκριμένα, η ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνίας υποδηλώνει πρόσφατη ρύπανση ενώ οι υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών που αποτελούν και το τελικό προϊόν της οξείδωσης της αμμωνίας και γενικά των αζωτούχων ενώσεων, υποδηλώνει ρύπανση μεγαλύτερης διάρκειας.

Η αμμωνία με τη μορφή NH_4^+ , NH_4OH και NH_3 , βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε όλα τα επιφανειακά ύδατα και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα

✓ **Έκπλυση νιτρικών – Τύπος καλλιέργειας**

Ο ρυθμός πρόσληψης του αζώτου δεν είναι σταθερός κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου, αλλά εξαρτάται γενικώς από τους εποχιακούς ρυθμούς ανάπτυξης των φυτών. Οι καλλιέργειες που δεν καλύπτουν πλήρως και μόνιμα το έδαφος αφήνουν μεγάλα περιθώρια για έκπλυση των νιτρικών ιόντων. Οι εύρωστες όμως καλλιέργειες προσφέρουν πλήρη και μακροχρόνια κάλυψη. Τα λειβαδικά - κτηνοτροφικά φυτά είναι τα πλέον αποτελεσματικά φυτά για αποτελεσματική

διαχείριση του εδάφους κατά της έκπλυσης των νιτρικών ιόντων, περιορίζουν δε τις σχετικές απώλειες μόνο σε 6-12 kg N ha⁻¹ έτος⁻¹. Όταν όμως τα παρθένα λειμώνια εδάφη καλλιεργούνται με αροτριάιες καλλιέργειες τότε παρατηρείται έντονη νιτροποίηση και μεγάλες απώλειες νιτρικού αζώτου.

Όταν γίνει η συγκομιδή των ετήσιων καλλιιεργειών τότε εξαιτίας της διακοπής της πρόσληψης του αζώτου από τα φυτά ο ρυθμός έκπλυσης των νιτρικών αυξάνει. Για τον περιορισμό της έκπλυσης των νιτρικών προτείνονται τα εξής μέτρα:

- Βελτιωμένοι τύποι αμειψισποράς
- Αποφυγή φθινοπωρινών οργωμάτων
- Πρώιμη εαρινή σπορά και
- Η εφαρμογή των αζωτούχων λιπασμάτων να γίνεται με πολλές δόσεις.

Για τη μείωση της έκπλυσης των νιτρικών μπορεί να εφαρμοστεί το σύστημα της ενδιάμεσης καλλιέργειας ανάσχεσης (**catch crop**) κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Η καλλιέργεια αυτή προσλαμβάνει την ποσότητα του νιτρικού αζώτου του εδάφους, ή απελευθερώνεται το άζωτο αυτό στο έδαφος μετά τη συγκομιδή της κύριας καλλιέργειας. Η ενδιάμεση καλλιέργεια μπορεί να περιορίσει την έκπλυση του αζώτου κατά 40-50%.

Τα κηπευτικά αντίθετα με τις αροτριάιες καλλιέργειες ευνοούν την έκπλυση των νιτρικών. Τα κηπευτικά δεν καλύπτουν το έδαφος για μεγάλο χρονικό διάστημα, δέχονται συχνές και πολλές καλλιεργητικές εργασίες με αποτέλεσμα να αυξάνουν την ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου και αφήνουν στο έδαφος μεγάλες ποσότητες φυτικών υπολειμμάτων πλούσιων σε οργανικό άζωτο, τα οποία κατά την αποσύνθεσή της εκλύουν μεγάλες ποσότητες οργανικού αζώτου. Τέλος, οι κηπευτικές καλλιέργειες δέχονται εντατικές λιπάνσεις που πολλές φορές υπερβαίνουν τις θρεπτικές ανάγκες τους.

✓ Έκπλυση νιτρικών – Επίδραση του τύπου εδάφους.

Είναι γνωστό ότι στους εδαφικούς πόρους όταν το έδαφος είναι υγρό υπάρχει το ύδωρ στο οποίο βρίσκονται με διαλυτή μορφή τα θρεπτικά στοιχεία του εδάφους. Τα αμμώδη εδάφη συγκρατούν μικρότερο ποσοστό υγρασίας από τα αργιλώδη. Για το λόγο αυτό τα αμμώδη εδάφη διευκολύνουν την έκπλυση των νιτρικών.

Στα οργανικά εδάφη, η ποσότητα σε οργανικό άζωτο μπορεί να ανέλθει σε 1500 kg στρ⁻¹. Το οργανικό άζωτο ανοργανοποιείται και χάνονται με έκπλυση πολύ μεγαλύτερες ποσότητες νιτρικών σε σύγκριση με τα συνήθη μη οργανικά εδάφη.

➤ **Κανόνες ορθής Γεωργικής Πρακτικής**

Για την αντιμετώπιση της νιτρορύπανσης των υδάτινων πόρων η Ευρωπαϊκή Ένωση υιοθέτησε την οδηγία 91/676 (ΕΟΚ) περί προστασίας των υδάτων από ρύπανση που προκαλείται από νιτρικά γεωργικής προέλευσης.

Η οδηγία αυτή προβλέπει την εφαρμογή ενός **Κώδικα Ορθής Γεωργικής Πρακτικής (Code of Good Agricultural Practice)**.

Ο Κώδικας αυτός περιλαμβάνει κανόνες στα εξής σημεία:

- Εποχές κατά τις οποίες πρέπει να αποφεύγεται η προσθήκη λιπασμάτων στους αγρούς.
- Προϋποθέσεις προσθήκης λιπασμάτων σε αγρούς κορεσμένους με ύδωρ, ή παγωμένους ή καλυμμένους με χιόνι.
- Προϋποθέσεις για την εφαρμογή λιπασμάτων σε αγρούς που γειτνιάζουν με υδάτινους αποδέκτες, όπως ποτάμια και λίμνες.
- Μεθοδολογία εφαρμογής στον αγρό, τόσο των ανόργανων λιπασμάτων όσο και της ζωικής κόπρου και να λαμβάνεται μέριμνα για τον κανονικό ρυθμό και ομοιομορφία διασποράς, με σκοπό τον περιορισμό της έκπλυσης νιτρικών σε αποδεκτά επίπεδα.
- Τα ζωικά απόβλητα να τοποθετούνται σε στεγανές δεξαμενές, ώστε να αποφεύγεται η διαρροή τους στον υπεδάφιο υδροφόρο ορίζοντα.

Συμπληρωματικά να λαμβάνονται υπόψη και κανόνες επί των εξής θεμάτων:

- ✓ Συστήματα ορθής καλλιεργητικής διαχείρισης, σχετικά με τον τύπο αμειψισποράς και την κατανομή των ποσοστών μονίμων φυτειών και ετήσιων καλλιεργειών.

- ✓ Πρόβλεψη για ενδιάμεσες καλλιέργειες (**intercropping**), ώστε στη διάρκεια της βροχερής περιόδου το έδαφος να μην παραμένει γυμνό, αλλά να διατηρείται μια φυτοκάλυψη για να απορροφάται το διαθέσιμο νιτρικό άζωτο.

➤ **Σχέδια λιπαντικής διαχείρισης χωριστά για κάθε γεωργική εκμετάλλευση**

Στις αρδευόμενες καλλιέργειες να λαμβάνονται μέτρα για την πρόληψη της επιφανειακής απορροής και για την αποφυγή καθοδικής μετακίνησης του αρδευτικού μετώπου κάτωθεν του ριζοστρώματος.

Οι παραπάνω γενικοί κανόνες εξειδικεύονται σε κάθε κράτος-μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ώστε να λαμβάνονται υπόψη οι τοπικές συνθήκες κλίματος, εδαφών, καλλιεργειών και χρησιμοποιούμενων τύπων λιπασμάτων, ανόργανων και οργανικών.

➤ **Οι απαιτήσεις των φυτών σε άζωτο**

Το ετήσιο ισοζύγιο του αζώτου είναι η βάση για τον καθορισμό της λιπαντικής πολιτικής για να καλυφθούν οι ανάγκες των φυτών σε θρεπτικά στοιχεία. Το είδος των φυτών και ο γονότυπος αυτών, οι εδαφικές και κλιματικές συνθήκες καθορίζουν την απόδοση και επομένως τις ανάγκες των φυτών σε άζωτο. Στον πίνακα 1.15 παρουσιάζονται οι ποσότητες των θρεπτικών στοιχείων που απομακρύνονται από το έδαφος οι δε ποσότητες του αζώτου που απομακρύνονται από τα φυτά κυμαίνονται μεταξύ 10 και 25kg Nστρ⁻¹ χρόνο. Οι ποσότητες αυτές προέρχονται από διάφορες πηγές. Επειδή όμως η ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου συμβαίνει και κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου είναι απαραίτητο να λαμβάνονται υπόψη η συνεισφορά σε άζωτο κατά την διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου.

Ποσότητες θρεπτικών στοιχείων που απομακρύνονται από το έδαφος⁺⁺⁺ mg.kg⁻¹

Φυτά	Γραμμάρια N ξηρής μάζας σε 100g χλωρής μάζας φυτικών ιστών	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	S	
Σιτηρά 600kg σπόροι 450kg καλαμιά+	-	50	9	24	6	4	5
Πατάτες 5 t κόνδυλοι	-	60	8	96	4	4	6
Γρασιόδια 5 t χόρτο	-	100	12	72	16	5	5
Ελαιοκράμβη για σπόρους 300kg σπόροι	-	40	8	12	4,5	2,8	12

➤ ΧΑΛΚΟΣ

✓ Εισαγωγή

Ο χαλκός είναι ένα από τα πιο σημαντικά και απαραίτητα στοιχεία, τόσο για τα φυτά όσο και για τα ζώα. Σε μεταλλική κατάσταση, ο χαλκός έχει χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη και χρώμα κόκκινο. Η βασική χρήση του είναι για την παραγωγή καλωδίων και κραμάτων του, κυρίως με σίδηρο (μπρούντζος).

Στη φύση ο χαλκός σχηματίζει κυρίως σουλφίδια, από τα οποία ελευθερώνεται σε όξινο περιβάλλον, θεικές ενώσεις και ανθρακικά άλατα. Σε αναγωγικές συνθήκες βρίσκεται κυρίως με τη μεταλλική του μορφή.

✓ Προέλευση του χαλκού –

Γεωχημική προέλευση του χαλκού

Οι ερευνητές Aubert και Pinta (1977), μελέτησαν την περιεκτικότητα ορισμένων πετρωμάτων σε χαλκό. Στον πίνακα 5.9 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε χαλκό αντιπροσωπευτικών τύπων πετρωμάτων και ορυκτών, καθώς και στη λιθόσφαιρα, στο φλοιό της γης και στο έδαφος.



Η περιεκτικότητα σε χαλκό των βασαλτικών πετρωμάτων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα γρανιτικά πετρώματα, όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 6.10, ενώ στα ανθρακικά πετρώματα είναι ακόμη χαμηλότερη (Krauskopf, 1972). Τα βασαλτικά πετρώματα έχουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χαλκό, ενώ οι γρανοδιορίτες και οι γρανίτες τη χαμηλότερη.

Η παρουσία του χαλκού σε ηφαιστειογενή πετρώματα σχετίζεται άμεσα με τη διαδικασία της διαφοροποίησης κατά τη διάρκεια της κρυσταλλοποίησης. Ισχυροί δεσμοί αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων του δισθενούς χαλκού και των ιόντων θείου. Στα πυριτικά ορυκτά καθώς και στα ορυκτά με υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο και σίδηρο, ο χαλκός μπορεί να αντικαταστήσει τα στοιχεία μαγνήσιο, σίδηρο, ψευδάργυρο και νικέλιο με τη διαδικασία της ισόμορφης αντικατάστασης.

✓ Λιπάσματα και φυτοφάρμακα

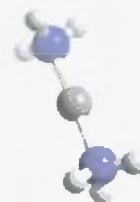
Η χρησιμοποίηση του χαλκού για την αύξηση της παραγωγής αναφέρθηκε αρχικά από τους Grossenbacher (1916) και από τον Floyd (1917), οι οποίοι παρουσίασαν τα ευεργετικά αποτελέσματα από τη χρησιμοποίηση του πενταένυδρου θειικού χαλκού στη γεωργία. Οι μορφές με τις οποίες παρουσιάζεται ο χαλκός σε παρασκευάσματα τα οποία χρησιμοποιούνται στη γεωργία παρουσιάζονται στον πίνακα 5.10.

Τα χημικά λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στη γεωργία σπάνια έχουν περιεκτικότητα μεγαλύτερη από $100 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ λιπάσματος και γι αυτό η συνεισφορά τους στη ρύπανση του εδάφους από χαλκό θεωρείται σχετικά μικρή. Αντίθετα η χρήση μυκητοκτόνων, συμβάλει σημαντικά στη ρύπανση του εδάφους με χαλκό, καθώς υπολογίζεται ότι περίπου $7 \times 10^7 \text{ kg Cu}$ προστίθενται κάθε χρόνο στο έδαφος με τη μορφή του μίγματος Bordeaux, το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πλήθος καλλιεργειών.

➤ Προσθήκη χαλκού από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων χαλκού, μαγγανίου, σιδήρου και ψευδαργύρου σε εδάφη, φυτά και ιλύ βιολογικού καθαρισμού (Davis, 1980; Kabata και Pendias, 1984).

Στοιχεία για σύνθετα δείγματα φυτών που προέρχονταν από κατεργασία βιολογικού καθαρισμού (sewage treatment) στο Burlington, Ontario, Canada παρουσιάζουν μια μέση συγκέντρωση σε χαλκό της τάξης των $0,31 \text{ mg kg}^{-1}$ πρώτης ύλης, (ακατέργαστα λιπάσματα) $0,21 \text{ mg kg}^{-1}$ προϊόντος της πρωτοβάθμιας κατεργασίας και $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$ του τελικού προϊόντος (Netzer και Beszedits, 1981). Μετά την κατεργασία των αστικών λυμάτων και λαμβανομένου υπόψη ότι κατά τη κατεργασία αυτών γίνεται διαχωρισμός της ιλύος και των υγρών, η περιεκτικότητα σε χαλκό στην ιλύ είναι 75% της αρχικής ποσότητας. Ανάλογα ποσοστά αναφέρονται και για το ψευδάργυρο και το μόλυβδο, 77% και 93% αντίστοιχα.



Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις διαφόρων στοιχείων και βαρέων μετάλλων στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού της πόλης Άρτας που προσδιορίστηκαν στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Χημικές ενώσεις χαλκού που χρησιμοποιούνται ως λιπάσματα

Χημικός Τύπος	%Cu	Διαλυτότητα στο ύδωρ
Cu	100	Αδιάλυτο
Cu ₂ O	89	"
CuO	75	"
CuS	66	"
Cu ₂ S	80	"
CuFeS ₂	35	"
CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	57	"
2CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	55	"
CuSO ₄ .5H ₂ O	25	Διαλυτό
CuSO ₄ .H ₂ O	35	"
CuSO ₄ .Cu(OH) ₂	13-53	Αδιάλυτο
(γενικός τύπος)		
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O		Διαλυτό
Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .H ₂ O	32	Ελάχιστα διαλυτό
CuC ₂ O ₄ .O.5H ₂ O	40	Αδιάλυτο
CuCl ₂ .2CuO.4H ₂ O	52	"
Cu(NH ₄)PO ₄ .H ₂ O	32	"
Na ₂ Cu EDTA	13	Διαλυτό
NaCu HEDTA	9	"
-	5-7	"
-	Ποικίλλει	Ποικίλλει
-	Ποικίλλει	"
-	0,04-1,0	Ελάχιστα διαλυτό
-	0,002-0,00	"
-	0,06-0,19	"

➤ Ατμοσφαιρική απόθεση

Ο χαλκός συχνά συσσωρεύεται σε επιφανειακούς ορίζοντες. Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα πολλών παραγόντων που οφείλεται κυρίως στη βιοσυσσώρευση του και σε έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι ατμοσφαιρικές εισροές του χαλκού τόσο με τη βροχή, όσο και με τη ξηρή απόθεση ποικίλουν σημαντικά από περιοχή σε περιοχή και εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε χαλκό που έχουν οι εκπομπές καυσαερίων των διαφόρων εργοστασίων καθώς και από την ποσότητα μετάλλου που υπάρχει στη σκόνη που παρασύρεται από τον αέρα και αποτίθεται στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους.

Στην Αγγλία έχει υπολογιστεί ότι η ετήσια ποσότητα χαλκού που αποτίθεται με τη σκόνη κυμαίνεται από 100 μέχρι 480 g Cu ha⁻¹. Αν ληφθεί υπόψη ότι η απομάκρυνση του χαλκού από τα φυτά κυμαίνεται από 50 μέχρι 100 g Cu ha⁻¹, συμπεραίνεται ότι η ποσότητα του χαλκού που αποτίθεται με τη σκόνη δεν επαρκεί για να καλύψει τις ανάγκες φυτών και ζώων σε χαλκό (Sogrocks και Alloway, 1987).

Στις περισσότερες περιπτώσεις η συγκέντρωση του χαλκού στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους μειώνεται καθώς αυξάνεται η απόσταση από την πηγή που προκαλεί τη ρύπανση καθορίζεται δε από την κατεύθυνση του ανέμου.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ρύπανση που προκαλείται από τις εκπομπές των διαφόρων εργοστασίων έχει τοπικό χαρακτήρα, αλλά ωστόσο συμβάλει στην συνολική ρύπανση της ατμόσφαιρας. Περιπτώσεις σημαντικής ρύπανσης εδαφών από ατμοσφαιρικές κυρίως αποθέσεις παρατηρούνται σε περιοχές της δυτικής και κεντρικής Ευρώπης.

✓ Χημική συμπεριφορά του χαλκού στο έδαφος

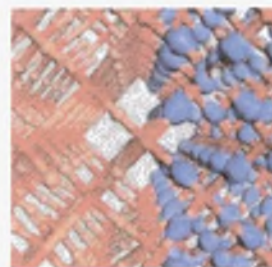
Ο χαλκός βρίσκεται στο έδαφος με τις κατωτέρω μορφές:

- Υδατοδιαλυτά ιόντα του μετάλλου, καθώς και ανόργανα και οργανικά σύμπλοκα του στο εδαφικό διάλυμα.
- Ανταλλάξιμος χαλκός.
- Σταθερά οργανικά σύμπλοκα με την οργανική ουσία.
- Προσροφημένος χαλκός στα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου.
- Προσροφημένος χαλκός στα κolloειδή σωματίδια της αργίλου ή των χουμικών οξέων.

- Χαλκός που είναι δεσμευμένος στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών του εδάφους.

Ο διαχωρισμός της ποσότητας του χαλκού που συγκρατείται από την οργανική ουσία, από τα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου και μαγγανίου, καθώς και από τα πυριτικά ορυκτά αποδείχτηκε ότι δεν είναι εύκολο να γίνει (Cavallaro και McBride, 1978; McGrath και Cegarra, 1992). Ωστόσο μετρήσεις σε εδάφη και ιζήματα έδειξαν ότι η μορφή του χαλκού που επικρατεί είναι αυτή που είναι δεσμευμένη με την οργανική ουσία, ακολουθεί η ποσότητά του που είναι δεσμευμένη από τα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου και τέλος, η ποσότητα του χαλκού που είναι συγκρατημένη στα ορυκτά της αργίλου.

Στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους, η ολική συγκέντρωση του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα συνήθως κυμαίνεται από 0,01 μέχρι 0,6 μM . Η μικρή αυτή τιμή της συγκέντρωσης του χαλκού οφείλεται στη μεγάλη τάση που παρουσιάζει να προσροφάται από τα οργανικά και ανόργανα κolloειδή. Όταν τα επίπεδα συγκέντρωσης του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνονται από 1,5 μέχρι 4,5 mg Cu L^{-1} τότε παρατηρούνται τοξικά συμπτώματα στις ρίζες των φυτών και καταστρέφουν αυτές. Αν και ο χαλκός είναι ένα από τα λιγότερο ευκίνητα βαρέα μέταλλα, παρόλα αυτά βρίσκεται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στο εδαφικό διάλυμα σε κάθε τύπο εδάφους. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνονται από 3 μέχρι 135 $\mu\text{g Cu L}^{-1}$ εδαφικού διαλύματος.

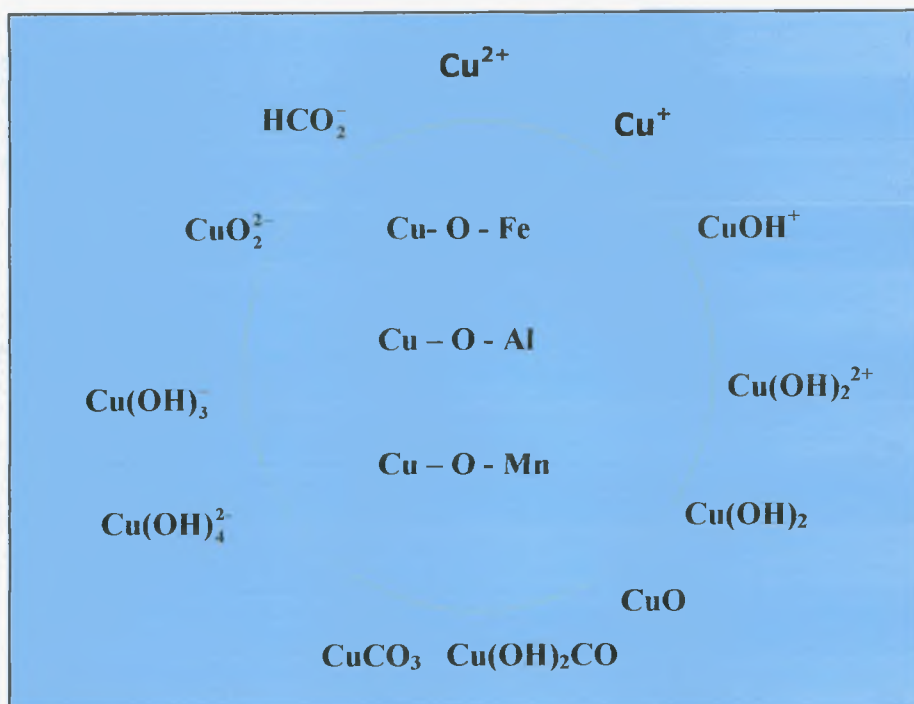


Στην εικόνα 5.11 παρουσιάζονται οι ιονικές μορφές, οι χημικές ενώσεις του χαλκού και οι δεσμοί που αναπτύσσονται ανάμεσα στο χαλκό και σε άλλα στοιχεία στα εδάφη.

Οι μηχανισμοί προσρόφησης του χαλκού έχουν μελετηθεί από πλήθος επιστημόνων και μεγάλος αριθμός επιστημονικών άρθρων έχει ανακοινωθεί που πραγματεύονται τόσο τη χημική, όσο και τη φυσική συμπεριφορά του χαλκού στα διάφορα είδη εδαφών (McBride, 1981; James και Barrow, 1981; Kitagishi και Yamane, 1981).

Τα ορυκτά του εδάφους έχουν τη δυνατότητα να προσροφούν ιόντα χαλκού από υδατικά διαλύματα, ανάλογα με το ηλεκτρικό φορτίο που διαθέτουν.

Το ηλεκτρικό φορτίο που παρουσιάζουν οι επιφάνειες των εδαφών, ελέγχεται από την τιμή του pH (Papadopoulos και Rowell, 1988). Επομένως, η προσρόφηση του χαλκού από την στερεή φάση του εδάφους, καθώς και οι μορφές του χαλκού που παρουσιάζονται στα εδάφη καθορίζονται από την τιμή του pH του εδάφους.



Ιονικές μορφές χαλκού και χημικές ενώσεις του ως και οι δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ του χαλκού και των άλλων στοιχείων του εδάφους.

Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται η διαλυτότητα των ιονικών μορφών και των ενώσεων του χαλκού σε συνάρτηση με την τιμή του pH του εδάφους.

Από το σχηματικό διάγραμμα της παραπάνω εικόνας διαπιστώνεται ότι η διαλυτότητα τόσο των κατιονικών όσο και των ανιονικών μορφών του χαλκού ελαττώνεται σε τιμές pH από 7 μέχρι 8. Έχει παρατηρηθεί ότι τα προϊόντα υδρόλυσης του χαλκού, δηλαδή τα ιόντα CuOH^+ και $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2-}$ παρουσιάζονται σε pH μικρότερο της τιμής 7 ($\text{pH} < 7$), ενώ σε τιμή pH μεγαλύτερη του 8 ($\text{pH} > 8$), υπερτερούν τα ανιονικά υδροξυ-σύμπλοκα του χαλκού: $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ και $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$.

Οι ερευνητές Sanders και Bloomfield (1980), υποστηρίζουν ότι η διαλυτότητα του ανθρακικού χαλκού είναι ανεξάρτητη από την τιμή του pH. Ο ανθρακικός χαλκός είναι η περισσότερο διαδεδομένη ανόργανη υδατοδιαλυτή ένωση του χαλκού σε εδαφικά διαλύματα ουδέτερων και αλκαλικών εδαφών, ενώ σε πολύ μικρότερα ποσοστά εμφανίζονται τα νιτρικά, χλωριούχα και θειικά άλατα του χαλκού.

Το είδος αυτό της προσρόφησης που ελέγχεται από την τιμή του pH του εδάφους εμφανίζεται κυρίως σε περιπτώσεις όπου τα ορυκτά του εδάφους παρουσιάζουν μεταβλητό φορτίο (James και Baggow, 1981). Οι ερευνητές Bodek et al. (1988), υποστηρίζουν ότι δύο είναι οι μορφές με τις οποίες ο χαλκός απορροφάται από τα εδάφη, Cu^{2+} και CuOH^+ . Η μορφή ωστόσο που επικρατεί είναι η CuOH^+ .

Πολλοί συγγραφείς αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του χαλκού που προσροφάται από τα ορυκτά του εδάφους κυμαίνεται από 30 μέχρι 1000 $\mu\text{mol Cu g}^{-1}$ ορυκτού. Οι μεγαλύτερες ποσότητες προσροφημένου χαλκού προσδιορίστηκαν σε οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου (αιματίτης, γκαιτίτης κ.α.), στα άμορφα υδροξείδια των στοιχείων αυτών και οι μικρότερες στα ορυκτά της αργίλου (μοντομοριλλονίτης, βερμικουλίτης).

Ο Harter (1979), αναφέρει ότι υπάρχει σημαντική συσχέτιση ανάμεσα στην ποσότητα του χαλκού που προσροφάται και στο άθροισμα των βάσεων που βρίσκονται στην επιφάνεια των εδαφών (0-20 cm), ενώ σε μεγαλύτερα βάθη η ποσότητα του χαλκού που προσροφάται σχετίζεται άμεσα με την περιεκτικότητα των εδαφών σε βερμικουλίτη.

Ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ του χαλκού και της οργανικής ουσίας του εδάφους είναι η σπουδαιότερη διεργασία που συμβαίνει στο έδαφος. Μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων έχει την ικανότητα να δημιουργούν τόσο ευδιάλυτα, όσο και αδιάλυτα σύμπλοκα, κυρίως με τα ιόντα του δισθενούς χαλκού. Επομένως, η διαλυτότητα του χαλκού στο έδαφος καθορίζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία του εδάφους (Randle και Harymann, 1995).

Η βιοδιαθεσιμότητα του χαλκού εξαρτάται επίσης από το μοριακό βάρος των συμπλόκων του με την οργανική ουσία. Οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους ελευθερώνονται κατά την αποσύνθεση φυτικών και ζωικών ιστών και συχνά βρίσκονται σε υψηλά ποσοστά στην ιλύ των βιολογικών καθαρισμών που προστίθεται ως βελτιωτικό στα εδάφη.

Οι ερευνητές Stevenson και Fitch (1981), υποστηρίζουν ότι η μέγιστη ποσότητα του χαλκού που μπορεί να σχηματίσει δεσμούς με τα χουμικά και τα φουλβικά οξέα είναι περίπου ίση με τον αριθμό των όξινων λειτουργικών ομάδων των οξέων αυτών. Η διαπίστωση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι είναι δυνατό να προσροφηθούν από 48 μέχρι 160 mg Cu σε κάθε ένα γραμμάριο χουμικού οξέος.

Ο Sapek (1980), κατέληξε στο συμπέρασμα, ότι η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης Cu σε οργανικά εδάφη κυμαίνεται από 130 μέχρι 190 meq για κάθε

100 g οργανικής ουσίας, ενώ οι Oncharenko et al. (1975), υπολόγισαν ότι προσροφώνται $3,3 \text{ g Cu kg}^{-1}$ χουμικού οξέος. Οι ανωτέρω τιμές που υπολογίστηκαν από τους ερευνητές αυτούς μπορεί να διαφέρουν σημαντικά, ανάλογα με τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των οργανικών ενώσεων.

Οι Bloom και McBride (1979), καθώς και ο Bloomfield (1981), θεωρούν ότι ο τρόπος δέσμευσης του δισθενούς χαλκού από την οργανική ουσία του εδάφους διαφέρει σημαντικά από τον τρόπο δέσμευσης των άλλων δισθενών κατιόντων.

Συγκεκριμένα για τη δέσμευση των ιόντων Cu^{2+} από την κοπριά και τα χουμικά οξέα χρησιμοποιούνται ενεργά άτομα οξυγόνου από τις οργανικές ουσίες. Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται μεταξύ των ιόντων του δισθενούς χαλκού και της οργανικής ουσίας του εδάφους είναι ιδιαίτερα σταθερά και καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό τη μετέπειτα αντίδραση του χαλκού με τα ανόργανα συστατικά του εδάφους.

➤ Μέθοδοι προσδιορισμού του χαλκού στο έδαφος

Η ολική ποσότητα του χαλκού στο έδαφος προσδιορίζεται με:

- Πέψη του εδαφικού δείγματος σε ειδικές οβίδες με θέρμανση με μίγμα οξέων: HCl , HNO_3 , HF .
- Πέψη του εδαφικού δείγματος (χωρίς όμως να περιέχεται η ποσότητα του χαλκού που είναι προσροφημένη στα πυριτικά άλατα) σε ειδική συσκευή πέψης με μίγμα οξέων: HCl και HNO_3 σε αναλογία 3:1 (Βασιλικό ύδωρ).
- Πέψη του εδαφικού δείγματος με μίγμα οξέων: HCl , HNO_3 και HClO_4 . Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στις περιπτώσεις εκείνες που το ποσοστό της οργανικής ουσίας ξεπερνά το 20%.

Για τον προσδιορισμό των εκχυλίσιμων ποσοτήτων του χαλκού

χρησιμοποιούνται διάφορα εκχυλιστικά μέσα:

- Ο Holmes (1943), χρησιμοποίησε το πυκνό νιτρικό οξύ.
- Οι Steenbjerg και Boken (1950), χρησιμοποίησαν διάλυμα HCl με τιμή $\text{pH}=2$.
- Οι Reuther et al. (1952), χρησιμοποίησαν πυκνό H_2SO_4 , μαζί με πυκνό HNO_3 .
- Οι Blevins και Massey (1959), χρησιμοποίησαν ως εκχυλιστικά μέσα διάλυμα EDTA και διάλυμα διθειζόνης αντίστοιχα.

- Οι Lindsay και Norvell (1978), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι ποσότητες του χαλκού που εκχυλίζονται με το διάλυμα DTPA σχετίζονται ικανοποιητικά με την ποσότητα του μετάλλου που προσλαμβάνεται από τα φυτά. Το διάλυμα DTPA επιτρέπει τον ταυτόχρονο προσδιορισμό των Zn, Fe, Mn και Cu. Για την παρασκευή του διαλύματος DTPA, χρησιμοποιείται εκτός από το στερεό DTPA και χλωριούχο ασβέστιο. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στην τιμή 7,3.

Η ύπαρξη του διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου (0,02 M) επιτρέπει την επίτευξη ισορροπίας ανάμεσα στην ιοντική μορφή του ασβεστίου και του ανθρακικού ασβεστίου, του οποίου περιορίζει την διαλυτότητα.

Η τιμή pH=7,3 σταθεροποιείται με τη χρήση του TEA και ταυτόχρονα εμποδίζεται η διάλυση των συνυπαρχόντων βαρέων μετάλλων, η οποία αυξάνεται σε υψηλότερες τιμές pH.

Η επιλογή του DTPA έγινε με βάση το γεγονός ότι γίνεται εκλεκτικά ταυτόχρονα συμπλοκοποίηση Fe, Mn, Zn και Cu. Παρόλα αυτά διαπιστώθηκε ότι οι σταθερές σταθερότητας για το Ni και το Cd είναι εξίσου ικανοποιητικές και για τα στοιχεία αυτά. Η ποσότητα του χαλκού που εκχυλίζεται με διάλυμα EDTA ή DTPA θεωρείται ότι είναι η ποσότητα του χαλκού που είναι διαθέσιμη στα φυτά και περιλαμβάνει το υδατοδιαλυτό κλάσμα του χαλκού καθώς και ένα μέρος της ποσότητας του μετάλλου που έχει προσροφηθεί από την στερεή φάση του εδάφους (Lindsay, 1972; Baker, 1977; Kabata και Wiacek, 1986). Στα συμπεράσματα αυτά κατέληξε πλήθος επιστημόνων μετά από μετρήσεις και προσδιορισμούς επισημασμένων ραδιοϊσοτόπων του χαλκού.

Η χημική δραστηριότητα του χαλκού στα εδάφη δεν είναι σταθερή και για το λόγο αυτό η ποσότητα του χαλκού που προσλαμβάνεται από τα φυτά δε συσχετίζεται ικανοποιητικά με την ποσότητα του μετάλλου που εκχυλίζεται με τα διάφορα εκχυλιστικά μέσα.

Η συγκέντρωση του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα προσδιορίζεται με διάλυμα CaCl₂ 0,005 M και 0,01 M.

Όταν χρησιμοποιούνται αραιά υδατικά διαλύματα αλάτων, π.χ. 0,01 M CaCl₂, ως εκχυλιστικά μέσα, τότε τόσο ο υδατοδιαλυτός χαλκός, όσο και ο ανταλλάξιμος χαλκός λαμβάνονται στο ίδιο κλάσμα (Shorrocks και Alloway, 1987).

Για τη λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων σχετικά με την ποσότητα του χαλκού που είναι δυνατό να προσληφθεί από τα φυτά δεν επαρκεί η ανάλυση των φυτικών ιστών,

επειδή υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των φυτικών ειδών ως και μεταξύ των οργάνων του φυτού στα είδη, αλλά και τα όργανα του φυτού.

Ο προσδιορισμός της ολικής ποσότητας του χαλκού στο έδαφος με διάφορες χημικές μεθόδους εκφράζει την ποσότητα του χαλκού στο έδαφος και όχι την ποσότητα του χαλκού που προσλαμβάνεται από τα φυτά. Τα φυτά προσλαμβάνουν από το έδαφος ένα μικρό ποσοστό από την ολική ποσότητα του χαλκού του εδάφους.

Για τους λόγους αυτούς είναι απαραίτητο να προσδιορίζεται τόσο η ολική ποσότητα του χαλκού στο έδαφος, όσο και η διαθέσιμη ποσότητά του στα φυτά.

➤ Ο χαλκός στο σύστημα έδαφος-φυτό

✓ Ο χαλκός στη θρέψη των φυτών

Τροφοπενίες χαλκού έχουν παρατηρηθεί σε όλο τον κόσμο. Οι ερευνητές Shoptocks και Alloway (1987), υπολόγισαν ότι συνολικά σε 23 χώρες παρουσιάζονται τροφοπενίες χαλκού στο σιτάρι, σε 12 χώρες στη βρώμη, σε 12 χώρες στα βοσκοτόπια (pasture), σε 12 χώρες στο καλαμπόκι, σε 12 χώρες στο κριθάρι και τέλος σε 9 χώρες στο ρύζι.

Οι τροφοπενίες χαλκού παρουσιάζονται συχνότερα σε οργανικά εδάφη (Histosols), κατόπιν σε Podzols (spodosols), τα οποία περιέχουν υψηλά ποσοστά άμμου και δεν έχουν την ικανότητα να συγκρατούν ικανοποιητικές ποσότητες ύδατος και θρεπτικών στοιχείων. Επίσης, σημαντικές τροφοπενίες χαλκού παρατηρούνται σε εδάφη νατριωμένα, στα οποία η τιμή του pH είναι ιδιαίτερα υψηλή ($pH > 8$), το ποσοστό διασποράς της αργίλου είναι ιδιαίτερα υψηλό και έχουν πολύ μικρό ποσοστό υγρασίας.

Εδάφη Katsanozems (Ustolls) στις ημίξηρες στέπες που περιέχουν μεγάλο ποσοστό οργανικής ουσίας, υψηλό ποσοστό βάσεων και υψηλές τιμές pH, παρουσιάζουν δέσμευση των στοιχείων χαλκού, ψευδαργύρου, σιδήρου και μαγγανίου σε σημαντικό βαθμό. Το ίδιο παρατηρείται και σε εδάφη που υπερλιπάνθηκαν με αζωτούχα λιπάσματα.

Ο χαλκός σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη των φυτών, αλλά και για την υγεία των ζώων και του ανθρώπου. Ορισμένα είδη φυτών έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες χαλκού στους ιστούς τους.

Επειδή η απομάκρυνση του χαλκού από το έδαφος εξαιτίας της έκπλυσης είναι μηδαμινή η προσθήκη ποσοτήτων χαλκού στο έδαφος οδηγεί στη δημιουργία υψηλών συγκεντρώσεων με αποτέλεσμα τοξικά συμπτώματα στα φυτά. Η προσθήκη χαλκού στο έδαφος έχει μακροχρόνια αποτελέσματα. Οι ερευνητές Minnich et al. (1987), διαπίστωσαν ότι τα αποθέματα χαλκού στο έδαφος που προέρχονται από τα λιπάσματα διατηρούνται σε αυτό για χρονικό διάστημα 10 ετών.

Ικανότητα των φυτών να συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες χαλκού

<u>Στοιχείο</u>	<u>Φυτό</u>
Ni	Alyssum bertolonii
Zn	Thlaspi calaminare
	1 μέχρι 3%
Cr	Pimelea suteri και Leptospermum scoparium
Co	Crotalaria cobaltica
Ni	Alyssum bertolonii
Se	Astragalus racemosus
Sr	Arabis stricta
U	Uncinia leeptostachya και Coprosma arborea
	0,1 μέχρι 1%
Cu	Becium homblei
Hg	Betula papyrifera
W	Pinus sibiricus
Zn	Equisetum arvense

➤ **Εδάφη στα οποία παρατηρούνται συνήθως τοξικά συμπτώματα στα φυτά από το χαλκό είναι τα εξής:**

- Εδάφη τα οποία περιέχουν σε μεγάλα ποσοστά ορυκτά και μεταλλεύματα του χαλκού.
- Εδάφη με καλλιέργειες που έχουν ψεκαστεί για πολλά χρόνια με χαλκούχα σκευάσματα και κυρίως με το μίγμα Bordeaux, προκειμένου να αντιμετωπιστούν διάφορες ασθένειες.

➤ **Τα συμπτώματα τοξικής δράσης του Cu στα φυτά είναι τα εξής:**

- Καταστροφή των ιστών και επιμήκυνση – διόγκωση των κυττάρων της ρίζας.
- Διαφοροποίηση της διαπερατότητας της κυτταροπλασματικής μεμβράνης των κυττάρων της ρίζας, με αποτέλεσμα τη διαφυγή των ιόντων K^+ και PO_4^{3-} .
- Οξείδωση των λιπιδίων που βρίσκονται στη μεμβράνη των χλωροπλαστών και παρεμπόδιση της μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά τη φωτοσύνθεση.
- Ακινητοποίηση των ιόντων Cu^{2+} στα κυτταρικά τοιχώματα και περιορισμό της δυνατότητας κίνησης των συμπλόκων χαλκού –πρωτεϊνών στο κύτταρο.

Στον παραπάνω πίνακα παρουσιάζονται τα όρια περιεκτικότητας σε χαλκό και άλλα στοιχεία σε μεγάλο αριθμό φυτών

✓ **Πρόσληψη και μεταφορά του χαλκού στα φυτά**

Η συγκέντρωση του χαλκού στους φυτικούς ιστούς είναι συνάρτηση των επιπέδων του μετάλλου στο θρεπτικό διάλυμα ή στο εδαφικό διάλυμα (Schmidt et al. 1976; Cavallaro και McBride, 1978).

Οι μηχανισμοί πρόσληψης του χαλκού από τα φυτά δεν έχουν ακόμα ερευνηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό. Σε πολλές περιπτώσεις η μεταφορά και πρόσληψη του χαλκού από τα φυτά γίνεται ενεργητικά, δηλαδή με κατανάλωση ενέργειας. Ωστόσο υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες παρατηρείται παθητική μεταφορά και πρόσληψη του μετάλλου από το φυτό και ιδιαίτερα όταν τα φυτά αναπτύσσονται σε ρυπασμένα εδάφη.

➤ **Οι βιοχημικές λειτουργίες του χαλκού μέσα στο φυτό παρουσιάζονται κατωτέρω:**

- Στους ιστούς της ρίζας παρουσιάζεται κυρίως με τη μορφή συμπλόκου με οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, καθώς και με πρωτεΐνες.
- Σε πολλές περιπτώσεις ο χαλκός περιέχεται σε ενώσεις που δεν έχουν γνωστό βιοχημικό ρόλο, αλλά και σε ένζυμα τα οποία παίζουν καθοριστικό ρόλο στο μεταβολισμό των φυτών.
- Ο χαλκός συμμετέχει σε μεγάλο αριθμό φυσιολογικών λειτουργιών που πραγματοποιούνται στο φυτό. Όπως στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, της αναπνοής, της αναγωγής του αζώτου, της σύνθεσης των υδρογονανθράκων, του

σηματισμού αλλά και της αποικοδόμησης του τοιχώματος των κυττάρων καθώς και στο μεταβολισμό των πρωτεϊνών.

- Ο χαλκός επηρεάζει τη μετακίνηση του ύδατος στα ξυλώδη αγγεία και επομένως καθορίζει τη διαθεσιμότητα του ύδατος στο φυτό.
- Καθορίζει την παραγωγή των νουκλεονικών οξέων (DNA και RNA). Συγκεκριμένα η έλλειψή του αναστέλλει την αναπαραγωγή των φυτών, καθώς ελαττώνεται σημαντικά η σποροπαραγωγή.
- Εμπλέκεται στους μηχανισμούς άμυνας των φυτών στις ασθένειες. Φυτά τα οποία έχουν πλεονάζοντα αποθέματα χαλκού, παρουσιάζουν ευαισθησία σε μεγάλο αριθμό ασθενειών, ενώ η έλλειψή του σε αρκετές περιπτώσεις έδειξε ενίσχυση της αντίστασης των φυτών στις ασθένειες.

Ο χαλκός είναι ένα από τα πλέον δυσκίνητα βαρέα μέταλλα. Η κίνηση του χαλκού στο έδαφος και η πρόσληψή του από τα φυτά είναι μια ενεργή μεταβολική διαδικασία και είναι δυνατό να περιοριστεί από μεταβολικούς αναστολείς. Η πρόσληψη του χαλκού από τα φυτά περιορίζεται από την παρουσία του ιόντος Zn^{2+} , διότι τα δύο ιόντα (Zn^{2+} και Cu^{2+}) δρουν ανταγωνιστικά. Ανάλογη είναι και η δράση των ιόντων Ca^{2+} , K^+ και NH_4^+ .

Τα ιόντα αυτά διαφοροποιούν τη διαπερατότητα των μεμβρανών και περιορίζουν την είσοδο των ιόντων Cu^{2+} στα κύτταρα των ριζών.

Ο Tiffin (1972), καθώς και ο Loneragan (1981), διατύπωσαν την άποψη ότι ο χαλκός συγκρατείται ισχυρά στους ιστούς της ρίζας, με αποτέλεσμα να αναστέλλεται η μετακίνησή του προς το βλαστό του φυτού. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε τόσο σε περιπτώσεις έλλειψης, όσο και σε περιπτώσεις υψηλής συγκέντρωσης χαλκού στο εδαφικό διάλυμα. Οι ανωτέρω ερευνητές κατέληξαν επίσης στο συμπέρασμα ότι ο κύριος μηχανισμός για τη μετακίνηση του χαλκού μέσα στο φυτό είναι η απελευθέρωσή του από τα κύτταρα της ρίζας και η μετάβασή του στα αγγεία του βλαστού, όπου ο χαλκός μετατρέπεται σε μορφές περισσότερο ευκίνητες.

Η ποσότητα του χαλκού στο ξυλώδες παρέγχυμα και φλοιώδες παρέγχυμα του βλαστού κυμαίνεται από ίχνη μέχρι 140 μM και σχετίζεται με την ποσότητα των αμινοξέων που περιέχονται στο αντίστοιχο τμήμα του φυτού.

Συγκεκριμένα ο Loneragan, (1987), ανέφερε ότι στο ξύλωμα η συγκέντρωση του κατιόντος του δισθενούς χαλκού κυμαίνεται από 1,5 μέχρι 2 μM , ενώ στο φλοιώμα από 3 μέχρι 140 μM .

Στο βλαστό η κίνηση του χαλκού καθορίζεται από το μεταβολισμό του αζώτου καθώς ο χαλκός σχηματίζει σταθερούς δεσμούς με τις αζωτούχες ομάδες των αμινοξέων. Η χαμηλή κινητικότητα του χαλκού στο φυτό, οδηγεί σε συσσώρευσή του σε μεγαλύτερο ποσοστό στις ρίζες, αλλά και στα φύλλα. Ελάχιστες ποσότητες του μετάλλου μετακινούνται προς τα νεότερα όργανα του φυτού. Παράλληλα υπάρχει σημαντική τάση για συσσώρευση του χαλκού στα μέρη αναπαραγωγής του φυτού.

Περιεκτικότητα των φυτών σε χαλκό και άλλα στοιχεία.

Στοιχείο	Τροφοπενίες	Επαρκής ή κανονική συγκέντρωση	Μέγιστη συγκέντρωση ή τοξική συγκέντρωση	Αντοχή καλλιεργούμενων φυτών
(mg kg ⁻¹ ξηρής ουσίας)				
Ag	-	0,5	5-10	-
As	-	1-1,7	5-20	-
B	<5-30	10-100	50-200	100
Ba	-	-	500	-
Be	-	<1-7	50-50	-
Cd	-	0,05-0,2	5-30	3
Co	-	0,02-1	15-50	5
Cr	-	0,1-0,5	5-30	2
Cu	<2-5	5-30	20-100	50
F	-	5-30	50-500	-
Hg	-	-	1-3	-
Li	-	3	5-50	-
Mn	10-30	30-300	400-1000	300
Mo	0,1-0,3	0,2-5	10-50	-
Ni	-	0,1-5	10-100	50
Pb	-	5-10	30-300	10
Se	-	0,01-2	5-30	-
Sn	-	-	60	-
Sb	-	7-50	150	-
Ti	-	-	50-200	-
Tl	-	-	20	-
V	-	0,2-1,5	5-10	-

Στον παραπάνω πίνακα παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά συμπτώματα
τροφοπενίας χαλκού σε διάφορες καλλιέργειες

Πίνακας Χαρακτηριστικά συμπτώματα τροφοπενιών χαλκού σε φυτά.

Φυτό	Συμπτώματα	Βιβλιογραφία
Μηλιά (Malus spp)	Στα ακραία φύλλα αναπτύσσονται νεκρωτικές κηλίδες και περιοχές έντονου καφέ χρώματος.	Kaierssen, (1932) Dunne, (1938,1946)
Βερικοκιά (Prunus americana)	Στα ακραία κλαδιά σχηματίζονται κηλίδες έντονου ροζ χρώματος.	Piper, (1940)
Εσπεριδοειδή (Citrus Fruits)	Τα φύλλα γίνονται ιδιαίτερα μεγάλα, έντονου πράσινου χρώματος και κατσαρά.	Fowler, (1875) Hambidge, (1941)
Καλαμπόκι (Zea mays)	Τα φύλλα γίνονται χλωρωτικά.	Teakle et al., (1941a)
Ελιά (Olea europaea)	Τα νεαρά άκρα νεκρώνονται	
Πατάτα (Solanum tuberosum)	Τα νεαρά φύλλα χάνουν την ελαστικότητά τους.	Hambidge, (1941) Van Schreven, (1935)
Καπνός (Nicotiana tabacum)	-Τα ανώτερα φύλλα χάνουν την ελαστικότητά τους και την υγρασία τους. -Ελαττώνεται σημαντικά η παραγωγή σπόρων.	Hambidge, (1941)
Τομάτα (Lycopersicon esculentum)	-Οι ρίζες δεν αναπτύσσονται ικανοποιητικά . -Περιορίζεται η ανθοφορία.	Sommer, Anna (1931) Hambidge, (1941)

Ο Loneragan, (1981 και 1987), ανέφερε ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση του χαλκού, παρατηρείται στους σπόρους των σιτηρών και κυμαίνεται από 2 μέχρι 18 mg kg⁻¹ σπόρων.

➤ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ



✓ Εισαγωγή

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο θρεπτικό στοιχείο σε μικρές ποσότητες στον άνθρωπο, στα ζώα και στα φυτά.

Ο Raulin (1869 και 1870), ανακάλυψε τα ευεργετικά αποτελέσματα της παρουσίας του Zn στην ανάπτυξη του *Aspergillus niger*, οι δε ερευνητές Sommer et al. (1926), διατύπωσαν την άποψη ότι ο Zn σε μικρές ποσότητες είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη των ανώτερων φυτών και ζώων. Ο Mertz (1981), υποστήριξε ότι η μέση συνιστώμενη ποσότητα για τους ενήλικες είναι 15 mg Zn ημέρα⁻¹.

Ο ψευδάργυρος ενεργεί ως καταλύτης, αλλά και ως δομικό συστατικό σε μεγάλο αριθμό ενζύμων τα οποία συμμετέχουν στο μεταβολισμό των ζωντανών οργανισμών. Το χαρακτηριστικό της έλλειψης του Zn στους ανθρώπους και τα ζώα είναι η ανορεξία, η αναστολή της ανάπτυξης, η εμφάνιση δερματικών εξανθημάτων και σε αρκετές περιπτώσεις η κατάθλιψη.

➤ Προέλευση του ψευδαργύρου

✓ Γεωχημική προέλευση του Zn

Ο Lindsay (1972), υποστήριξε ότι η μέση ολική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στη λιθόσφαιρα υπολογίζεται σε 80 mg Zn kg⁻¹ πετρώματος. Οι κύριες πηγές ψευδαργύρου είναι τα θειούχα ορυκτά (ZnS) όπως ο σφαλερίτης και ο βουρσίτης, ο σμιθσονίτης (ZnCO₃), ο βίλλεμίτης (Zn₂SiO₄), ο τσινγοσίτης (ZnSO₄), ο φρανκλινίτης (ZnFe₂O₄) και ο οπείτης [(Zn₃(PO₄)₂·4 H₂O)].

Ο Lindsay (1991), υποστήριξε ότι η μέση ολική συγκέντρωση του Zn κυμαίνεται από 40 mg Zn kg⁻¹ πετρώματος στα όξινα πετρώματα (γρανίτες), μέχρι 100 mg Zn kg⁻¹ πετρώματος στα βασάλτικα πετρώματα.

Οι ερευνητές Kabata et al. (1992), υπολόγισαν ότι στα ιζηματογενή πετρώματα η συγκέντρωση του Zn κυμαίνεται από 80-120 mg Zn kg⁻¹ πετρώματος, ενώ στα

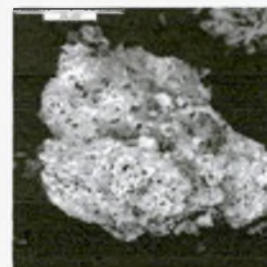
ασβεστολιθικά πετρώματα και τους δολομίτες η συγκέντρωσή του είναι πιο μικρή και κυμαίνεται από 10-30 mg Zn kg⁻¹ πετρώματος.

Οι ερευνητές Graham (1953), Sillanpaa (1982), Lindsay (1979) και οι Kabata-Pendias και Pendias (1992), υπολόγισαν ότι η μέση συγκέντρωσή του ψευδαργύρου στο έδαφος κυμαίνεται από 10-300 mg Zn kg⁻¹ εδάφους, ενώ η συνηθέστερη τιμή συγκεντρώσεως είναι 50 mg Zn kg⁻¹ εδάφους.

Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του Zn εμφανίζονται στα εδάφη podzols (28 mg Zn kg⁻¹ εδάφους) και στα εδάφη luvisols (35 mg Zn kg⁻¹ εδάφους), ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στα εδάφη fluvisols (60 mg Zn.kg⁻¹ εδάφους) και στα histosols (58 mg Zn kg⁻¹ εδάφους).

➤ Λιπάσματα και φυτοφάρμακα

Συχνά τα λιπάσματα τόσο τα ανόργανα, όσο και τα οργανικά περιέχουν ψευδάργυρο σε προσμίξεις. Οι ερευνητές Kandersson (1977) και ο Adriano (1986), υπολόγισαν ότι η συγκέντρωση του Zn που περιέχεται στα φωσφορικά λιπάσματα κυμαίνεται από 50 μέχρι 1450 mg kg⁻¹ λιπάσματος, στον ασβέστη από 10 μέχρι 450 mg kg⁻¹ ασβέστη, ενώ στην κόπρο των ζώων από 15 μέχρι 250 mg kg⁻¹ κόπρου.



Οι ίδιοι ερευνητές αναφέρουν ότι υπάρχουν παρασιτοκτόνα τα οποία περιέχουν Zn μέχρι και 25% της μάζας τους και για το λόγο αυτό θεωρείται ότι συμβάλλουν σημαντικά στην αύξηση της ρύπανσης των καλλιεργούμενων εδαφών.

✓ Προσθήκη ψευδαργύρου από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού

Η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού συχνά χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της γονιμότητας των εδαφών, εξαιτίας των σημαντικών ποσοτήτων αζώτου, φωσφόρου και οργανικής ουσίας που περιέχει. Η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού συχνά περιέχει Zn που κυμαίνεται σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων, συνήθως υψηλότερες από τις τιμές των συγκεντρώσεων Zn που υπάρχουν στο έδαφος (Webber et al., 1984).

Ο ερευνητής Davis (1980), οι ερευνητές Dowdy et al., (1976) και ο ερευνητής O' Riordan (1986), υπολόγισαν ότι η ποσότητα του Zn στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού βρίσκεται σε ποσότητες 4100, 1500 και 2790 mg Zn kg⁻¹ ξηρής ουσίας.

Οι ερευνητές Verloo και Tack (1988), υπολόγισαν ότι η κόπρος, τα ανόργανα λιπάσματα, οι κομπόστες και η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού συμβάλλουν στη ρύπανση των αγροτικών περιοχών ως εξής:

- κόπρος 70%,
- ατμοσφαιρική απόθεση 25%,
- ανόργανα λιπάσματα 4,5%,
- κομπόστες 0,3%,
- ιλύς βιολογικού καθαρισμού 0,2%.

➤ Ατμοσφαιρική απόθεση

Οι κυριότερες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης από Zn είναι η καύση του κάρβουνου και των υπόλοιπων ορυκτών καυσίμων, καθώς και η επιμετάλλωση (smelting of non-ferrous metals).

Οι παγκόσμιες απαιτήσεις σε καύσιμα καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό ρύπανσης του εδάφους από ψευδάργυρο. Σύμφωνα με τους Kabata και Pendias (1984), η ατμοσφαιρική απόθεση σε ψευδάργυρο υπολογίστηκε σε 11×10^6 t. το 1984. Η ποσότητα αυτή συγκρινόμενη με την ποσότητα το έτος 1995 είναι κατά 100% υψηλότερη.

Εκτός από τις καύσεις και τις επιμεταλλώσεις τονίζεται ότι υπάρχουν και φυσικές πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης, όπως οι εκπομπές των αερίων από τα ηφαίστεια, καθώς και η σκόνη, με τα αιωρούμενα σωματίδια τα οποία σκορπίζονται στον αέρα.

➤ Χημική συμπεριφορά του ψευδαργύρου στο έδαφος

Στο έδαφος ο Zn εμφανίζεται με τις εξής μορφές:

- Υδατοδιαλυτές μορφές Zn: Οι μορφές αυτές αποτελούν το σύνολο των ενώσεων του Zn που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα.
- Ανταλλάξιμες μορφές Zn: Οι ανταλλάξιμες μορφές του Zn συγκρατούνται στη στερεή φάση του εδάφους.



- **Συμπλοκοποιημένες μορφές Zn:** Οι μορφές αυτές του Zn δημιουργούν σύμπλοκες ενώσεις με οργανικούς υποκαταστάτες. Στην ίδια κατηγορία περιλαμβάνονται οι ενώσεις του μετάλλου που είναι προσροφημένες στην οργανική ουσία.
- **Μορφές Zn που είναι προσροφημένες-δεσμευμένες από τα ορυκτά της αργίλου και από τα αδιάλυτα μεταλλικά οξείδια.**
- **Μορφές του Zn σε μητρικά πετρώματα**
Οι μορφές του Zn που είναι βιοδιαθέσιμες, δηλαδή είναι δυνατό να προσληφθούν από τα φυτά είναι οι υδατοδιαλυτές.

Οι ανωτέρω μορφές του Zn καθώς και η συγκέντρωση αυτών εξαρτάται από τις σταθερές όπως:

- Η καταβύθιση και διάλυση.
- Η συμπλοκοποίηση και απελευθέρωση του μετάλλου κατά την αντίστροφη διαδικασία.
- Η προσρόφηση και εκρόφηση.

Τα τελικά προϊόντα των αντιδράσεων εξαρτώνται από τους κατωτέρω παράγοντες:

- Από τη συγκέντρωση των ιόντων Zn^{2+} καθώς και την παρουσία άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα.
- Από το είδος και τον αριθμό των επιφανειών προσρόφησης της στερεής φάσης του εδάφους.
- Από τη συγκέντρωση των υποκαταστατών που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα και οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να σχηματίζουν οργανικές ενώσεις του Zn.
- Από την τιμή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδάφους.

Αν μεταβληθούν μία ή περισσότερες παράμετροι της συνολικής ισορροπίας, τότε θα σημειωθεί μετακίνηση προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά των επιμέρους ισορροπιών μέχρις ότου στο σύστημα αποκατασταθεί μια νέα κατάσταση χημικής ισορροπίας.

Οι παράγοντες που είναι δυνατό να μετατοπίσουν τη χημική ισορροπία

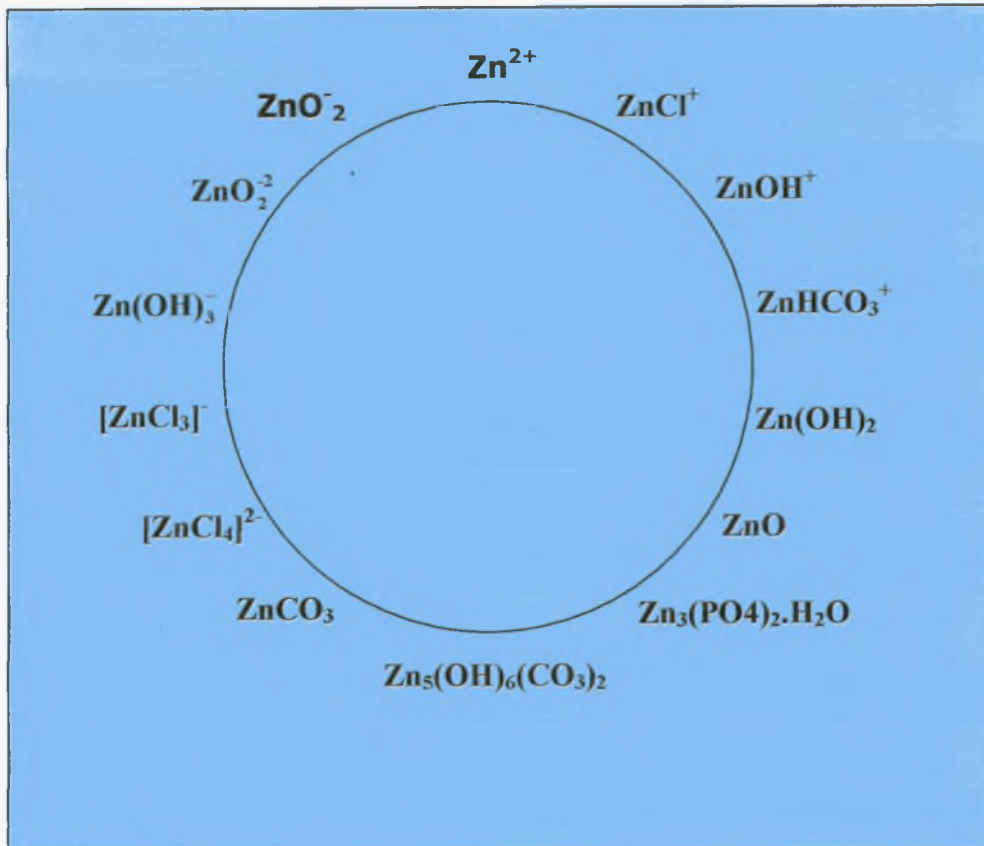
είναι οι κατωτέρω:

- Το φυτό και οι ρυθμοί πρόσληψης του ψευδαργύρου από αυτό.
- Απώλειες του ψευδαργύρου κατά την έκπλυση των εδαφών.
- Προσθήκη του Zn στο έδαφος είτε από αυξημένη γεωργική δραστηριότητα, είτε από αέριες αποθέσεις.
- Μεταβολή του % ποσοστού της υγρασίας του εδάφους.
- Μεταβολή της τιμής του pH του εδάφους.
- Ανοργανοποίηση της οργανικής ουσίας που περιέχεται στο έδαφος.
- Μεταβολή της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής που περιέχεται στο έδαφος.

Στο έδαφος ο Zn εμφανίζεται πιο συχνά με τη μορφή του δισθενούς ιόντος Zn^{2+} . Οι παράγοντες που καθορίζουν την κίνηση του ψευδαργύρου στο έδαφος είναι οι ίδιοι όπως και στην περίπτωση του χαλκού, αλλά ο ψευδάργυρος εμφανίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην υδατοδιαλυτή του μορφή σε σχέση με το χαλκό (Hinz και Selim, 1994).

Οι μηχανισμοί που διέπουν την προσρόφηση του ψευδαργύρου από το έδαφος δεν είναι αρκετά γνωστοί. Πλήθος επιστημόνων έχουν ασχοληθεί με τις αντιδράσεις προσρόφησης ανάμεσα στον ψευδάργυρο και τα συστατικά του εδάφους, όπως οι Lindsay (1972), οι Farrah και Pickering (1977), ο Peneva (1976), οι Kuo και Mikkelsen (1979), οι Wada και Abd-Elfattah (1978), οι Bruemmer et al. (1988).

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται οι ιονικές μορφές, καθώς και οι ενώσεις του ψευδαργύρου (Zn) στο έδαφος.



Η προσρόφηση του Zn από το έδαφος γίνεται με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Ο ένας μηχανισμός αναφέρεται σε όξινο περιβάλλον που εξαρτάται από τις επιφάνειες ιονανταλλαγής και ο άλλος σε αλκαλικό περιβάλλον ο οποίος θεωρείται χημειορόφηση. Η χημειορόφηση εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία στο εδαφικό διάλυμα οργανικών υποκαταστατών.

Οι ερευνητές McBride και Blasiac, υποστήριξαν ότι η συγκράτηση του υδροξειδίου του Zn από τις επιφάνειες της αργίλου καθορίζεται σε σημαντικό βαθμό από την τιμή του pH. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση του ιόντος Zn^{2+} είναι δυνατό να ελαττωθεί σε $pH < 7$ από την παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων. Αυτό συντελεί σε μεγάλη κινητικότητα και έκπλυση του Zn από τα όξινα ελαφριά σύστασης εδάφη.

Σε υψηλότερες τιμές pH και με αύξηση της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων, η διαλυτότητα του Zn οφείλεται στο σχηματισμό οργανοψευδαργυρικών ενώσεων.

Οι ερευνητές Zygin et al. (1976), υποστηρίζουν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του Zn συγκρατείται από τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου (σε ποσοστό 14-38%), από τα ορυκτά της αργίλου (24-63%), ενώ οι υδατοδιαλυτές ενώσεις ανέρχονται σε 1 μέχρι 20%, τα δε σύμπλοκα με τις οργανικές ενώσεις σε ποσοστό 1,5 μέχρι 2,3% της συνολικής ποσότητας του Zn στο έδαφος.

Οι ερευνητές Wada και Abd-Elfattah (1978), διαπίστωσαν ότι η μεγαλύτερη τάση για προσρόφηση από τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου, παρουσιάζεται από τον αλλουσίτη, τον αλλοφανή, ενώ η μικρότερη από το μοντμοριλλονίτη. Οι ερευνητές De Mumbgum και Jackson (1956) και οι ερευνητές Bingham et al. (1965), υποστηρίζουν ότι ο μοντμοριλλονίτης, συγκρατεί μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου κυρίως σε ουδέτερο και αλκαλικό περιβάλλον διότι οι μορφές του ψευδαργύρου που είναι δυνατό να προσροφηθούν είναι προϊόντα υδρόλυσης του Zn. Επίσης ο Zn καταβυθίζεται με τη μορφή του $Zn(OH)_2$. Οι ερευνητές τους Misra και Tiwaris (1966), υποστηρίζουν ότι ο Zn σχηματίζει ανθρακικά άλατα.

Ο ερευνητής Kiekens (1975), μελέτησε την αντίστροφη πορεία της αντίδρασης:



Η ανωτέρω αντίδραση είναι αντιστρεπτή αν $K_1 = 1/K_2$. Το φαινόμενο της υστέρησης παρατηρείται όταν $K_1 \neq 1/K_2$, και έτσι δεν επιτυγχάνεται αποκατάσταση της ισορροπίας και προς τις δύο κατευθύνσεις.

Στην εικόνα 5.17 η ποσότητα του Zn που προσροφάται από το έδαφος με την ανταλλαγή Zn^{2+}/Ca^{2+} (προσρόφηση Zn^{2+} , εκρόφηση Ca^{2+}) και η ποσότητα του Zn που εκροφάται από το έδαφος με την ανταλλαγή Ca^{2+}/Zn^{2+} (προσρόφηση Ca^{2+} , εκρόφηση Zn^{2+}), παρουσιάζεται σε συνάρτηση με τις ισοδύναμες ποσότητες των ιόντων ($N_{Zn^{2+}}$ και $N_{Ca^{2+}}$). Ως ισοδύναμη ποσότητα του Zn^{2+} ($N_{Zn^{2+}}$) ορίζεται ο λόγος της συγκέντρωσης του Zn^{2+} ως προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων των ιόντων $Zn^{2+} + Ca^{2+}$ στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας. Η οργανική ουσία του εδάφους, δεσμεύει το ψευδάργυρο που βρίσκεται στο έδαφος δημιουργώντας σταθερούς δεσμούς με τη βοήθεια των ομάδων -OH, -COOH, -SH, -C=O και -CHO που περιέχει.

Τα χημικά οξέα είναι διαλυτά μόνο σε αλκαλικό περιβάλλον, τα φουλβικά οξέα όμως είναι διαλυτά τόσο σε όξινο, όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον. Τα φουλβικά οξέα σχηματίζουν πιο συχνά σύμπλοκα με τα ιόντα του δισθενούς ψευδαργύρου, σε

ένα μεγάλο εύρος τιμών pH. Ένα μεγάλο ποσοστό του Zn που βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα, αλλά και στα επιφανειακά ύδατα εμφανίζεται ενωμένο με μία οργανική ένωση χαρακτηριστικού κίτρινου χρώματος, η οποία έχει ιδιότητες ανάλογες με αυτές των φουλβικών οξέων.

Οι αντιδράσεις ανάμεσα στις οργανικές ουσίες του χούμου και του Zn έχουν μελετηθεί από μεγάλο αριθμό ερευνητών: Verloo, (1974); Geering και Hodgson, (1969); Norvell, (1991); Mortensen, (1963); Stevenson και Ardakani, (1991); Sillanpa, (1982). Οι ερευνητές αυτοί κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα φουλβικά οξέα παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς το μεταλλικό κατιόν, η εκλεκτικότητα αυτή εκφράζεται από τις σταθερές σταθερότητας που έχουν τα σύμπλοκα του μετάλλου με τα οξέα αυτά. Η τιμή των σταθερών σταθερότητας αυξάνεται με την αύξηση της τιμής του pH. Ο Verloo (1979), έδειξε ότι η K παρουσιάζει δύο μέγιστες τιμές, μία σε pH=6 και μία σε pH=9. Οι τιμές αυτές μπορεί να οφείλονται στη διάσταση των λειτουργικών καρβοξυλικών και υδροξυλικών ομάδων στο μόριο των φουλβικών οξέων.

➤ Μέθοδοι προσδιορισμού του ψευδαργύρου στο έδαφος

Η ολική ποσότητα του Zn στο έδαφος προσδιορίζεται με:

- Πέψη του εδαφικού δείγματος σε ειδικές οβίδες με θέρμανση με μίγμα οξέων: HCl, HNO₃, HF.
- Πέψη του δείγματος του εδάφους χωρίς όμως να περιέχεται η ποσότητα του Zn που είναι προσροφημένη στα πυριτικά άλατα. Πραγματοποιείται πέψη του εδαφικού δείγματος σε ειδική συσκευή πέψης με μίγμα οξέων: HCl και HNO₃ σε αναλογία 3:1 (Βασιλικό ύδωρ).
- Πέψη του δείγματος του εδάφους με μίγμα οξέων: HCl, HNO₃ και HClO₄. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στις περιπτώσεις εκείνες που το ποσοστό της οργανικής ουσίας ξεπερνά το 20%.

Για τον προσδιορισμό της ποσότητας του ψευδαργύρου που είναι διαθέσιμη στα φυτά, έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς από πολλούς ερευνητές διάφορα εκχυλιστικά μέσα όπως:

- 0,5 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + 0,02 M EDTA pH =4,65 (Larkanen και Ervio, 1971)
- 0,005 M DTPA + 0,01 M CaCl_2 + 0,1 M TEA pH=7,3 (Lindsay και Norvell, 1969)
- 1 M NH_4HCO_3 + 0,005 M DTPA pH=7,6 (Soltanpour και Schwab, 1977)
- 0,1 M HCl (Viets et al., 1954; Nelson et al., 1959)
- 2 N MgCl_2 (Stewart και Berger, 1959)
- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + EDTA (Trierweiler και Lindsay, 1969)
- 0,1 M NaNO_3 (Hani και Gupta, 1983)
- 0,05 M CaCl_2 (Saurbeck και Styperek, 1985)
- 0,5 M HNO_3 (Cottenie et al., 1982)
- 0,5 N CH_3COONa + DTPA pH =4, 8 (Wolf, 1982).

Το εκχυλιστικό διάλυμα (0,005 M DTPA + 0,01 M CaCl_2 + 0,1 M TEA, pH=7,3) χρησιμοποιείται συχνά για τον προσδιορισμό της διαθέσιμης ποσότητας του Zn.

➤ Ο ψευδάργυρος στο σύστημα έδαφος – φυτό

- ✓ Ο ψευδάργυρος στη θρέψη των φυτών

Τροφοπενίες ψευδαργύρου είναι δυνατό να παρατηρηθούν στις εξής κατηγορίες εδαφών:

- Σε εδάφη τα οποία είναι όξινα και πολύ ξεπλυμένα.
- Σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, διότι το ποσοστό του υδατοδιαλυτού Zn αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού της οργανικής ουσίας του εδάφους.
- Σε εδάφη ουδέτερα ή αλκαλικά. Το ποσοστό του Zn που είναι διαθέσιμο στα φυτά μειώνεται με την ανύψωση της τιμής του pH του εδάφους εξαιτίας της αυξημένης προσρόφησης του Zn από τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες του εδάφους.
- Σε εδάφη με χαμηλές θερμοκρασίες ελαττώνεται η πρόσληψη του Zn από τα φυτά, κυρίως λόγω της μικρότερης ανάπτυξης των ριζών.

- Σε εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου ελαττώνεται η διαθεσιμότητα και η πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά. Μεταξύ των στοιχείων ψευδαργύρου και φωσφόρου αναπτύσσονται έντονα ανταγωνιστικά φαινόμενα. Η ανταγωνιστική δράση του ψευδαργύρου με το φώσφορο σχετίζεται με τις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στη ριζόσφαιρα. (Olsen, 1972; Smilde et al., 1974).

Η ανταγωνιστικότητα του ψευδαργύρου και των στοιχείων σίδηρος, χαλκός, άζωτο και ασβέστιο εμφανίζεται όταν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών είναι υψηλές και δημιουργούν ανταγωνιστική δράση με τον Zn με αποτέλεσμα τη μείωση της ικανότητας των φυτών να προσλαμβάνουν Zn. Η εμφάνιση τροφοπενιών Zn εξαρτάται από το είδος του φυτού.

Το κριθάρι, η σίκαλη, η βρώμη, το σιτάρι και το ρύζι είναι φυτά που δεν είναι ευαίσθητα στις τροφοπενίες Zn. Οι πατάτες, οι τομάτες, τα κρεμμύδια, η μηδική, το σόργο είναι μετρίως ευαίσθητα φυτά στις τροφοπενίες Zn ενώ το καλαμπόκι, το λινάρι, η σόγια και τα φασόλια είναι φυτά πολύ ευαίσθητα στις τροφοπενίες Zn. Επίσης τα οπωροφόρα δένδρα μηλιές, λεμονιές, ροδακινιές και το αμπέλι είναι πολύ ευαίσθητα στις τροφοπενίες Zn.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα συμπτώματα από τις τροφοπενίες ψευδαργύρου σε ορισμένα φυτά

Χαρακτηριστικά συμπτώματα τροφοπενιών Zn σε φυτά

Φυτό	Συμπτώματα	Βιβλιογραφία
Μηλιά (Malus spp)	Στα φύλλα που εκπτύσσονται την άνοιξη, παρουσιάζονται μικρές χαρακτηριστικές κηλίδες.	Davidson και Judkins, (1949)
Εσπεριδοειδή (Citrus Fruits)	Τα φύλλα γίνονται χλωρωτικά.	Camp et al. (1949)
Καλαμπόκι (Zea mays)	Τα φύλλα γίνονται χλωρωτικά και παρουσιάζουν ένα λευκό υμένιο προς το κάτω μέρος τους.	Krantz και Brown, (1961) Barnette και Warner, (1953) Barnette et al. (1936)
Πατάτα (Solanum tuberosum)	Τα φύλλα παρουσιάζουν ιριδίζουσες, καφέ χρώματος κηλίδες.	Jones et al. (1949)
Καπνός (Nicotiana tabacum)	Τα φύλλα αρχικά λεπταίνουν και τελικά νεκρώνονται	McMurtrey, (1949)
Τομάτα (Lycopersicon esculentum)	Τα φύλλα παρουσιάζουν χλωρωτικά φαινόμενα κάμπτονται προς το εσωτερικό του φυτού.	Lingle et al. (1958)

➤ **Τοξικά συμπτώματα Zn στα φυτά παρουσιάζονται στα εξής εδάφη:**

- Σε όξινα εδάφη με μεγάλο ποσοστό οργανικής ουσίας.
- Σε εδάφη που είναι ρυπασμένα από ψευδάργυρο προερχόμενου από επιμεταλλώσεις.
- Σε εδάφη τα οποία έχουν προκύψει από αποσάθρωση μητρικών πετρωμάτων που είναι πλούσια σε ψευδάργυρο.

Τα κυριότερα συμπτώματα τοξικότητας των φυτών από το ψευδάργυρο είναι τα χλωρωτικά, κυρίως στα νεαρά φύλλα και προβλήματα στην ανάπτυξη των φυτών. Οι βιοχημικές διεργασίες που γίνονται στο φυτό όταν οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα υψηλές είναι παρόμοιες με αυτές του χαλκού. Ο ψευδάργυρος όμως θεωρείται ένα από τα λιγότερο φυτοτοξικά βαρέα μέταλλα. Το όριο φυτοτοξικότητας καθορίζεται από το είδος του φυτού και το γενότυπό του. Τα συνήθη όρια φυτοτοξικότητας σε μεγάλο αριθμό φυτών κυμαίνονται από 100 μέχρι 500 mg L⁻¹ (Macnicol και Beckett, 1985).

Τα περισσότερα όμως είδη φυτών είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά σε μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου.

➤ Πρόσληψη και μεταφορά του ψευδαργύρου στα φυτά

Η πρόσληψη του Zn από τα φυτά εξαρτάται από τη συγκέντρωση αυτού στο εδαφικό διάλυμα ή από τη συγκέντρωση αυτού στο θρεπτικό διάλυμα όπου αναπτύσσονται τα φυτά. Στην εικόνα 5.18 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε Zn στα φυτά, σε σχέση με τη συγκέντρωση αυτού στο έδαφος,

Οι μορφές με τις οποίες ο Zn προσλαμβάνεται από τα φυτά

είναι οι εξής:

- Zn σε μεταλλική μορφή,
- Zn⁺ κυρίως ως προϊόν υδρόλυσης και
- με τη μορφή συμπλόκων ενώσεων με την οργανική ουσία του εδάφους (Weinberg, 1977; Halvorsen και Lindsay, 1977).

Ο ψευδάργυρος σχηματίζει δεσμούς στο εσωτερικό των φυτών με χαμηλού μοριακού βάρους πρωτεΐνες.

Ο ρυθμός πρόσληψης του Zn από τα φυτά εξαρτάται από το είδος του φυτού, από τον τύπο του εδάφους ως και από την παρουσία του ασβεστίου στο έδαφος (Ibekwe et al., 1998; Brown et al., 1995). Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η πρόσληψη του Zn από τα φυτά σε σχέση με το λόγο Ca / Zn στο εδαφικό διάλυμα. Η κίνηση του Zn στα φυτικά μέρη είναι υψηλότερη σε σχέση με την κίνηση του χαλκού. Τούτο

συμβαίνει μόνο όταν η συγκέντρωση του Zn στο εδαφικό διάλυμα είναι υψηλή. Στις περιπτώσεις που η συγκέντρωση του Zn είναι χαμηλή, μειώνεται και η κίνησή του προς τα διάφορα όργανα του φυτού.

Η περιεκτικότητα των ριζών σε Zn είναι υψηλότερη από την περιεκτικότητά αυτού στο υπέργειο τμήμα.

Ο βιοχημικός ρόλος του ψευδαργύρου στα φυτά είναι σημαντικός, καθώς αποτελεί δομικό συστατικό μεγάλου αριθμού ενζύμων: δεϋδρογονασών, πρωτεϊνασών και πεπτιδασών. Η βασική λειτουργία του Zn στα φυτά είναι ότι συμμετέχει στο μεταβολισμό των υδρογονανθράκων και των πρωτεϊνών, αλλά και στο σχηματισμό των ριβοσωμάτων.

Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Για τη στατιστική ανάλυση και τη τελική παρουσίαση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα Microsoft Excel και το πρόγραμμα E.S.R.I ArcGIS v.9.1.

Σε κάθε περίπτωση υπολογίστηκε η μέγιστη, η ελάχιστη και η μέση τιμή κάθε παραμέτρου καθώς και η τυπική απόκλιση (Standard deviation) και ο συντελεστής παραλλακτικότητας (Coefficient of Variance).

Για την εύρεση της σχέσης μεταξύ των τιμών δύο παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε η ευθεία συμμεταβολή (Linear Regression).

Εφαρμογή της τηλεπισκόπησης

Για τη διενέργεια της Τυχαίας δειγματοληψίας (random sampling) στην ευρύτερη περιοχή του Αλμυρού χρησιμοποιήθηκε ορθοφωτοχάρτης της περιοχής. (πηγή: Φλωράς Σ.)

Οι αρχικοί ορθοφωτοχάρτες της Τοπογραφικής Υπηρεσίας του Υπουργείου Γεωργίας ήταν σε ψηφιακή μορφή και ήταν γεωγραφικά διορθωμένοι και προβεβλημένοι στο γεωγραφικό προβολικό σύστημα (σε μοίρες).

Οι ψηφιακοί ορθοφωτοχάρτες συνενώθηκαν με το κατάλληλο λογισμικό πρόγραμμα και αποτέλεσαν τον βασικό ορθοφωτοχάρτη της περιοχής μελέτης.

Ψηφιακοί θεματικοί χάρτες

Για τη κατασκευή των ψηφιακών θεματικών χαρτών, που αφορούν τη περιοχή της μελέτης, αρχικά έγινε η ψηφιοποίηση με τη βοήθεια τοπογραφικών χαρτών της περιοχής του Αλμυρού. Η διαδικασία έχει ως εξής: Τοποθετείται ο χάρτης με προσοχή στο ψηφιοποιητή και ξεκινάει η διαδικασία της ψηφιοποίησης. Ορίζονται τα αρχικά όρια των χαρτών και προσδιορίζονται οι μονάδες του ψηφιοποιητή σε ίντσες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η δόμηση της Γεωγραφικής Βάσεως Δεδομένων με τα επίπεδα που είναι απαραίτητο να ψηφιοποιηθούν. (Φλωράς Σ., 2004). Τα επίπεδα που τελικά ψηφιοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- Σημεία δειγματοληψίας (σημεία)
- Οδικό δίκτυο (γραμμές)
- Ισούψεις (γραμμές)
- Υδρογραφικό δίκτυο (γραμμές)
- Υψομετρικά σημεία (σημεία)
- Επίπεδο των tics (σημεία αναφοράς)

Τυπικά τα επίπεδα οργανώνονται έτσι ώστε τα σημεία, οι γραμμές και τα πολύγωνα να αποθηκεύονται σε ξεχωριστά επίπεδα και shapefiles. Για παράδειγμα οι δρόμοι παριστάνονται με γραμμές και αποθηκεύονται ως ένα επίπεδο, ενώ τα σημεία δειγματοληψίας παριστάνονται ως σημεία και αποθηκεύονται σε άλλο επίπεδο.

Τα γεωγραφικά χαρακτηριστικά μπορούν επίσης να οργανωθούν θεματικά σύμφωνα με αυτό που αντιπροσωπεύουν.

Σε κάθε χάρτη ψηφιοποιείται αρχικά ένα κενό επίπεδο με τα tics. Στη συνέχεια ψηφιοποιούνται ως ανεξάρτητα επίπεδα τα υψομετρικά σημεία, οι ισούψεις, οι δρόμοι και τέλος τα σημεία δειγματοληψίας.

Από τη στιγμή που κάθε θεματικός χάρτης ψηφιοποιείται, αυτομάτως τα γεωγραφικά χαρακτηριστικά βρίσκονται αποθηκευμένα με τη μορφή χ και ψ συντεταγμένων στη ψηφιακή βάση δεδομένων μαζί με τις περιγραφικές πληροφορίες τους σε ένα πίνακα γνωστό ως πίνακα πληροφοριών των γεωγραφικών χαρακτηριστικών ή AAT (Arc Attribute Table) και PAT (Polygon ή Point Attribute table) για τα σημεία, τις γραμμές και τα πολύγωνα.

Τέλος δημιουργούνται μητρικά tic αρχεία και γίνεται αρίθμηση κάθε tic με ένα μοναδικό αριθμό ID και ορισμός των συντεταγμένων για κάθε tic με βάση τις συντεταγμένες του χάρτη. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται ένας πίνακας με τα ID των tics και τις συντεταγμένες. Ακολουθεί προσδιορισμός και διόρθωση τυχόν λαθών της ψηφιοποίησης. (Φλωράς Σ., 2004)

Προσδιορισμός λαθών από την ψηφιοποίηση

Μετά τη διαδικασία της ψηφιοποίησης εφαρμόστηκε το **ARC/INFO v.9** προκειμένου να γίνει επισήμανση και μετέπειτα διόρθωση λαθών. Το **ARC/INFO v.9**, δίνει τη δυνατότητα να εντοπιστούν τυχόν ατέλειες στην απόδοση της πραγματικότητας καθώς προσδιορίζει με ειδικά σύμβολα τα λάθη στην ψηφιοποίηση.

Μερικά από τα συνήθη λάθη τα οποία η τοπολογία μπορεί να προσδιορίσει είναι :

- Τόξα που δεν συνδέονται μεταξύ τους,
- Πολύγωνα ανοιχτά,
- Πολύγωνα που δεν έχουν label point ή που έχουν περισσότερα από ένα και
- Ταυτότητες σημείων που δεν είναι μοναδικές

Το **ARC/INFO v.9** παρέχει για δημιουργία τοπολογίας αυτόματα δύο εντολές : **build** και **clean**. Η εντολή **build** χρησιμοποιείται για τα σημεία, τις γραμμές και τα πολύγωνα ενώ η **clean** μόνο για τις γραμμές και τα πολύγωνα. Τα παραπάνω λάθη αντιμετωπίστηκαν με την εντολή **build** για δημιουργία τοπολογίας.

Είναι απαραίτητο και πρέπει να δίδεται ιδιαίτερη προσοχή στην αποφυγή ή στη διόρθωση μικρών λαθών κατά την ψηφιοποίηση και τούτο διότι υπάρχει η δυνατότητα να δημιουργηθούν στρεβλώσεις, μεταξύ των διαφόρων επιπέδων. Έτσι, αν οι συντεταγμένες δε συμπίπτουν ακριβώς, θα υπάρξουν προβλήματα ταύτισης : π.χ. δημιουργία ανεπιθύμητων στενόμακρων πολυγώνων, ανώμαλες άκρες στους χάρτες και ανακριβείς μετρήσεις στην επεξεργασία δεδομένων.

Για να μετατραπούν οι μονάδες των TICS σε δεκαδικές μοίρες, οι μοίρες αφήνονται ως έχουν και ως δεκαδικό μέρος αθροίζονται τα αποτελέσματα της διαίρεσης των μεν λεπτών της μοίρας με το 60, των δε δευτερολέπτων με το 3600.

Οι ψηφιοποιημένοι χάρτες, με τη χρήση των εντολών **mapjoin**, **append** και **edgematch** του **ARC/INFO v. 9**, ενώθηκαν σε ένα ενιαίο χάρτη.

Σύστημα προβολής χαρτών

Οι περισσότεροι χάρτες παρουσιάζουν τα δεδομένα σύμφωνα με ένα αναγνωρισμένο σφαιρικό σύστημα συντεταγμένων όπως είναι για παράδειγμα το Universal Transverse Mercator (UTM), το Albers Conical Equal (ACE) και το Area Polar Stereographic System (APSS). Πρόκειται για παραδείγματα προβολών χαρτών που χρησιμοποιούνται για να παραστήσουν ελλειπτικά χαρακτηριστικά σε μια επίπεδη επιφάνεια. Βέβαια τα προβολικά συστήματα που υπάρχουν σήμερα είναι πάνω από 300.

Λαμβανομένου υπόψη ότι η Γη είναι ένα σφαιροειδές, πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια μαθηματική μετατροπή για να δημιουργηθεί ένας επίπεδος χάρτης από την σφαιροειδή επιφάνεια. Η μαθηματική αυτή μετατροπή αναφέρεται συχνά ως χαρτογραφική προβολή (map projection). (Φλωράς Σ., 2004)

Οι τιμές του γεωγραφικού πλάτους και μήκους δεν είναι στο Καρτεσιανό Σύστημα Συντεταγμένων αλλά σε ένα γεωγραφικό σύστημα αναφοράς. Οι τιμές όμως αυτές είναι οι πλέον διαθέσιμες ακριβείς μετρήσεις σε πολλούς χάρτες. Με τη βοήθεια του **ARC/INFO v.9**, οι τιμές αυτές μετατράπηκαν σε ένα Καρτεσιανό Σύστημα Προβολής το οποίο ονομάζεται “**ΕΓΣΑ 87**”. Το σύστημα αυτό επιλέχθηκε μεταξύ των άλλων ως το καλύτερο διότι έχει τη μικρότερη παραμόρφωση ως προς την επιφάνεια και ως προς τη διεύθυνση, διατηρεί δηλαδή το σχήμα του χάρτη σχεδόν αναλλοίωτο.

Εφαρμογή του ArcGIS 9.1 Desktop

Το ArcGIS 9.1 Desktop αποτελείται από επιμέρους προγράμματα όπως είναι τα ArcView, ArcMap, ArcEditor και ArcInfo. Το ArcGIS 9.1 Desktop περιλαμβάνει μια ακολουθία ολοκληρωμένων εφαρμογών όπως τα ArcMap, ArcCatalog και ArcToolbox. Με τη χρησιμοποίηση των 3 αυτών εφαρμογών μπορεί να πραγματοποιηθεί οποιαδήποτε εργασία σχετική με GIS, από τις πιο απλές μέχρι τις πιο εξεζητημένες, συμπεριλαμβανομένων της δημιουργίας χαρτών, της διαχείρισης δεδομένων, της γεωγραφικής ανάλυσης και της γεωστατιστικής επεξεργασίας.

Το ArcMap είναι η κεντρική εφαρμογή του ArcGIS 9.1 Desktop. Είναι η εφαρμογή GIS η οποία χρησιμοποιείται για όλες τις εργασίες που έχουν να κάνουν με χάρτες, όπως η χαρτογραφία, η ανάλυση χαρτών και η παρουσίαση αυτών.

Η εφαρμογή του ArcCatalog βοηθά στην οργάνωση και διαχείριση των γεωγραφικών δεδομένων. Περιλαμβάνει εργαλεία για την ανεύρεση γεωγραφικών

πληροφοριών, τη ταχεία προβολή δεδομένων και το καθορισμό της σχηματικής δομής των στρώσεων (layers) των γεωγραφικών δεδομένων.

Το ArcToolbox είναι μια απλή εφαρμογή που περιλαμβάνει διάφορα εργαλεία GIS κατάλληλα για γεωεπεξεργασία. Για παράδειγμα χρησιμεύει στη μετατροπή των δεδομένων και στη προβολή τους στα διάφορα προβολικά συστήματα.

Τέλος, πραγματοποιείται η δόμηση της βάσης δεδομένων με την εισαγωγή των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών αναλύσεων. Στη συνέχεια εφαρμόζεται το ArcGIS Geostatistical Analyst.

ArcGIS Geostatistical Analyst

Το ArcGIS Geostatistical Analyst χρησιμοποιεί ντετερμινιστικές και γεωστατιστικές μεθόδους προκειμένου να μοντελοποιήσει τις επιφάνειες. Περιλαμβάνει εργαλεία για χωρική ανάλυση των δεδομένων (spatial analysis) και ένα γεωστατιστικό μενού (Geostatistical Wizard) που οδηγεί στη διαδικασία δημιουργίας μιας στατιστικά ορθής επιφάνειας. Οι νέες επιφάνειες που δημιουργούνται με τη βοήθεια της Γεωστατιστικής μπορούν να απεικονιστούν σε ένα Γεωγραφικό Σύστημα Πληροφοριών. Με το εργαλείο αυτό, Geostatistical Analyst, επιτυγχάνεται ο συνδυασμός της Γεωστατιστικής και των Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών.

Η δημιουργία επιφανειών με το Geostatistical Analyst περιλαμβάνει τα 3 ακόλουθα βήματα-κλειδιά:

1. Διερευνητική Χωρική Ανάλυση των Δεδομένων (Exploratory spatial data analysis).
2. Ανάλυση της δομής της επιφάνειας (structural analysis).
3. Πρόβλεψη επιφανειών και αιτιολόγηση των αποτελεσμάτων (Surface prediction and assessment of results).

Η διερευνητική χωρική ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιεί τις γνωστές τιμές των δεδομένων για μια συγκεκριμένη περιοχή και αναλύει στατιστικά τα δεδομένα αυτά δημιουργώντας το ιστόγραμμα, την ανάλυση της τάσης των τιμών των μεταβλητών, το γράφημα των Quartiles, τα γραφήματα της ημιπαραλλακτικότητας (semivariogram) και της παραλλακτικότητας (covariance).

Με το Geostatistical Analyst υπάρχει η δυνατότητα να δημιουργήσουμε προβλέψεις με μεγάλη ακρίβεια για τις θέσεις στην ίδια περιοχή όπου δεν έχουν μετρηθεί οι τιμές της μεταβλητής ή των μεταβλητών. Επιπλέον, με τη βοήθεια του εργαλείου αυτού αιτιολογούνται οι στατιστικές ιδιότητες των δεδομένων όπως η

χωρική παραλλακτικότητα, οι επιπτώσεις από τη μεταβλητή αυτή και οι γεωγραφικές τάσεις των χαρακτηριστικών των τιμών.

Η γεωστατιστική ανάλυση των δεδομένων αποτελείται από δύο φάσεις: τη μοντελοποίηση του διαγράμματος της ημιπαραλλακτικότητας ή της παραλλακτικότητας των τιμών των εξεταζομένων ιδιοτήτων ή μεταβλητών της υπό εξέταση περιοχής και την εφαρμογή της γεωστατιστικής μεθόδου Krigging.

Μεγάλος αριθμός από επιμέρους μεθόδους Krigging είναι διαθέσιμος για τη δημιουργία συνεχών επιφανειών χωρικής παραλλακτικότητας στη Γεωστατιστική ανάλυση και περιλαμβάνει την Ordinary Kriging, τη Simple Kriging, την Universal Kriging, την Indicator Kriging, τη Propability Kriging και τη Disjunctive Kriging.

Για όλες τις παραμέτρους που μελετήθηκαν, προκειμένου να γίνει η πρόβλεψη των αγνώστων τιμών χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα η μέθοδος Ordinary Kriging.

Το geostatistical analyst παρέχει ένα αριθμό συγκεκριμένων μοντέλων για την επιλογή του καταλληλότερου. Αυτά τα μοντέλα είναι τα: Sphaerical, Circular, Tetraspherical, Pentaspherical, Exponential, Gaussian, Rational quadratic, Hole effect, K-Bessel, J-Bessel και Stable. Η επιλογή του μοντέλου επηρεάζει τη πρόβλεψη των αγνώστων τιμών, ιδιαίτερα όταν το σχήμα της καμπύλης διαφέρει σημαντικά. Κάθε μοντέλο είναι σχεδιασμένο ώστε να προσεγγίζει διαφορετικούς τύπους φαινομένων όσο το δυνατό καλύτερα.

Το διάγραμμα της ημιπαραλλακτικότητας (semivariogram/covariance wizard) χρησιμοποιήθηκε για να προσαρμοστεί το πιο κατάλληλο μοντέλο πρόβλεψης σε κάθε περίπτωση. Τα αποτελέσματα της εφαρμογής του καλύτερα προσαρμοσμένου μοντέλου, χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για να απεικονιστεί σε χάρτη η συνεχής επιφάνεια της εκτίμησης των αγνώστων τιμών κάθε παραμέτρου.

Ποικίλοι τύποι χαρτών μπορούν να παραχθούν με τη βοήθεια της Γεωστατιστικής ανάλυσης συμπεριλαμβανομένων των χαρτών πρόβλεψης, των χαρτών πιθανότητας και αυτών που αφορούν τα ενδεχόμενα λάθη που προκύπτουν από τη πρόβλεψη του πιο κατάλληλου μοντέλου.

Αν και είναι σχετικά απλό να δημιουργηθεί ένας χάρτης με τη χρησιμοποίηση της Γεωστατιστικής Ανάλυσης, είναι απαραίτητο να εφαρμόζονται ορισμένα βήματα – στάδια:

- Προσθήκη επιπέδων και παρουσίαση τους σε βάση δεδομένων στο ArcMap.
- Προσδιορισμός των στατιστικών ιδιοτήτων των δεδομένων.
- Επιλογή του κατάλληλου μοντέλου για τη δημιουργία επιφάνειας (ESDA).

- Στατιστική επιβεβαίωση του κατάλληλου μοντέλου.
- Σύγκριση των επιφανειών που δημιουργήθηκαν.

Εξέταση της χωρικής παραλλακτικότητας των δεδομένων

Ιστόγραμμα

Οι μέθοδοι χωρικής μεταβλητότητας που χρησιμοποιούνται για να δημιουργήσουν μια επιφάνεια, δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα μόνο εάν τα δεδομένα ακολουθούν κανονική κατανομή (καμπύλη Gauss). Σε περιπτώσεις δεδομένων που δεν ακολουθείται κανονική κατανομή, γίνεται μετατροπή των τιμών προκειμένου να προσομοιάζουν με κανονική κατανομή.

Normal QQPlot

Το εργαλείο αυτό της γεωστατιστικής εφαρμόζεται προκειμένου να γίνει σύγκριση της διασποράς των δεδομένων και της απόκλισης αυτών από την κανονική κατανομή ως ένας επιπλέον δείκτης της κανονικότητας των δεδομένων. Όσο πλησιέστερα στη γραμμή βρίσκονταν τα σημεία, τόσο περισσότερο προσέγγιζε η διασπορά τους τη κανονική.

Cross Validation

Με τη βοήθεια του cross validation μπορεί να διαπιστωθεί εάν ένα μοντέλο προβλέπει ικανοποιητικά τις άγνωστες τιμές. Για όλα τα σημεία το Cross Validation επιλέγει ένα σημείο, προβλέπει τη τιμή αυτού χρησιμοποιώντας τα υπόλοιπα δεδομένα και κατόπιν συγκρίνει τις τιμές που έχουν μετρηθεί και αυτές που έχουν προβλεφθεί.

Το πιο σημαντικό αντικείμενο της αξιολόγησης αυτής είναι η δυνατότητα που παρέχει στο χρήστη να αποφασίσει πιο μοντέλο δίδει τις πιο ακριβείς προβλέψεις.

Η επιλογή του καταλληλότερου μοντέλου πραγματοποιείται λαμβάνοντας υπ' όψη τα ακόλουθα:

- Η τιμή του μέσου όρου να είναι όσο το δυνατό πιο κοντά στη τιμή μηδέν.
- Η τιμή των root-mean-square-error και η τιμή του average standard error να είναι όσο το δυνατό μικρές και να έχουν μικρή μεταξύ τους απόκλιση.
- Η τιμή των root-mean-square-standardized-error να είναι κοντά στη τιμή 1.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°

Δειγματοληψία

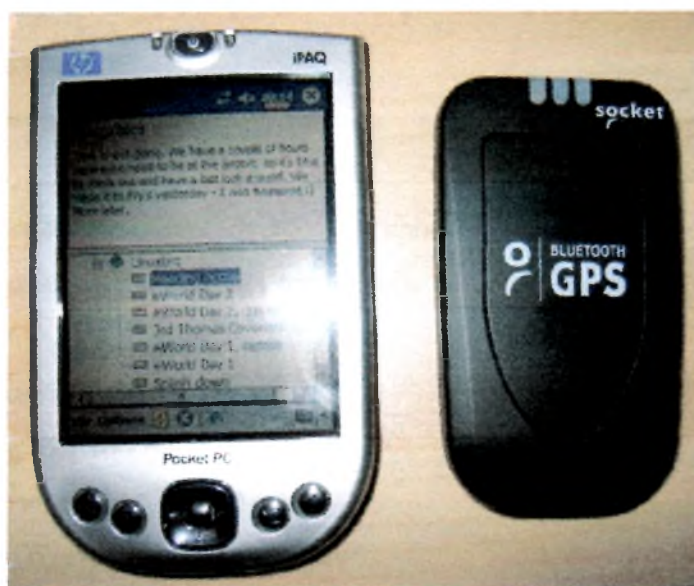
Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε εδάφη της ευρύτερης περιοχής του Αλμυρού Μαγνησίας από 11/5/2005 έως 31/5/2005. Η έκταση της υπό μελέτης περιοχής ήταν περίπου 150.000 στρέμματα. Για την πραγματοποίηση της χρησιμοποιήθηκε ορθοφωτοχάρτης της περιοχής (πηγή: Φλωράς Σ.) και εφαρμόστηκε η μέθοδος της Τυχαίας δειγματοληψίας (random sampling). Τυχαία δειγματοληψία λαμβάνεται όταν οι στατιστικές μονάδες επιλέγονται τυχαία από τον πληθυσμό που είναι προς μελέτη. Αυτό σημαίνει ότι δεν συντελεί στην επιλογή ή όχι μιας στατιστικής μονάδας αυτός που κάνει την δειγματοληψία (δεν υπάρχει υποκειμενικός παράγοντας) και κάθε στατιστική μονάδα έχει γνωστή πιθανότητα να επιλεγεί σαν μονάδα του δείγματος (Τζώρτζιος, 1997).

Το πλεονέκτημα της τυχαίας δειγματοληψίας είναι ότι εμφανίζονται αμερόληπτοι μέσοι όροι και παραλλακτικότητες. Τα μειονεκτήματα της είναι ότι κάθε σημείο είναι αυτοτελές και στο ότι η πλήρης τυχαιοποίηση μπορεί να οδηγήσει σε μια άνιση κατανομή των σημείων δειγματοληψίας, εκτός και αν πολλά σημεία δειγματοληψίας μπορούν να μετρηθούν, πράγμα το οποίο συνήθως εμποδίζεται από το υπερβολικό κόστος (Φλωράς Σ., 2002).



Εικόνα 2.4. Δειγματολήπτης τύπου edelman

Οι θέσεις λήψης των εδαφικών δειγμάτων ήταν τυχαίες και η θέση (συντεταγμένες χ , ψ σε μοίρες) των σημείων δειγματοληψίας καθορίστηκαν με το σύστημα D.G.P.S. (Differential Global Positioning System)



Εικόνα 2.5 Συσκευή G.P.S. (Global Positioning System).

Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας έγινε χρήση D.G.P.S. με σκοπό τον ακριβή εντοπισμό των σημείων δειγματοληψίας και την καταγραφή των συντεταγμένων και του υψομετρικού σημείου αυτών. Ελήφθησαν 100 συνολικά εδαφικά δείγματα μάζας περίπου 1 kg, τα οποία συλλέχθηκαν από βάθος 0–30 cm και από διάφορες καλλιέργειες (πίνακας 2.4). Ο κύριος όγκος των εδαφικών δειγμάτων προέρχεται από καλλιέργειες βάμβακος, σιταριού, μηδικής και ελιάς. Η λήψη των δειγμάτων εδάφους έγινε με τη χρήση εδαφολήπτη τύπου Edelman (εικόνα 2.4) και τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες, ενώ ταυτόχρονα καταγράφηκαν στοιχεία που αφορούσαν τη δειγματοληψία όπως περιοχή δειγματοληψίας, αριθμός τομής, χρήση γης, γεωμορφή, φυσιογραφία, ημερομηνία δειγματοληψίας και γενικές παρατηρήσεις για κάθε δείγμα ξεχωριστά.

Στη συνέχεια τα εδαφικά δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στο Βόλο όπου περίπου η μισή ποσότητα του κάθε εδαφικού δείγματος διατηρήθηκε στον καταψύκτη μέχρι να γίνει ο προσδιορισμός των νιτρικών και νιτροδών ιόντων, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα αφού αεροξηράνθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για χρονικό διάστημα 10 ημερών και αφού διήλθε από κόσκινα (2mm) διατηρήθηκε σε πλαστικές σακούλες.

Εργαστηριακές αναλύσεις των εδαφικών δειγμάτων

✓ Προσδιορισμός του pH

Η τιμή του pH των εδαφικών δειγμάτων προσδιορίστηκε σε υδατικό αιώρημα εδάφους, σε αναλογία 1:1 (w/w) (McLean, 1982).

Αντιδραστήρια και όργανα.

1. Ποτήρι ζέσεως των 100 mL.
2. Ογκομετρικός κύλινδρος των 50 mL.
3. Ρυθμιστικά διαλύματα με pH=4 και pH=7.
4. Πεχάμετρο Crison.
5. Γυάλινη ράβδος.
6. Αποσταγμένο ύδωρ.
7. Ζυγός ακριβείας.

Βαθμονόμηση pH-μέτρου (Crison).

Το pH-μετρο βαθμονομείται με τη βοήθεια των ρυθμιστικών διαλυμάτων με τιμές pH=7 και pH=4 σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή.

Μέθοδος.

Στο ποτήρι ζέσεως των 100 mL φέρονται 30 g αεροξηραθέντος εδάφους και με τη βοήθεια του ογκομετρικού κυλίνδρου προστίθενται 30 mL αποσταγμένου ύδατος. Με τη γυάλινη ράβδο πραγματοποιείται ανάδευση για χρονικό διάστημα 10 λεπτών. Το αιώρημα αφήνεται προς εξισορρόπηση. Στη συνέχεια εισάγεται το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου στο ανώτερο τμήμα του υδατικού αιωρήματος εδάφους και λαμβάνεται η μέτρηση αφού σταθεροποιηθεί το όργανο.

✓ Προσδιορισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας E.C. (Electrical Conductivity)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των εδαφικών δειγμάτων προσδιορίστηκε σε υδατικό αιώρημα εδάφους, σε αναλογία 1:1 (w/w) (McLean, 1982).

Αντιδραστήρια και όργανα.

1. Ποτήρι ζέσεως των 100 mL.
2. Ογκομετρικός κύλινδρος των 50 mL.
3. Ρυθμιστικό διάλυμα 0,1 M KCl.
4. Αγωγιμόμετρο του Οίκου Methrohm
5. Γυάλινη ράβδος.
6. Αποσταγμένο ύδωρ.
7. Ζυγός ακριβείας.
8. Θερμόμετρο.

Βαθμονόμηση αγωγιμομέτρου

Το αγωγιμόμετρο βαθμονομείται με τη βοήθεια του ρυθμιστικού διαλύματος KCl 0.1M. Στους 25 °C η ένδειξή του πρέπει να είναι 1,41 dS/m. Σε διαφορετική θερμοκρασία ρυθμίζεται η ένδειξή του με βάση τις οδηγίες του κατασκευαστή.

Μέθοδος.

Στο ποτήρι ζέσεως των 100 mL φέρονται 30 g αεροξηραθέντος εδάφους και με τη βοήθεια του ογκομετρικού κυλίνδρου προστίθενται 30 mL αποσταγμένου ύδατος. Με τη γυάλινη ράβδο πραγματοποιείται ανάδευση για χρονικό διάστημα 10 λεπτών. Στη συνέχεια εισάγεται το αγωγιμόμετρο στο εδαφικό αιώρημα και λαμβάνεται η μέτρηση ενώ ακόμα τα εδαφικά τεμαχίδια βρίσκονται σε αιώρηση. Για τη διατήρηση των εδαφικών τεμαχιδίων σε αιώρηση ανακινείται ελαφρά το αγωγιμόμετρο. Λαμβάνεται η ένδειξη του αγωγιμομέτρου αφού σταθεροποιηθεί για περίπου 10 sec.

- ✓ Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας

Χρησιμοποιήθηκε η τροποποιημένη μέθοδος των Nelson and Sommers (1982).

Όργανα - σκεύη

- Κωνικές ευρύλαιμες φιάλες των 500mL
- Ζυγός ακριβείας δύο δεκαδικών ψηφίων
- Σιφώνια 20mL, 10mL, 1mL
- Προχοίδα

Αντιδραστήρια

-Πρότυπο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$, 1N. Ζυγίστηκαν 49,04g $K_2Cr_2O_7$, το οποίο είχαν προηγουμένως ξηραθεί στους $105^{\circ}C$ για 1 ώρα και διαλύθηκαν σε αποσταγμένο νερό. Μεταφέρθηκαν στη συνέχεια σε ογκομετρική φιάλη των 1000mL η οποία συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με αποσταγμένο νερό.

-Πυκνό H_2SO_4 (96% και άνω w/w), του εμπορίου.[Όταν στο έδαφος υπήρχαν Cl^- γίνονταν προσθήκη $15\text{ gr L}^{-1} Ag_2SO_4$ στο οξύ].

-Πυκνό H_3PO_4 (96% και άνω w/w), του εμπορίου.

-Πρότυπος τιτλοδότης, διάλυμα $FeSO_4$ 0,5N. Διαλύθηκαν 139g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ σε αποσταγμένο νερό και προστέθηκαν 15mL πυκνού H_2SO_4 . Ακολούθησε ψύξη και αραιώση μέχρι όγκου 1000 mL.

Για την συγκέντρωση του αντιδραστηρίου γίνονταν έλεγχος πριν τη χρήση, με τιτλοδότηση με 10mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 1N.

-Δείκτης ο-φαινανθρολίνης, η οποία είχε συμποκοποιηθεί με διάλυμα $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,025M: 14,85 g από το αντιδραστήριο της ο-φαινανθρολίνης και 6,95 gr από το αντιδραστήριο $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, ζυγίστηκαν και διαλύθηκαν σε μικρή ποσότητα αποσταγμένου νερού. Ακολούθησε αραιώση σε ογκομετρική φιάλη των 1000mL με αποσταγμένο νερό.

Μέθοδος

Ζυγίστηκαν 0,2-1,0g αεροξηραθέντος εδάφους, που είχε λειοτριβηθεί και κοσκινιστεί με κόσκινο (όχι μεταλλικό), διαμέτρου 0,5mm. Το δείγμα μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη των 500mL. Κατόπιν, προστέθηκαν 10mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 1N και ανακινήθηκε ελαφρά η φιάλη, έτσι ώστε να διασπαρθεί το δείγμα πλήρως στο

διάλυμα. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 20mL πυκνού H₂SO₄. Η φιάλη ανακινήθηκε για ένα λεπτό και αφήθηκε σε ηρεμία για 30 λεπτά της ώρας. Κατόπιν, προστέθηκαν 200mL αποσταγμένου νερού, 10mL H₃PO₄ και 1mL δείκτη ο-φαινανθρολίνης. Τελικά, ογκομετρήθηκε η περίσσεια του K₂Cr₂O₇ με το διάλυμα FeSO₄ μέχρις αλλαγής του χρώματος του δείκτη από μπλε σε κόκκινο. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε και ο τυφλός προσδιορισμός της κανονικότητας του πρότυπου τιτλοδότη, FeSO₄ 0,5N. Όταν γίνονταν αναγωγή από τον οργανικό άνθρακα περισσότερο από 75% των ιόντων Cr₂O₇⁻², τότε ο προσδιορισμός επαναλαμβάνονταν χρησιμοποιώντας μικρότερη ποσότητα εδαφικού δείγματος.

Υπολογισμοί

Ο οργανικός άνθρακας υπολογίστηκε από τον τύπο :

$$\text{Οργανικός C, \%} = \frac{(\text{meqK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{meqFeSO}_4)(0.003)(100)}{\text{gξηρού εδάφους}} \times f$$

όπου : meq K₂Cr₂O₇ είναι ίσα με τα meq FeSO₄ που καταναλώνονται για τον τυφλό προσδιορισμό, meq FeSO₄ είναι τα mL του τιτλοδότη που καταναλώθηκαν για το δείγμα επί την κανονικότητα του διαλύματος και f είναι συντελεστής διόρθωσης που έχει τιμή 1,3.

Συμπληρωματικά, αναφέρεται ότι οι τιμές του ολικού άνθρακα % καθώς και της ολικής οργανικής ουσίας %, υπολογίστηκαν ως εξής :

$$\text{Ολικός Οργανικός C, \%} = \frac{(\text{meqK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{meqFeSO}_4)(0.0039)(100)}{\text{gξηρού εδάφους}} \times f$$

$$\text{Οργανική Ουσία, \%} = \frac{(\text{meqK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{meqFeSO}_4)(0.0067)(100)}{\text{gξηρού εδάφους}} \times f$$

✓ Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων

Περιγραφή του οργάνου της ιοντικής χρωματογραφίας με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις των εδαφικών δειγμάτων

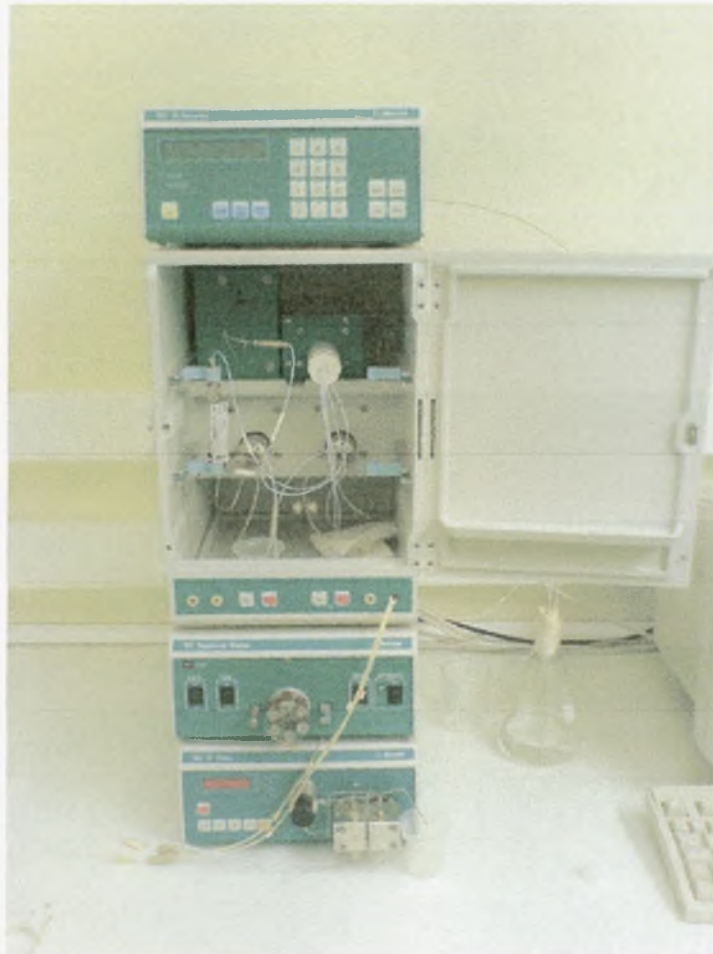
Το όργανο είναι του κατασκευαστικού οίκου της Metrohm (Εικόνα 2.7) και αποτελείται από δύο κύρια μέρη. Το πρώτο μέρος είναι το κύριο όργανο ενώ το

δεύτερο είναι ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με το απαραίτητο λογισμικό πρόγραμμα. Το κύριο μέρος αποτελείται από τρία κομμάτια

- Το βασικό θάλαμο, που περιέχει τις στήλες ιοντοανταλλαγής των ανιόντων, των κατιόντων και του σεληνίου.
- Τις αντλίες του ύδατος (753 Suppressor Module) και της κινητής φάσης (709 IC Pump)
- Τον ανιχνευτή αγωγιμόμετρο (732 IC Detector) .

Ο συγκεκριμένος ιοντικός χρωματογράφος ()μπορεί να προσδιορίσει συγκεντρώσεις με ακρίβεια της τάξης των ppb (αναλογία στο δισεκατομμύριο) τα εξής ιόντα: λίθιο, νάτριο, αμμώνιο, κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο, φθόριο, βρώμιο, χλώριο, νιτρικά, νιτρώδη, φωσφορικά, θειικά καθώς επίσης και διάφορες μορφές του σεληνίου. Τα όρια ανίχνευσης για τα ανωτέρω στοιχεία είναι μεταξύ 10 και 30 $\mu\text{g L}^{-1}$. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι υψηλής καθαρότητας χωρίς άλλες προσμίξεις. Το ύδωρ είναι κι αυτό υψηλής καθαρότητας και παράγεται από την ειδική συσκευή του εργαστηρίου (Εικόνα 2.8).

Σύμφωνα με τη διεθνή και την ελληνική βιβλιογραφία ο συνδυασμός της στήλης εναλλαγής ιόντων και της ανίχνευσης της αγωγιμότητας παρουσιάζει τον πιο αξιόπιστο τύπο της ιοντικής χρωματογραφίας.



Εικόνα 3.7. Το όργανο της ιοντικής χρωματογραφίας του Εργαστηρίου Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.



Εικόνα 2.8. Συσκευή παραγωγής ύδατος υψηλής καθαρότητας

Χημικά αντιδραστήρια

Η κρισιμότερη ίσως προϋπόθεση για την επίτευξη σημαντικών αποτελεσμάτων είναι μια άριστη δειγματοληψία κατά την οποία πρέπει να αποφεύγονται πιθανές επιμολύνσεις του δείγματος. Οι πιθανές πηγές ρύπανσης βρίσκονται στα υλικά των δοχείων μεταφοράς ή αποθήκευσης, στην ατμόσφαιρα του εργαστηρίου, στον εξοπλισμό του εργαστηρίου, στα χημικά αντιδραστήρια και στους διαλύτες (Robertson DE., 1972).

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι υψηλής καθαρότητας χωρίς άλλες προσμίξεις. Τα πρότυπα πυκνά διαλύματα είναι και αυτά υψηλής καθαρότητας τα οποία κατασκευάζονται ειδικά για την ιοντική χρωματογραφία. Το ύδωρ είναι κι αυτό υψηλής καθαρότητας ($>18\text{M}\Omega\text{cm}$ στους $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) και παράγεται από την ειδική συσκευή του εργαστηρίου, UHQ Ultra Pure Water.

Τα σκεύη που χρησιμοποιούνται στις αναλύσεις των εδαφών είναι κατασκευασμένα από γυαλί, πολυπροπυλένιο και πολυαιθυλένιο. Τα υάλινα σκεύη, ειδικά αυτά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων είναι ανώτερης ποιότητας, τύπου A.

Τα σκεύη που χρησιμοποιούνται για τις αναλύσεις με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας καθαρίζονται και απολυμαίνονται μόνο με απορρυπαντικό και ξεπλένονται πολλές φορές με υπερκάθαρο νερό (Neal et. al., 2003).

Προσδιορισμός των Νιτρικών και Νιτρωδών Ιόντων σε εδαφικά δείγματα με τη μέθοδο της Ιοντικής Χρωματογραφίας

Τα νιτρικά και νιτρώδη ιόντα προσδιορίστηκαν σε εκχύλισμα που παρασκευάζεται αναμιγνύοντας έδαφος και ύδωρ σε αναλογίες 1:1 και 1:5 (Methods of Soil Analysis, 2000). Η αξιοπιστία της μεθόδου στηρίζεται στη μεγάλη διαλυτότητα στο ύδωρ των νιτρικών ιόντων.

Ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με τη χρησιμοποίηση της στήλης προσδιορισμού των ανιόντων τύπου IC Anion Column Metrosep Anion Dual 2, 6.1006.100. Η στήλη περιέχει προστήλη για τη συγκράτηση στερεών, τύπου PRP-1. Η στήλη αποτελείται από πολυμεθακρυλικό άλας με τεταρτοταγείς αμμωνιακές βάσεις.

Ο προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων έγινε με ροή εκλουστικού διαλύματος $0,8\text{ mL min}^{-1}$ και με τιμή πίεσης 37-40 bar. Πολλοί ερευνητές προτείνουν

μεγαλύτερες ροές για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων. Βρέθηκε όμως από δοκιμές που έγιναν στο εργαστήριο με πρότυπα διαλύματα ότι η ιδανικότερη τιμή είναι $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ για εδάφη. Αυτό συμβαίνει γιατί το συγκεκριμένο όργανο χρειάζεται περισσότερο χρονικό διάστημα για να ανιχνεύσει και να προσδιορίσει με ακρίβεια τις συγκεντρώσεις χωρίς να χάσει κάποια ποσότητα δείγματος.

Για να αποφευχθούν τα λάθη και η καταστροφή της στήλης, κατά τη διάρκεια της μέτρησης, πρέπει το δείγμα να φιλτράρεται από φίλτρα διαμέτρου $0,45 \mu\text{m}$.

Το εκλουστικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων ήταν το εξής:

1,3 mmol/L ανθρακικού νατρίου, υψηλής καθαρότητας + 2 mmol/L όξινου ανθρακικού νατρίου.

Ο χρόνος απόδοσης των νιτρικών ιόντων στο χρωματογράφημα ήταν τα 10,5 λεπτά της ώρας και για τα νιτρώδη ιόντα τα 3,5 λεπτά, από τη στιγμή της εισόδου του δείγματος. Ανάλογα με τον αριθμό και το είδος των δειγμάτων που αναλύονται ο χρόνος αυτός μεγαλώνει κατά 1-1,5 λεπτά της ώρας. Ο χρόνος στον οποίο αποδίδεται κάθε στοιχείο καθορίστηκε με την πραγματοποίηση ανάλυσης πρότυπου διαλύματος για κάθε στοιχείο ή ένωση ξεχωριστά. Τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν περιέχουν μόνο το στοιχείο ή την ένωση που προσδιορίζεται. Έτσι το χρωματογράφημα που παράγεται είναι του στοιχείου.

Η μέτρηση των νιτρικών ιόντων πραγματοποιήθηκε με χημική καταστολή (μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του εκλουστικού διαλύματος) δηλαδή με τη χρησιμοποίηση αραιού διαλύματος θειικού οξέος, έτσι ώστε μετά από αυτή τη διαδικασία το εκλουστικό διάλυμα είχε ηλεκτρική αγωγιμότητα $14 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Πραγματοποιήθηκαν συγκρίσεις ανάμεσα στη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας και στη μέθοδο της στήλης του επιχαλκωμένου καδμίου, για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων. Το ποσοστό των μεταξύ τους αποκλίσεων ήταν μικρότερο του 5%. Έτσι με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας προσδιορίζονται με ακρίβεια τα νιτρικά ιόντα. Συγχρόνως η μέθοδος αυτή είναι οικονομικότερη, λιγότερο χρονοβόρα και λιγότερο επικίνδυνη από τη μέθοδο της στήλης του επιχαλκωμένου καδμίου. Η μέθοδος προσδιορισμού των νιτρικών ιόντων με την ιοντική χρωματογραφία αποδείχτηκε επίσης πιο αξιόπιστη για μικρές τιμές συγκεντρώσεων από αυτή της στήλης καδμίου.

Παρασκευή πρότυπων υδατικών διαλυμάτων των ανιόντων.

Πρότυπα διαλύματα ανιόντων 1000 mg L^{-1} (ppm)

Τα πρότυπα αυτά διαλύματα παρασκευάστηκαν με διάλυση του περιεχομένου της αντίστοιχης αμπούλας (1g) σε ογκομετρική φιάλη των 1000mL και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με το εκλουστικό διάλυμα (eluent).

Τα πυκνά διαλύματα φυλάσσονταν σε φιάλες από πολυαιθυλένιο σε θερμοκρασία 4oC. Πριν από κάθε μέτρηση παρασκευάζονταν σειρά πρότυπων διαλυμάτων, μεταφέροντας σε ογκομετρικές φιάλες των 100mL τις κατάλληλες ποσότητες του πυκνού διαλύματος και συμπληρώνοντας με εκλουστικό διάλυμα μέχρι τη χαραγή. Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης. Σε τακτά χρονικά διαστήματα εφαρμοζόταν η μέθοδος της σταθερής προσθήκης, για να περιοριστούν οι παρεμποδίσεις των ποικίλων συστατικών των δειγμάτων.

Προσδιορισμός διαθέσιμων ποσοτήτων βαρέων μετάλλων
(Lindsay and Norwell, 1978)

Αρχή της μεθόδου εκχύλισης

Η μέθοδος των Lindsay and Norwell (1978), εφαρμόστηκε αρχικά για τη μελέτη της διαθεσιμότητας του σιδήρου στο έδαφος και κατόπιν χρησιμοποιήθηκε για των προσδιορισμό των διαθέσιμων ποσοτήτων των μετάλλων Mn, Zn, Cu, Ni και Cd.

Η ποσότητα του σιδήρου η οποία είναι διαθέσιμη για τα φυτά μεταβάλλεται ανάμεσα σε μεγάλα όρια. Ελάχιστες ποσότητες σιδήρου παρατηρούνται σε εδάφη τα οποία περιέχουν περίσσεια ανθρακικού ασβεστίου, αλλά μερικές φορές είναι δυνατό να παρατηρηθούν μικρές ποσότητες σιδήρου και σε ουδέτερα ή ακόμη και σε όξινα

εδάφη. Τα φυτά τα οποία μεγαλώνουν σε τέτοιου είδους εδάφη εμφανίζουν το φαινόμενο της χλώρωσης.

Μεγάλες συγκεντρώσεις σιδήρου εμφανίζονται σε ισχυρά όξινα εδάφη ή σε εδάφη τα οποία δεν έχουν ικανοποιητικές συνθήκες αερισμού. Σε αυτές τις συνθήκες υπάρχουν περιπτώσεις φυτών που εμφανίζουν τοξικά συμπτώματα.

Διάφορες μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί με σκοπό να προσδιοριστεί η ποσότητα του διαθέσιμου σιδήρου στα εδάφη. Σε αρκετές εργασίες έχει γίνει προσπάθεια να προσδιοριστεί ο υδατοδιαλυτός σίδηρος, αλλά οι ποσότητες του σιδήρου που μπορούν να εκχυλιστούν μόνο με νερό είναι ελάχιστες έως μηδενικές. Η παρουσία αναγωγικών μέσων στο μέσο εκχύλισης, αυξάνει την ποσότητα του σιδήρου που εκχυλίζεται από το δείγμα.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 0.5 % οξαλικού οξέος και το 1932 ο Morgan χρησιμοποίησε διάλυμα 0.2 % υδρόξυ-κινόνης σε οξικό αμμώνιο, για το σκοπό αυτό. Αρκετοί ερευνητές χρησιμοποίησαν αραιά διαλύματα οξέων ή ρυθμιστικά διαλύματα χαμηλού pH ως εκχυλιστικά διαλύματα.

Το 1969 οι Purves και McKenzie χρησιμοποίησαν το οξικό νάτριο σε $\text{pH}=4,8$. Οι ίδιοι ερευνητές χρησιμοποίησαν επίσης διάλυμα 1 N οξικού αμμωνίου σε $\text{pH}=4,8$ αλλά και διάλυμα 1 N οξικού αμμωνίου σε $\text{pH}=3$.

Το 1969 οι Lindsay και Norvell εκχύλισαν Fe χρησιμοποιώντας EDDHA (αιθυλενοδιαμίνη δι-(ο-υδροξυ-φαινολοξικό οξύ)).

Το 1972 ο Norvell σύγκρινε την σταθερότητα των συμπλόκων του σιδήρου ως συνάρτηση του pH του εδάφους και διαπίστωσε ότι το σύμπλοκο Fe-EDDHA δεν ανταγωνίζεται από άλλα ιόντα σε εύρος pH από 4 έως 9. Η συμπλοκοποίηση του σιδήρου από το αιθυλοδιάμινο-τετραοξικό-οξύ (EDTA), κυκλο-εξανεδιάμινο-τετραοξικό οξύ (CDTA) και από το διαιθυλενο-τριάμινο-τριοξικό οξύ (DTPA) περιορίζεται σημαντικά από την παρουσία ασβεστίου σε $\text{pH}=6-7$.

Το 1978 οι Lindsay και Norvell κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το DTPA είναι το καταλληλότερο εκχυλιστικό μέσο και συγχρόνως επιτρέπει τον ταυτόχρονο προσδιορισμό των Zn, Fe, Mn και Cu.

Η συμπλοκοποίηση των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου από το DTPA είναι μεγαλύτερη σε $\text{pH}<7$, αλλά έχει σημαντική τιμή και σε $\text{pH}=7,3$, που έχει και το εκχυλιστικό μέσο. Επειδή ο σίδηρος συνήθως απουσιάζει στα αλκαλικά εδάφη, το εκχυλιστικό μέσο έχει παρασκευαστεί με σκοπό να αποφεύγεται η υπερβολική διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου κατά την απελευθέρωση του δεσμευμένου σιδήρου. Αυτό επιτεύχθηκε σταθεροποιώντας το pH σε ελάχιστα αλκαλική περιοχή

στην οποία είναι διαλυτό το ασβέστιο. Η ύπαρξη του διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου (0.02 M) επιτρέπει την επίτευξη ισορροπίας ανάμεσα στην ιοντική μορφή του ασβεστίου και του ανθρακικού ασβεστίου, του οποίου περιορίζει την διαλυτότητα. Το pH= 7,3 σταθεροποιείται με τη χρήση του TEA και ταυτόχρονα εμποδίζεται η διάλυση των συνυπαρχόντων βαρέων μετάλλων, η οποία αυξάνεται σε υψηλότερες τιμές pH. Το TEA (τριαιθανολαμίνη) χρησιμοποιείται επειδή έχει $pK_a=7.8$ και επίσης επειδή καίγεται κατά τη διάρκεια της ανάλυσης με Ατομική Απορρόφηση.

Στο εκχυλιστικό μέσο το DTPA δεσμεύεται από το ασβέστιο. Στην τιμή pH=7,3 περίπου τα τρία τέταρτα του TEA βρίσκονται σε κατάσταση ιονισμού.

Με την προσθήκη του εκχυλιστικού στα εδάφη, ελευθερώνεται στο διάλυμα μεγάλο ποσοστό των ιόντων Ca και Mg γιατί η ιονισμένη μορφή του TEA ανταλλάσσεται με τα ιόντα Ca και Mg που βρίσκονται σε θέσεις ιονανταλλαγής. Αυτό το φαινόμενο της ιονανταλλαγής, συνήθως αυξάνει την συγκέντρωση του ιονικού ασβεστίου κατά 2 ή 3 φορές και ελαττώνει τη διάλυση του $CaCO_3$ στα αλκαλικά εδάφη.

Η επιλογή του DTPA έγινε με βάση το γεγονός ότι γίνεται, όπως αναφέρθηκε, εκλεκτικά ταυτόχρονα συμπλοκοποίηση Fe, Mn, Zn και Cu. Παρόλα αυτά διαπιστώθηκε ότι οι σταθερές σταθερότητας για το Ni και το Cd είναι εξίσου ικανοποιητικές και για τα στοιχεία αυτά.

Παρασκευή εκχυλιστικού διαλύματος DTPA

DTPA εκχυλιστικό διάλυμα: 0,005 M DTPA, 0,01 M $CaCl_2$ και 0,1 M TEA, το οποίο σταθεροποιείται σε τιμή pH=7,3 με HCl.

Για την παρασκευή 1L του διαλύματος αυτού διαλύονται 14,92 g του αντιδραστηρίου TEA, 1,967 g του αντιδραστηρίου DTPA και 1,47 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ σε 900 mL αποσταγμένου ύδατος.

Στο διάλυμα που προέκυψε με αυτόν τον τρόπο προστίθεται ποσότητα διαλύματος HCl 1N έτσι ώστε το pH να σταθεροποιηθεί στην τιμή $7,3 \pm 0,05$.

Το διάλυμα που προκύπτει, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL η οποία συμπληρώνεται με αποσταγμένο ύδωρ μέχρι τη χαραγή. Πριν τη χρησιμοποίηση του διαλύματος αυτού γίνεται έλεγχος για την τιμή του pH και τη σταθεροποίηση της τιμής του σε $7,3 \pm 0,05$.

Πρότυπα διαλύματα μετάλλων 1000 mg L^{-1} .

Παρασκευάζονται με διάλυση του περιεχομένου της αντίστοιχης αμπούλας (1g) σε ογκομετρική φιάλη των 1000mL και συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με διάλυμα HNO_3 1% κ.ο

Μέθοδος

Σε κωνική φιάλη των 125mL προστίθενται 10g αεροξηραθέντος εδάφους. Κατόπιν προστίθενται 20mL διαλύματος DTPA. Πραγματοποιείται ανακίνηση για 2 ώρες με τη βοήθεια μηχανικού αναδευτήρα. Κατόπιν ακολουθεί διήθηση με ηθμό Whatmann Νο 42. Παράλληλα πραγματοποιείται και τυφλός προσδιορισμός σε διάλυμα το οποίο περιέχει όλα τα αντιδραστήρια εκτός από τα 10g εδάφους.

Για την κατασκευή των πρότυπων καμπυλών και στην συνέχεια για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των μεταλλικών στοιχείων, χρησιμοποιούνται διαλύματα τα οποία παρασκευάζονται σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL μεταφέροντας τις κατάλληλες ποσότητες των πρότυπων διαλυμάτων και συμπληρώνοντας μέχρι τη χαραγή της ογκομετρικής φιάλης με το εκχυλιστικό διάλυμα DTPA.

Όλα τα σκεύη τα οποία έρχονται σε επαφή με το εκχυλιστικό μέσο ή με το έδαφος ή με το διήθημα, ξεπλένονται με διάλυμα HNO_3 1:1, με άφθονο αποσταγμένο ύδωρ και με διάλυμα HNO_3 1% κ.ο.

Τα εκχυλίσματα του εδάφους που δεν αναλύονται μέσα σε 2-3 μέρες τοποθετούνται σε ψυγείο, έτσι ώστε να παρεμποδιστεί η μικροβιακή δραστηριότητα.

Υπολογισμοί

Υπολογίζεται σε mg kg^{-1} ξηρού εδάφους η συγκέντρωση των μεταλλικών στοιχείων, λαμβάνοντας υπόψη τις αραιώσεις που πραγματοποιήθηκαν στα εκχυλίσματα των δειγμάτων εδάφους.

Για την συγκέντρωση του μετάλλου (M) στο αεροξηραθέν έδαφος ισχύει ο παρακάτω τύπος :

$$\frac{\text{mg M L}^{-1} \text{ στο εκχύλισμα του δείγματος} - \text{mg M L}^{-1} \text{ στο τυφλό διάλυμα}}{20 \times \text{αεροξηραθέντος εδάφους}} = \text{mg M kg}^{-1}$$

10

Γενικές παρατηρήσεις για τους υπολογισμούς.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι δυνατό να εκφράζονται ως mg k^{-1} εδάφους, το οποίο ισοδυναμεί με ppm και ισούται με το διπλάσιο της συγκέντρωσης του διηθήματος. Μερικές φορές είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί η αντιστοιχία ανάμεσα

στη μάζα και στον όγκο του εδάφους : έτσι τα 10 g εδάφους ισοδυναμούν με 8,5 cm³ εδάφους.

Για ένα τυπικό ιλυοπυλώδες έδαφος με 2,5% οργανική ουσία, το οποίο μπορεί να περάσει από κόσκινο 10mesh, έχει πυκνότητα 1,18 g mL⁻¹, σε σχέση με την τιμή 1,32g mL⁻¹ που παρουσιάζει ένα αδιατάραχτο δείγμα εδάφους.

Στις περισσότερες περιπτώσεις τα αποτελέσματα εκφράζονται σε μονάδες μάζας ξηρού εδάφους και γι'αυτό είναι απαραίτητο να είναι γνωστή η υγρασία των εδαφικών δειγμάτων.

Ο παραπάνω τύπος όταν είναι γνωστή η υγρασία του εδάφους μετασχηματίζεται ως εξής:

$$20 \times \frac{\text{mg M L}^{-1} \text{ στο εκχύλισμα του δείγματος} - \text{mg M L}^{-1} \text{ στο τυφλό διάλυμα}}{\text{M kg}^{-1} \text{ ξηρού εδάφους}} \cdot \frac{10-10\chi\upsilon\gamma\rho\alpha\sigma\acute{\iota}\alpha/100}{100} = \text{mg}$$



Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Για τη στατιστική ανάλυση και τη τελική παρουσίαση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα Microsoft Excel και το πρόγραμμα E.S.R.I ArcGIS v.9.1.

Σε κάθε περίπτωση υπολογίστηκε η μέγιστη, η ελάχιστη και η μέση τιμή κάθε παραμέτρου καθώς και η τυπική απόκλιση (Standard deviation) και ο συντελεστής παραλλακτικότητας (Coefficient of Variance).

Για την εύρεση της σχέσης μεταξύ των τιμών δύο παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε η ευθεία συμμεταβολή (Linear Regression).

Εφαρμογή της τηλεπισκόπισης

Για τη διενέργεια της Τυχαίας δειγματοληψίας (random sampling) στην ευρύτερη περιοχή του Αλμυρού χρησιμοποιήθηκε ορθοφωτοχάρτης της περιοχής. (πηγή: Φλωράς Σ.)

Οι αρχικοί ορθοφωτοχάρτες της Τοπογραφικής Υπηρεσίας του Υπουργείου Γεωργίας ήταν σε ψηφιακή μορφή και ήταν γεωγραφικά διορθωμένοι και προβεβλημένοι στο γεωγραφικό προβολικό σύστημα (σε μοίρες).

Οι ψηφιακοί ορθοφωτοχάρτες συνενώθηκαν με το κατάλληλο λογισμικό πρόγραμμα και αποτέλεσαν τον βασικό ορθοφωτοχάρτη της περιοχής μελέτης.

Ψηφιακοί θεματικοί χάρτες

Για τη κατασκευή των ψηφιακών θεματικών χαρτών, που αφορούν τη περιοχή της μελέτης, αρχικά έγινε η ψηφιοποίηση με τη βοήθεια τοπογραφικών χαρτών της περιοχής του Αλμυρού. Η διαδικασία έχει ως εξής: Τοποθετείται ο χάρτης με προσοχή στο ψηφιοποιητή και ξεκινάει η διαδικασία της ψηφιοποίησης. Ορίζονται τα αρχικά όρια των χαρτών και προσδιορίζονται οι μονάδες του ψηφιοποιητή σε ίντσες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η δόμηση της Γεωγραφικής Βάσεως Δεδομένων με τα επίπεδα που είναι απαραίτητο να ψηφιοποιηθούν. (Φλωράς Σ., 2004). Τα επίπεδα που τελικά ψηφιοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- Σημεία δειγματοληψίας (σημεία)
- Οδικό δίκτυο (γραμμές)
- ΙσοΨείς (γραμμές)
- Υδρογραφικό δίκτυο (γραμμές)
- Υψομετρικά σημεία (σημεία)
- Επίπεδο των tics (σημεία αναφοράς)

Τυπικά τα επίπεδα οργανώνονται έτσι ώστε τα σημεία, οι γραμμές και τα πολύγωνα να αποθηκεύονται σε ξεχωριστά επίπεδα και shapefiles. Για παράδειγμα οι δρόμοι παριστάνονται με γραμμές και αποθηκεύονται ως ένα επίπεδο, ενώ τα σημεία δειγματοληψίας παριστάνονται ως σημεία και αποθηκεύονται σε άλλο επίπεδο.

Τα γεωγραφικά χαρακτηριστικά μπορούν επίσης να οργανωθούν θεματικά σύμφωνα με αυτό που αντιπροσωπεύουν.

Σε κάθε χάρτη ψηφιοποιείται αρχικά ένα κενό επίπεδο με τα tics. Στη συνέχεια ψηφιοποιούνται ως ανεξάρτητα επίπεδα τα υψομετρικά σημεία, οι ισοΨείς, οι δρόμοι και τέλος τα σημεία δειγματοληψίας.

Από τη στιγμή που κάθε θεματικός χάρτης ψηφιοποιείται, αυτομάτως τα γεωγραφικά χαρακτηριστικά βρίσκονται αποθηκευμένα με τη μορφή χ και ψ συντεταγμένων στη ψηφιακή βάση δεδομένων μαζί με τις περιγραφικές πληροφορίες τους σε ένα πίνακα γνωστό ως πίνακα πληροφοριών των γεωγραφικών χαρακτηριστικών ή AAT (Arc Attribute Table) και PAT (Polygon ή Point Attribute table) για τα σημεία, τις γραμμές και τα πολύγωνα.

Τέλος δημιουργούνται μητρικά tic αρχεία και γίνεται αρίθμηση κάθε tic με ένα μοναδικό αριθμό ID και ορισμός των συντεταγμένων για κάθε tic με βάση τις συντεταγμένες του χάρτη. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται ένας πίνακας με τα ID των tics και τις συντεταγμένες. Ακολουθεί προσδιορισμός και διόρθωση τυχόν λαθών της ψηφιοποίησης. (Φλωράς Σ., 2004)

Προσδιορισμός λαθών από την ψηφιοποίηση

Μετά τη διαδικασία της ψηφιοποίησης εφαρμόστηκε το **ARC/INFO v.9** προκειμένου να γίνει επισήμανση και μετέπειτα διόρθωση λαθών. Το **ARC/INFO v.9**, δίδει τη δυνατότητα να εντοπιστούν τυχόν ατέλειες στην απόδοση της πραγματικότητας καθώς προσδιορίζει με ειδικά σύμβολα τα λάθη στην ψηφιοποίηση.

Μερικά από τα συνήθη λάθη τα οποία η τοπολογία μπορεί να προσδιορίσει είναι :

- Τόξα που δεν συνδέονται μεταξύ τους,
- Πολύγωνα ανοιχτά,
- Πολύγωνα που δεν έχουν label point ή που έχουν περισσότερα από ένα και
- Ταυτότητες σημείων που δεν είναι μοναδικές

Το **ARC/INFO v.9** παρέχει για δημιουργία τοπολογίας αυτόματα δύο εντολές : **build** και **clean**. Η εντολή **build** χρησιμοποιείται για τα σημεία, τις γραμμές και τα πολύγωνα ενώ η **clean** μόνο για τις γραμμές και τα πολύγωνα. Τα παραπάνω λάθη αντιμετωπίστηκαν με την εντολή **build** για δημιουργία τοπολογίας.

Είναι απαραίτητο και πρέπει να δίδεται ιδιαίτερη προσοχή στην αποφυγή ή στη διόρθωση μικρών λαθών κατά την ψηφιοποίηση και τούτο διότι υπάρχει η δυνατότητα να δημιουργηθούν στρεβλώσεις, μεταξύ των διαφόρων επιπέδων. Έτσι, αν οι συντεταγμένες δε συμπίπτουν ακριβώς, θα υπάρξουν προβλήματα ταύτισης : π.χ. δημιουργία ανεπιθύμητων στενόμακρων πολυγώνων, ανώμαλες άκρες στους χάρτες και ανακριβείς μετρήσεις στην επεξεργασία δεδομένων.

Για να μετατραπούν οι μονάδες των TICS σε δεκαδικές μοίρες, οι μοίρες αφήνονται ως έχουν και ως δεκαδικό μέρος αθροίζονται τα αποτελέσματα της διαίρεσης των μεν λεπτών της μοίρας με το 60, των δε δευτερολέπτων με το 3600.

Οι ψηφιοποιημένοι χάρτες, με τη χρήση των εντολών **marjoin**, **append** και **edgematch** του **ARC/INFO v. 9**, ενώθηκαν σε ένα ενιαίο χάρτη.

Σύστημα προβολής χαρτών

Οι περισσότεροι χάρτες παρουσιάζουν τα δεδομένα σύμφωνα με ένα αναγνωρισμένο σφαιρικό σύστημα συντεταγμένων όπως είναι για παράδειγμα το Universal Transverse Mercator (UTM), το Albers Conical Equal (ACE) και το Area Polar Stereographic System (APSS). Πρόκειται για παραδείγματα προβολών χαρτών που χρησιμοποιούνται για να παραστήσουν ελλειπτικά χαρακτηριστικά σε μια επίπεδη επιφάνεια. Βέβαια τα προβολικά συστήματα που υπάρχουν σήμερα είναι πάνω από 300.

Λαμβανομένου υπόψη ότι η Γη είναι ένα σφαιροειδές, πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια μαθηματική μετατροπή για να δημιουργηθεί ένας επίπεδος χάρτης από την σφαιροειδή επιφάνεια. Η μαθηματική αυτή μετατροπή αναφέρεται συχνά ως χαρτογραφική προβολή (map projection). (Φλωράς Σ., 2004)

Οι τιμές του γεωγραφικού πλάτους και μήκους δεν είναι στο Καρτεσιανό Σύστημα Συντεταγμένων αλλά σε ένα γεωγραφικό σύστημα αναφοράς. Οι τιμές όμως αυτές είναι οι πλέον διαθέσιμες ακριβείς μετρήσεις σε πολλούς χάρτες. Με τη βοήθεια του **ARC/INFO v.9**, οι τιμές αυτές μετατράπηκαν σε ένα Καρτεσιανό Σύστημα Προβολής το οποίο ονομάζεται “*ΕΓΣΑ 87*”. Το σύστημα αυτό επιλέχθηκε μεταξύ των άλλων ως το καλύτερο διότι έχει τη μικρότερη παραμόρφωση ως προς την επιφάνεια και ως προς τη διεύθυνση, διατηρεί δηλαδή το σχήμα του χάρτη σχεδόν αναλλοίωτο.

Εφαρμογή του ArcGIS 9.1 Desktop

Το ArcGIS 9.1 Desktop αποτελείται από επιμέρους προγράμματα όπως είναι τα ArcView, ArcMap, ArcEditor και ArcInfo. Το ArcGIS 9.1 Desktop περιλαμβάνει μια ακολουθία ολοκληρωμένων εφαρμογών όπως τα ArcMap, ArcCatalog και ArcToolbox. Με τη χρησιμοποίηση των 3 αυτών εφαρμογών μπορεί να πραγματοποιηθεί οποιαδήποτε εργασία σχετική με GIS, από τις πιο απλές μέχρι τις

πιο εξεζητημένες, συμπεριλαμβανομένων της δημιουργίας χαρτών, της διαχείρισης δεδομένων, της γεωγραφικής ανάλυσης και της γεωστατιστικής επεξεργασίας.

Το ArcMap είναι η κεντρική εφαρμογή του ArcGIS 9.1 Desktop. Είναι η εφαρμογή GIS η οποία χρησιμοποιείται για όλες τις εργασίες που έχουν να κάνουν με χάρτες, όπως η χαρτογραφία, η ανάλυση χαρτών και η παρουσίαση αυτών.

Η εφαρμογή του ArcCatalog βοηθά στην οργάνωση και διαχείριση των γεωγραφικών δεδομένων. Περιλαμβάνει εργαλεία για την ανεύρεση γεωγραφικών πληροφοριών, τη ταχεία προβολή δεδομένων και το καθορισμό της σχηματικής δομής των στρώσεων (layers) των γεωγραφικών δεδομένων.

Το ArcToolbox είναι μια απλή εφαρμογή που περιλαμβάνει διάφορα εργαλεία GIS κατάλληλα για γεωεπεξεργασία. Για παράδειγμα χρησιμεύει στη μετατροπή των δεδομένων και στη προβολή τους στα διάφορα προβολικά συστήματα.

Τέλος, πραγματοποιείται η δόμηση της βάσης δεδομένων με την εισαγωγή των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών αναλύσεων. Στη συνέχεια εφαρμόζεται το ArcGIS Geostatistical Analyst.

ArcGIS Geostatistical Analyst

Το ArcGIS Geostatistical Analyst χρησιμοποιεί ντετερμινιστικές και γεωστατιστικές μεθόδους προκειμένου να μοντελοποιήσει τις επιφάνειες. Περιλαμβάνει εργαλεία για χωρική ανάλυση των δεδομένων (spatial analysis) και ένα γεωστατιστικό μενού (Geostatistical Wizard) που οδηγεί στη διαδικασία δημιουργίας μιας στατιστικά ορθής επιφάνειας. Οι νέες επιφάνειες που δημιουργούνται με τη βοήθεια της Γεωστατιστικής μπορούν να απεικονιστούν σε ένα Γεωγραφικό Σύστημα Πληροφοριών. Με το εργαλείο αυτό, Geostatistical Analyst, επιτυγχάνεται ο συνδυασμός της Γεωστατιστικής και των Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών.

Η δημιουργία επιφανειών με το Geostatistical Analyst περιλαμβάνει τα 3 ακόλουθα βήματα-κλειδιά:

1. Διερευνητική Χωρική Ανάλυση των Δεδομένων (Exploratory spatial data analysis).
2. Ανάλυση της δομής της επιφάνειας (structural analysis).
3. Πρόβλεψη επιφανειών και αιτιολόγηση των αποτελεσμάτων (Surface prediction and assessment of results).

Η διερευνητική χωρική ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιεί τις γνωστές τιμές των δεδομένων για μια συγκεκριμένη περιοχή και αναλύει στατιστικά τα δεδομένα

αυτά δημιουργώντας το ιστόγραμμα, την ανάλυση της τάσης των τιμών των μεταβλητών, το γράφημα των Quartiles, τα γραφήματα της ημιπαραλλακτικότητας (semivariogram) και της παραλλακτικότητας (covariance).

Με το Geostatistical Analyst υπάρχει η δυνατότητα να δημιουργήσουμε προβλέψεις με μεγάλη ακρίβεια για τις θέσεις στην ίδια περιοχή όπου δεν έχουν μετρηθεί οι τιμές της μεταβλητής ή των μεταβλητών. Επιπλέον, με τη βοήθεια του εργαλείου αυτού αιτιολογούνται οι στατιστικές ιδιότητες των δεδομένων όπως η χωρική παραλλακτικότητα, οι επιπτώσεις από τη μεταβλητή αυτή και οι γεωγραφικές τάσεις των χαρακτηριστικών των τιμών.

Η γεωστατιστική ανάλυση των δεδομένων αποτελείται από δύο φάσεις: τη μοντελοποίηση του διαγράμματος της ημιπαραλλακτικότητας ή της παραλλακτικότητας των τιμών των εξεταζομένων ιδιοτήτων ή μεταβλητών της υπό εξέταση περιοχής και την εφαρμογή της γεωστατιστικής μεθόδου Kriging.

Μεγάλος αριθμός από επιμέρους μεθόδους Kriging είναι διαθέσιμος για τη δημιουργία συνεχών επιφανειών χωρικής παραλλακτικότητας στη Γεωστατιστική ανάλυση και περιλαμβάνει την Ordinary Kriging, τη Simple Kriging, την Universal Kriging, την Indicator Kriging, τη Propability Kriging και τη Disjunctive Kriging.

Για όλες τις παραμέτρους που μελετήθηκαν, προκειμένου να γίνει η πρόβλεψη των αγνώστων τιμών χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα η μέθοδος Ordinary Kriging.

Το geostatistical analyst παρέχει ένα αριθμό συγκεκριμένων μοντέλων για την επιλογή του καταλληλότερου. Αυτά τα μοντέλα είναι τα: Spherical, Circular, Tetraspherical, Pentaspherical, Exponential, Gaussian, Rational quadratic, Hole effect, K-Bessel, J-Bessel και Stable. Η επιλογή του μοντέλου επηρεάζει τη πρόβλεψη των αγνώστων τιμών, ιδιαίτερα όταν το σχήμα της καμπύλης διαφέρει σημαντικά. Κάθε μοντέλο είναι σχεδιασμένο ώστε να προσεγγίζει διαφορετικούς τύπους φαινομένων όσο το δυνατό καλύτερα.

Το διάγραμμα της ημιπαραλλακτικότητας (semivariogram/covariance wizard) χρησιμοποιήθηκε για να προσαρμοστεί το πιο κατάλληλο μοντέλο πρόβλεψης σε κάθε περίπτωση. Τα αποτελέσματα της εφαρμογής του καλύτερα προσαρμοσμένου μοντέλου, χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για να απεικονιστεί σε χάρτη η συνεχής επιφάνεια της εκτίμησης των αγνώστων τιμών κάθε παραμέτρου.

Ποικίλοι τύποι χαρτών μπορούν να παραχθούν με τη βοήθεια της Γεωστατιστικής ανάλυσης συμπεριλαμβανομένων των χαρτών πρόβλεψης, των

χαρτών πιθανότητας και αυτών που αφορούν τα ενδεχόμενα λάθη που προκύπτουν από τη πρόβλεψη του πιο κατάλληλου μοντέλου.

Αν και είναι σχετικά απλό να δημιουργηθεί ένας χάρτης με τη χρησιμοποίηση της Γεωστατιστικής Ανάλυσης, είναι απαραίτητο να εφαρμόζονται ορισμένα βήματα – στάδια:

- Προσθήκη επιπέδων και παρουσίαση τους σε βάση δεδομένων στο ArcMap.
- Προσδιορισμός των στατιστικών ιδιοτήτων των δεδομένων.
- Επιλογή του κατάλληλου μοντέλου για τη δημιουργία επιφάνειας (ESDA).
- Στατιστική επιβεβαίωση του κατάλληλου μοντέλου.
- Σύγκριση των επιφανειών που δημιουργήθηκαν.

Εξέταση της χωρικής παραλλακτικότητας των δεδομένων

Ιστόγραμμα

Οι μέθοδοι χωρικής μεταβλητότητας που χρησιμοποιούνται για να δημιουργήσουν μια επιφάνεια, δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα μόνο εάν τα δεδομένα ακολουθούν κανονική κατανομή (καμπύλη Gauss). Σε περιπτώσεις δεδομένων που δεν ακολουθείται κανονική κατανομή, γίνεται μετατροπή των τιμών προκειμένου να προσομοιάζουν με κανονική κατανομή.

Normal QQPlot

Το εργαλείο αυτό της γεωστατιστικής εφαρμόζεται προκειμένου να γίνει σύγκριση της διασποράς των δεδομένων και της απόκλισης αυτών από την κανονική κατανομή ως ένας επιπλέον δείκτης της κανονικότητας των δεδομένων. Όσο πλησιέστερα στη γραμμή βρίσκονταν τα σημεία, τόσο περισσότερο προσέγγιζε η διασπορά τους τη κανονική.

Cross Validation

Με τη βοήθεια του cross validation μπορεί να διαπιστωθεί εάν ένα μοντέλο προβλέπει ικανοποιητικά τις άγνωστες τιμές. Για όλα τα σημεία το Cross Validation επιλέγει ένα σημείο, προβλέπει τη τιμή αυτού χρησιμοποιώντας τα υπόλοιπα δεδομένα και κατόπιν συγκρίνει τις τιμές που έχουν μετρηθεί και αυτές που έχουν προβλεφθεί.

Το πιο σημαντικό αντικείμενο της αξιολόγησης αυτής είναι η δυνατότητα που παρέχει στο χρήστη να αποφασίσει πιο μοντέλο δίδει τις πιο ακριβείς προβλέψεις.

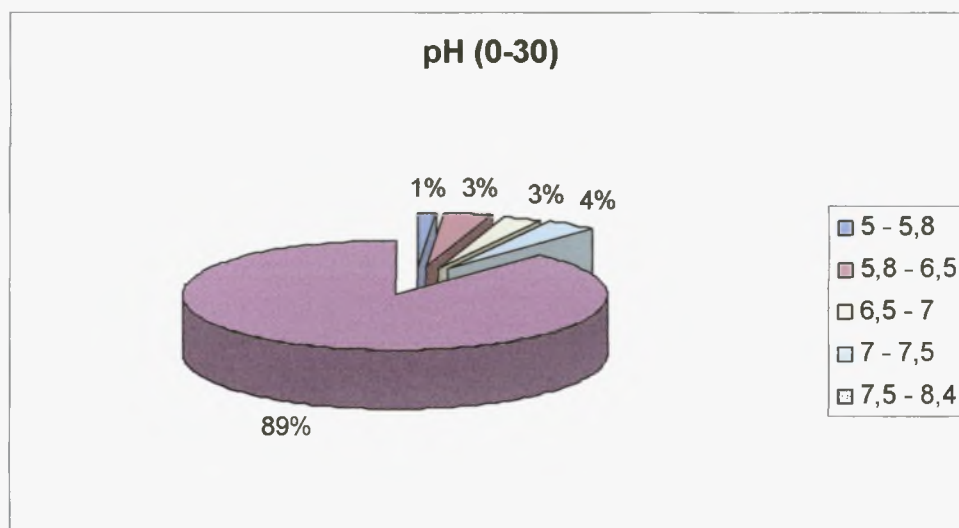
Η επιλογή του καταλληλότερου μοντέλου πραγματοποιείται λαμβάνοντας υπ' όψη τα ακόλουθα:

- Η τιμή του μέσου όρου να είναι όσο το δυνατό πιο κοντά στη τιμή μηδέν.
- Η τιμή των root-mean-square-error και η τιμή του average standard error να είναι όσο το δυνατό μικρές και να έχουν μικρή μεταξύ τους απόκλιση.
- Η τιμή των root-mean-square-standardized-error να είναι κοντά στη τιμή 1.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

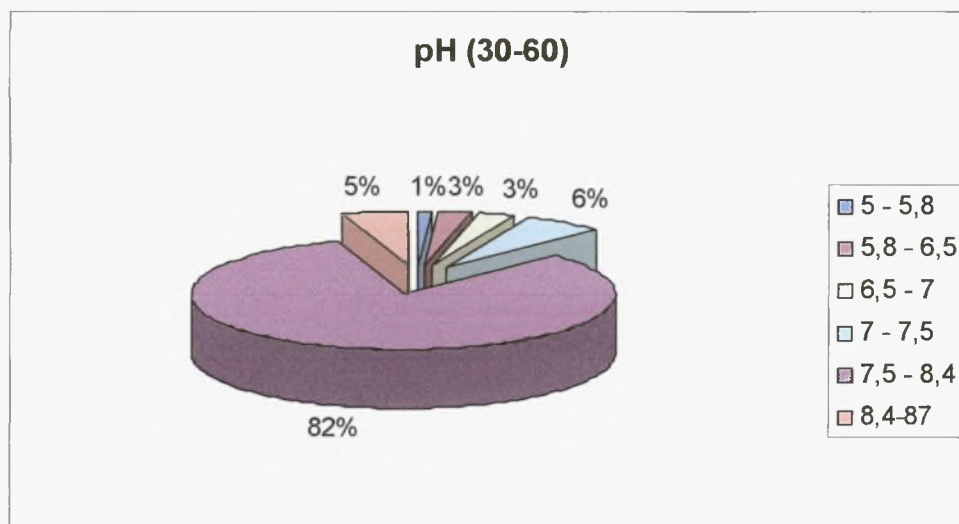
Στο διάγραμμα 1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση την τιμή του pH σε βάθος 0 – 30cm



Διάγραμμα 1

Παρατηρείται ότι το 3% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 6,5 έως 7 και χαρακτηρίζονται ως ουδέτερα, το 3% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 5,8 έως 6,5 και χαρακτηρίζονται ως μετρίως όξινα, το 4% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 7 έως 7,5 και χαρακτηρίζονται ως ουδέτερα, το 1% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 5 έως 5,8 και χαρακτηρίζονται ως ισχυρώς όξινα και το 89% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 7,5 έως 8,4 και χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς αλκαλικά.

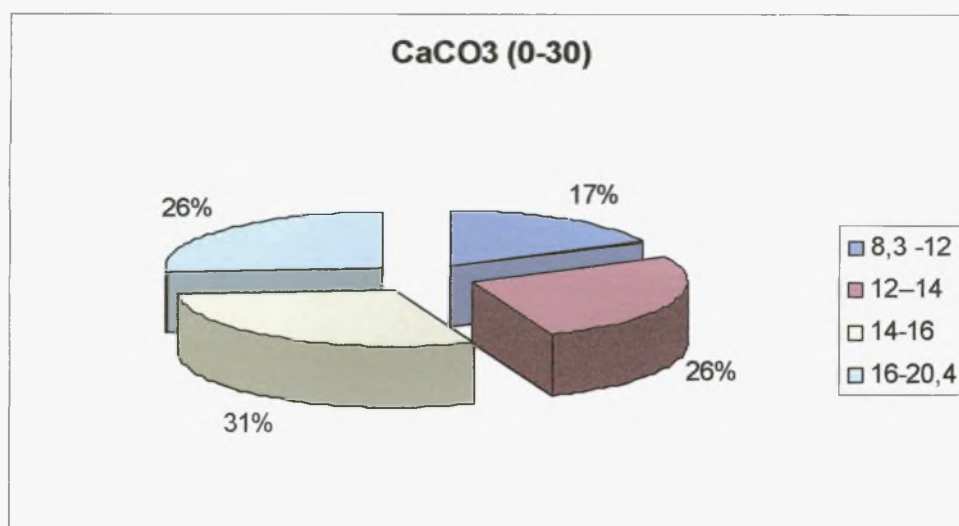
Στο διάγραμμα 2 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση την τιμή του pH σε βάθος 30 - 60cm



Διάγραμμα 2

Παρατηρείται ότι το 3% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 6,5 έως 7 και χαρακτηρίζονται ως ουδέτερα, το 3% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 5,8 έως 6,5 και χαρακτηρίζονται ως μετρίως όξινα, το 6% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 7 έως 7,5 και χαρακτηρίζονται ως ουδέτερα, το 1% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 5 έως 5,8 και χαρακτηρίζονται ως ισχυρώς όξινα και το 82% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 7,5 έως 8,4 και χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς αλκαλικά.

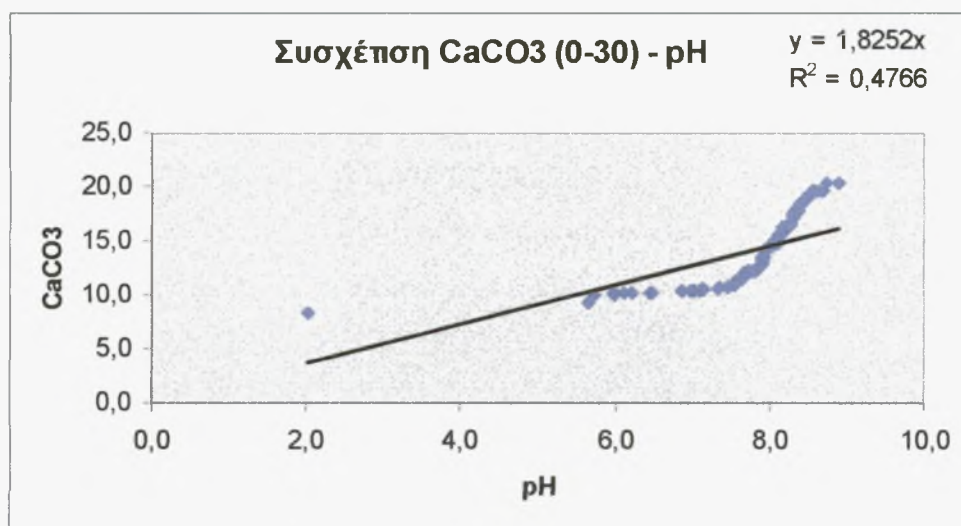
Στο διάγραμμα 3 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου σε βάθος 0 - 30cm



Διάγραμμα 3

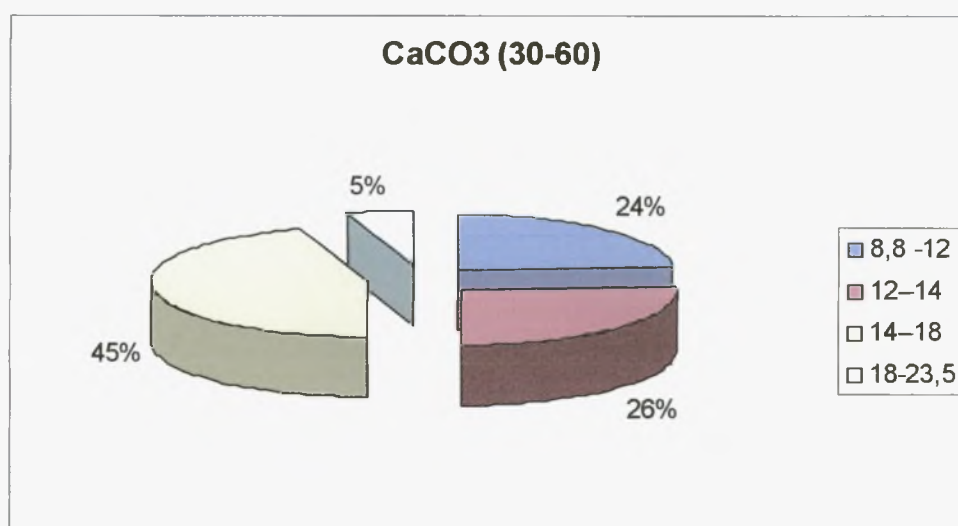
Παρατηρείται ότι το 31% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 14% έως 16% CaCO₃, το 26% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 12% έως 14% CaCO₃, το 26% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 16% έως 20.4% CaCO₃, και το 17% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 8,3% έως 12% CaCO₃.

Στο διάγραμμα 4 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του CaCO₃ και του pH σε βάθος 0 -30 cm.



Διάγραμμα 4

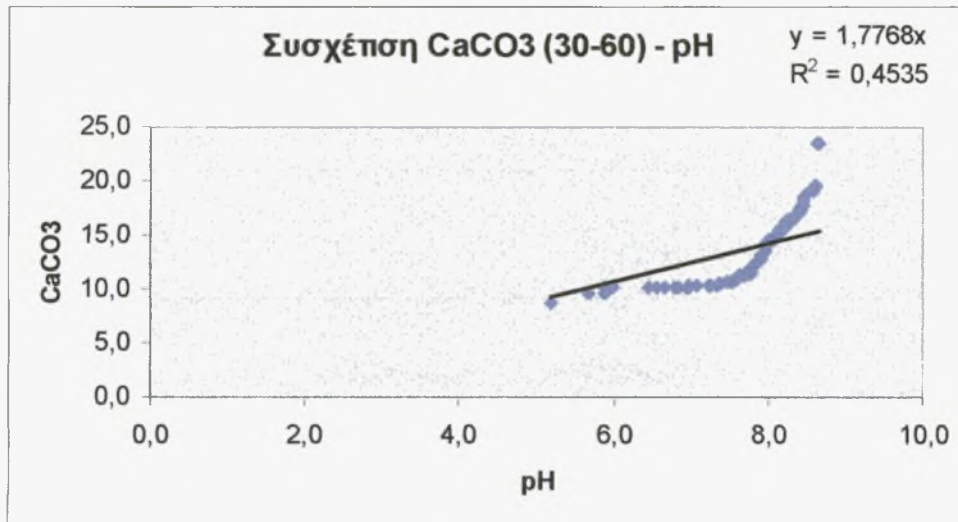
Στο διάγραμμα 5 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου σε βάθος 30 - 60 cm



Διάγραμμα 5

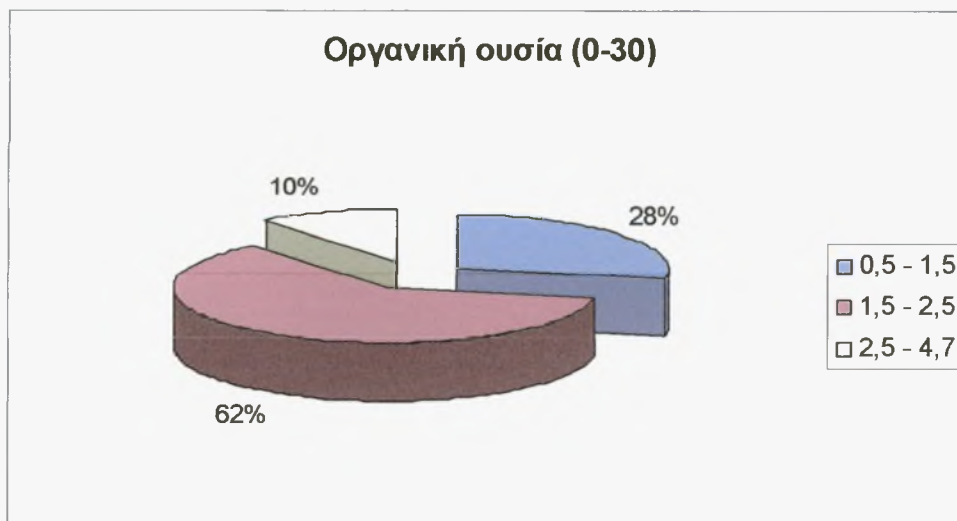
Παρατηρείται ότι το 45% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 14% έως 18% CaCO₃, το 26% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 12% έως 14% CaCO₃, το 24% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 8,8% έως 12% CaCO₃, και το 5% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 18% έως 23,5% CaCO₃.

Στο διάγραμμα 6 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του CaCO₃ και του pH. σε βάθος 30 – 60 cm



Διάγραμμα 6

Στο διάγραμμα 7 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση το ποσοστό της οργανικής ουσίας σε βάθος 0-30cm.

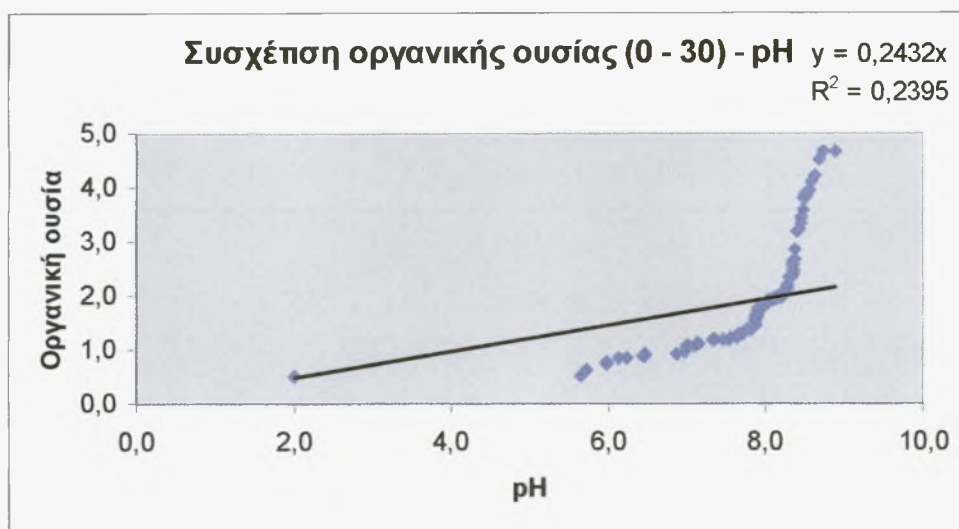


Διάγραμμα 7

Παρατηρείται ότι το 28% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει οργανική ουσία από 0,5% έως 1,5% και χαρακτηρίζεται ως χαμηλή, το 62% των εδαφικών δειγμάτων

περιέχει οργανική ουσία από 1,5% έως 2,5% και χαρακτηρίζεται ως μέση και το 10% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει οργανική ουσία από 2,5% έως 4,7% και χαρακτηρίζεται ως μέση.

Στο διάγραμμα 8 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της οργανικής ουσίας και του pH σε βάθος 0-30cm



Διάγραμμα 8

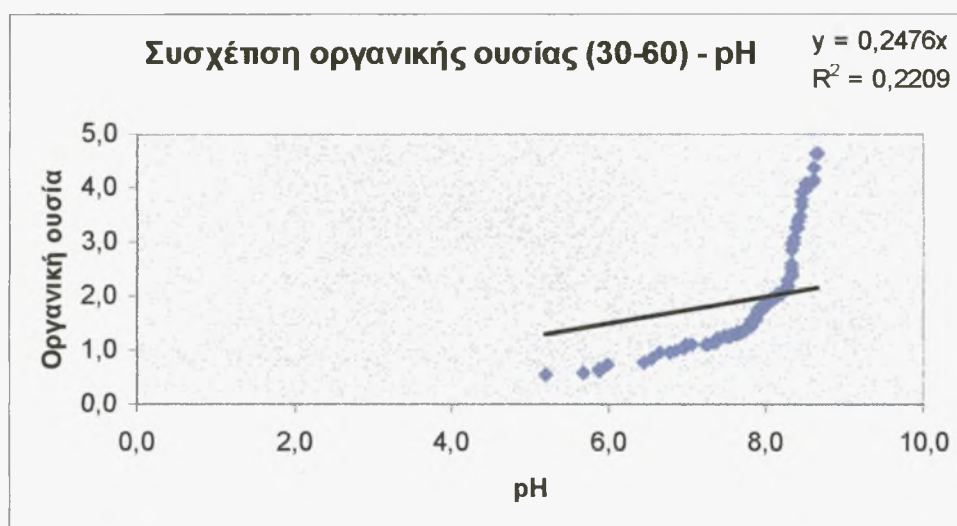
Στο διάγραμμα 9 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση το ποσοστό της οργανικής ουσίας σε βάθος 30 -60 cm.



Διάγραμμα 9

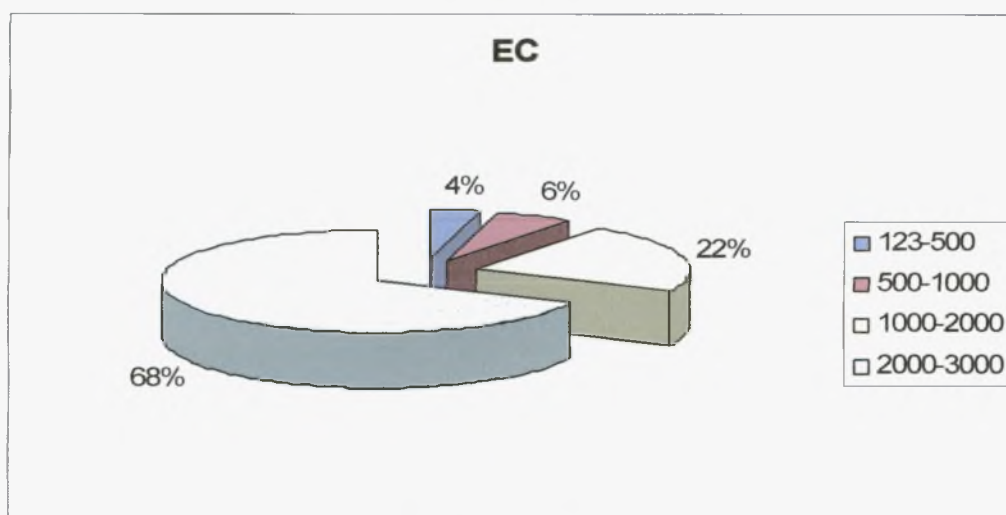
Παρατηρείται ότι το 35% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει οργανική ουσία από 0,6% έως 1,6% και χαρακτηρίζεται ως χαμηλή, το 52% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει οργανική ουσία από 1,6% έως 2,6% και χαρακτηρίζεται ως μέση και το 13% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει οργανική ουσία από 2,6% έως 4,6% και χαρακτηρίζεται ως μέση.

Στο διάγραμμα 10 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της οργανικής ουσίας και του pH σε βάθος 30 – 60 cm



Διάγραμμα 10

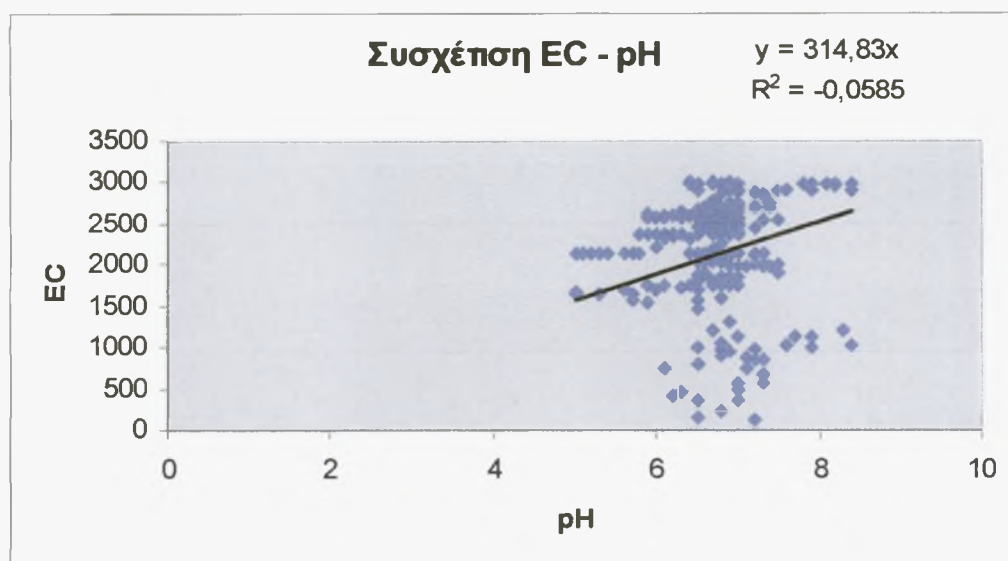
Στο διάγραμμα 11 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση το ποσοστό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



Διάγραμμα 11

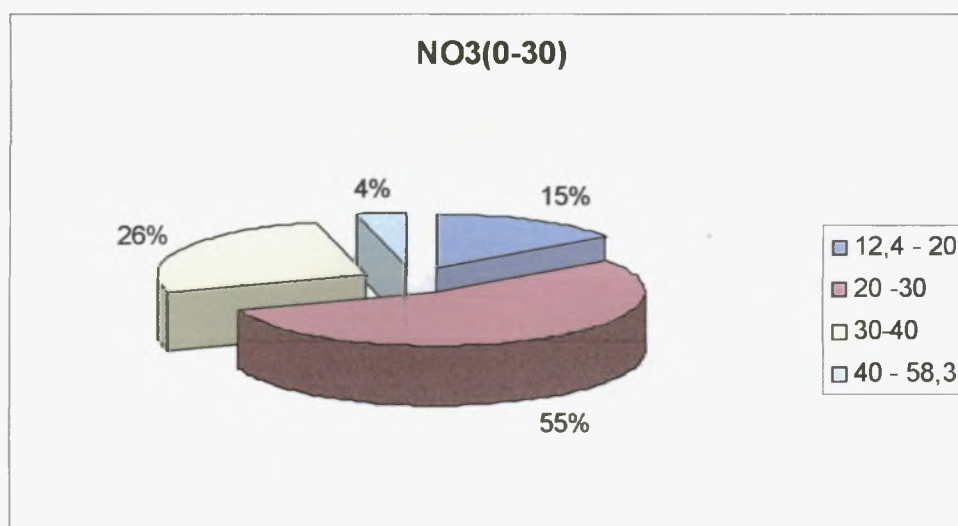
Παρατηρείται ότι το 68% των εδαφικών δειγμάτων έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα από 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ έως 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, το 22% των εδαφικών δειγμάτων έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα από 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ έως 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, το 6% των εδαφικών δειγμάτων έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα από 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ έως 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και το 4% των εδαφικών δειγμάτων έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα από 123 $\mu\text{S}/\text{cm}$ έως 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Στο διάγραμμα 12 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του pH.



Διάγραμμα 12

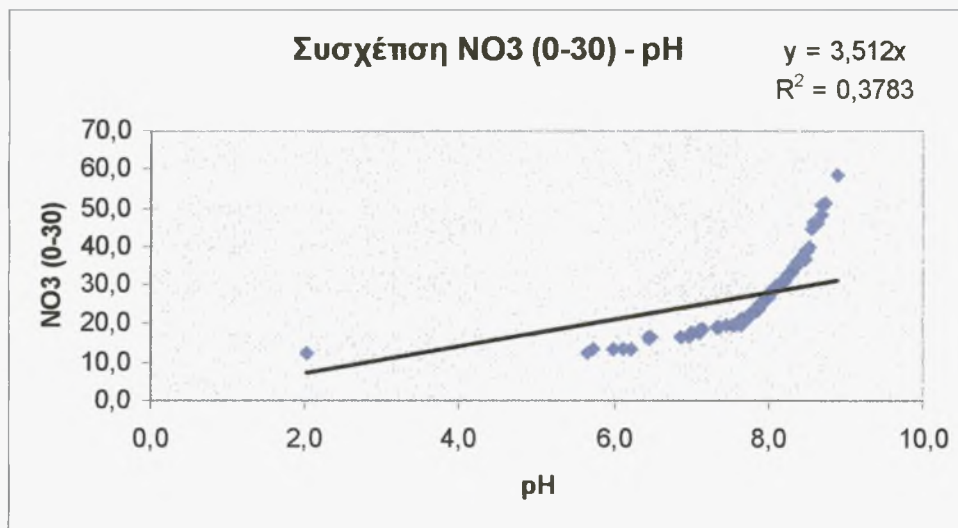
Στο διάγραμμα 13 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση την συγκέντρωση των NO_3 σε βάθος 0-30 cm



Διάγραμμα 13

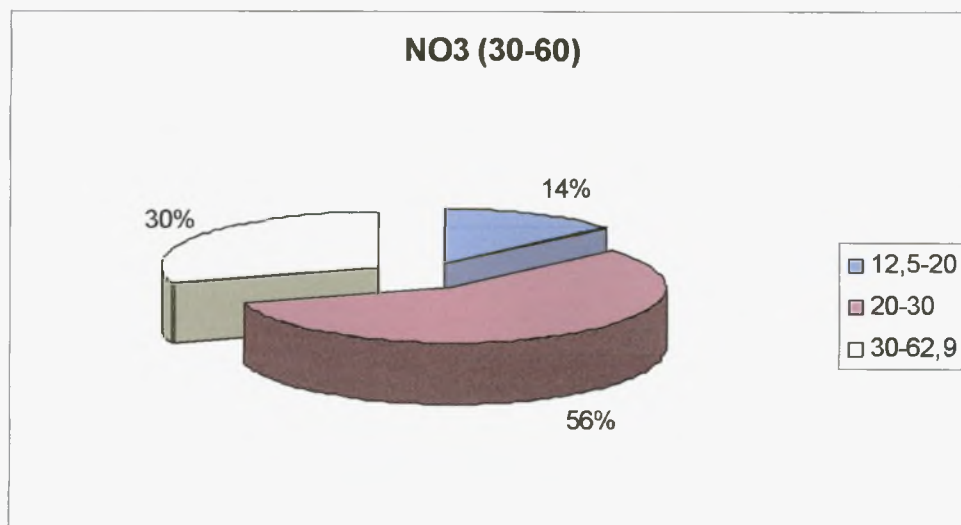
Παρατηρείται ότι το 15% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 12.4 mg/gr ξηρού εδάφους έως 20 mg/gr ξηρού εδάφους, το 55% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 20 mg/gr ξηρού εδάφους έως 30 mg/gr ξηρού εδάφους, το 26% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 30 mg/gr ξηρού εδάφους έως 40 mg/gr ξηρού εδάφους και το 4% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 40 mg/gr ξηρού εδάφους έως 58.3 mg/gr ξηρού εδάφους.

Στο διάγραμμα 14 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των NO₃ και του pH σε βάθος 0 – 30 cm.



Διάγραμμα 14

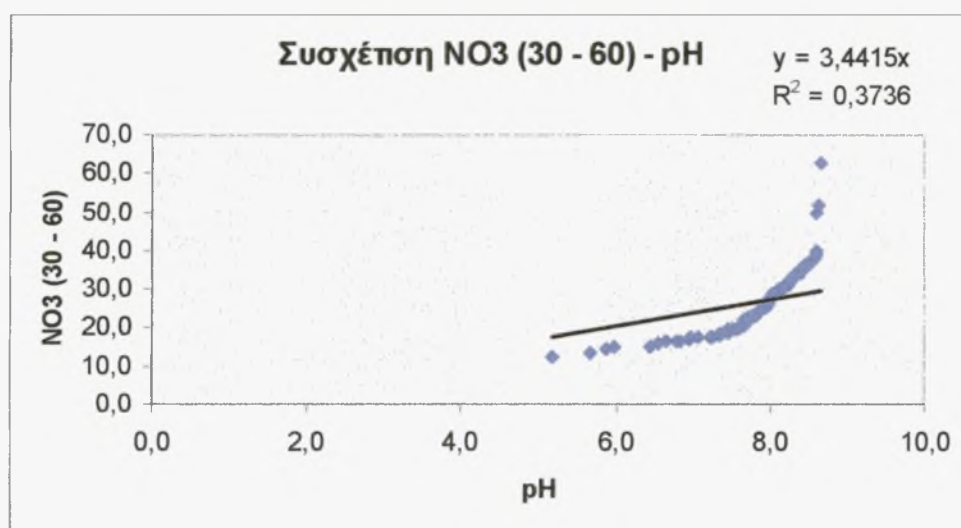
Στο διάγραμμα 15 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση την συγκέντρωση των NO₃ σε βάθος 30-60 cm



Διάγραμμα 15

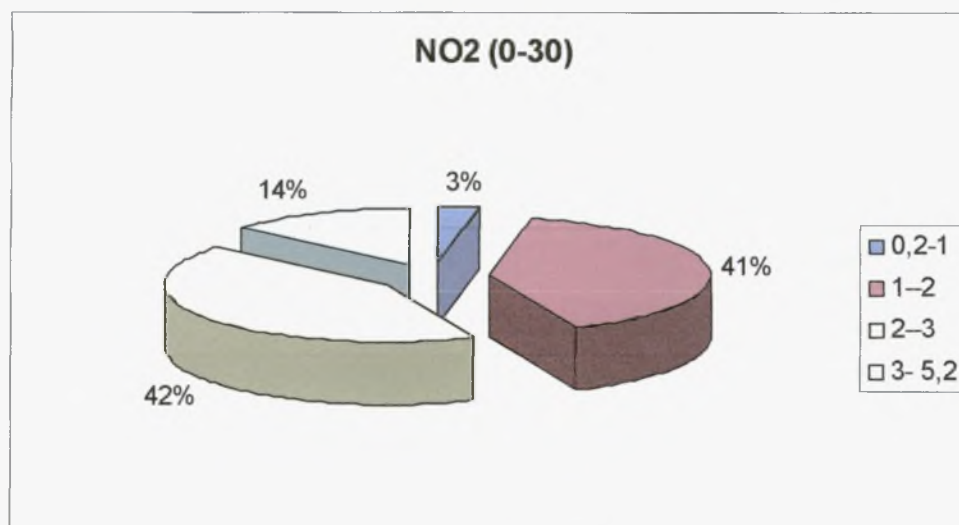
Παρατηρείται ότι το 14% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 12.5 mg/gr ξηρού εδάφους έως 20 mg/gr ξηρού εδάφους, το 56% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 20 mg/gr ξηρού εδάφους έως 30 mg/gr ξηρού εδάφους και το 30% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 30 mg/gr ξηρού εδάφους έως 62.9 mg/gr ξηρού εδάφους.

Στο διάγραμμα 16 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των NO_3 και του pH σε βάθος 30-60 cm.



Διάγραμμα 16

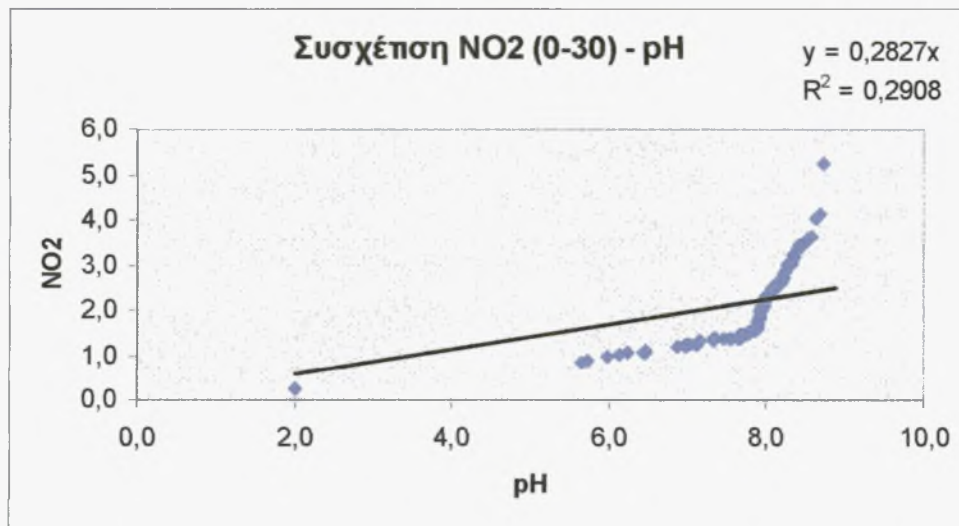
Στο διάγραμμα 17 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση την συγκέντρωση των NO_2 σε βάθος 0-30cm.



Διάγραμμα 17

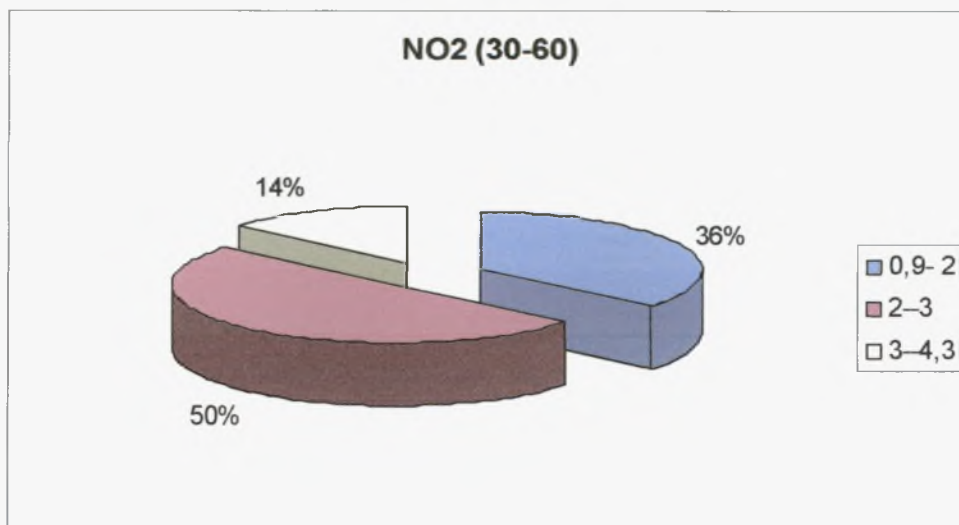
Παρατηρείται ότι το 3% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 0.2 mg/gr ξηρού εδάφους έως 1 mg/gr ξηρού εδάφους, το 41% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 1 mg/gr ξηρού εδάφους έως 2 mg/gr ξηρού εδάφους, το 42% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 2 mg/gr ξηρού εδάφους έως 3 mg/gr ξηρού εδάφους και το 14% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 3 mg/gr ξηρού εδάφους έως 5.2 mg/gr ξηρού εδάφους.

Στο διάγραμμα 18 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των NO₂ και του pH σε βάθος 0-30cm.



Διάγραμμα 18

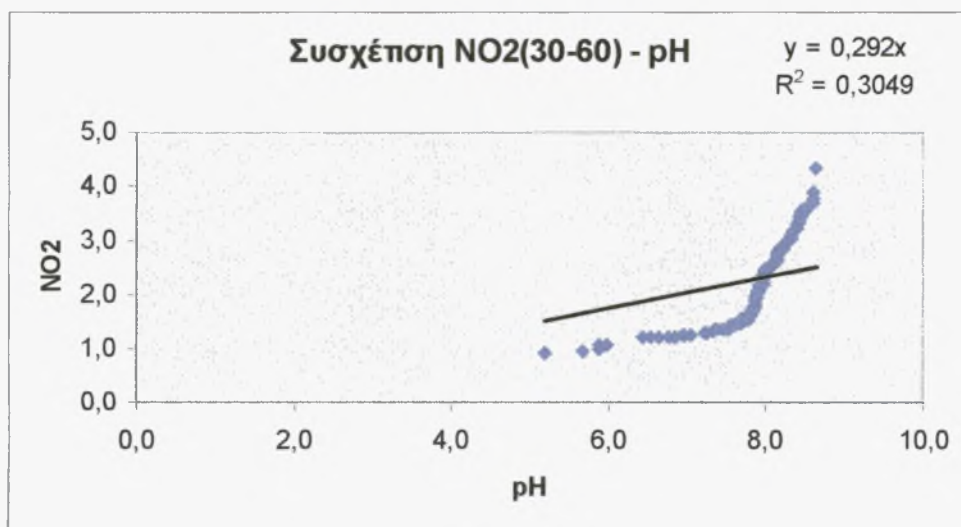
Στο διάγραμμα 19 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση την συγκέντρωση των NO₂ σε βάθος 30 - 60cm.



Διάγραμμα 19

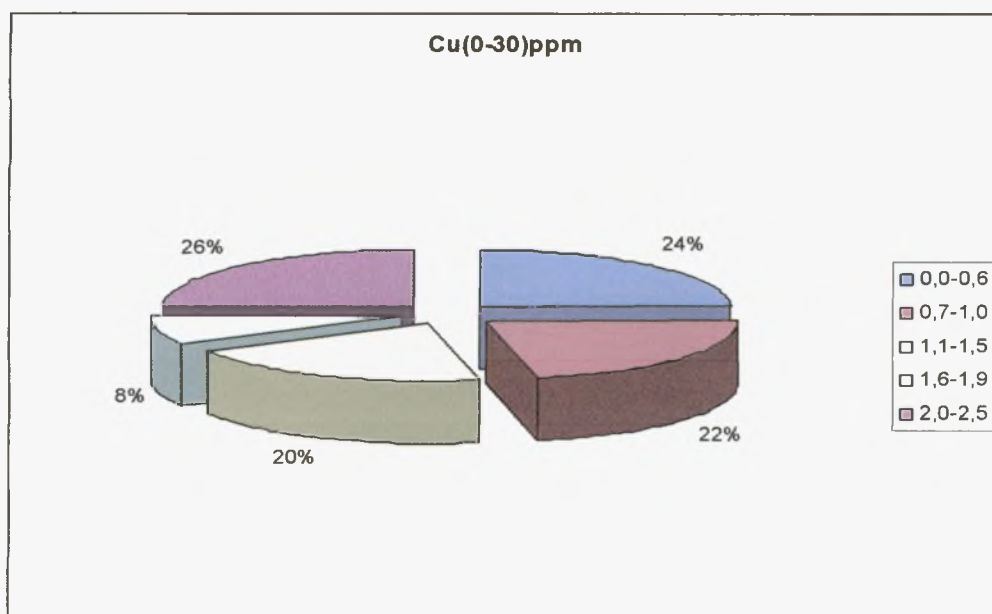
Παρατηρείται ότι το 36% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 0,9 mg/gr ξηρού εδάφους έως 2 mg/gr ξηρού εδάφους, το 50% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 2 mg/gr ξηρού εδάφους έως 3 mg/gr ξηρού εδάφους, και το 14% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 3 mg/gr ξηρού εδάφους έως 4,3 mg/gr ξηρού εδάφους.

Στο διάγραμμα 20 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των NO₂ και του pH σε βάθος 30 - 60cm.



Διάγραμμα 20

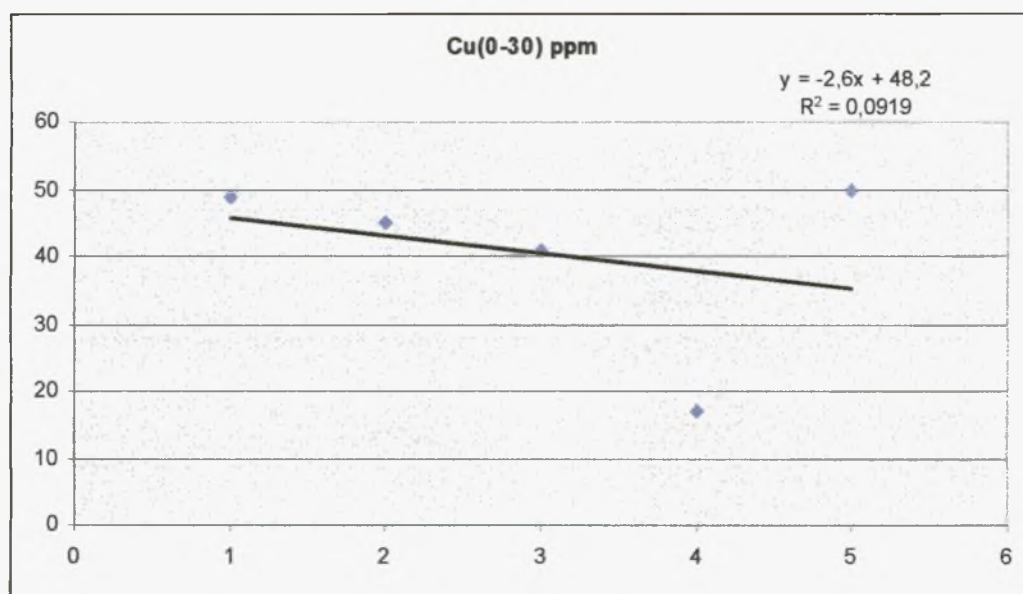
Στο διάγραμμα 21 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση την συγκέντρωση των Cu σε βάθος 0 - 30cm.



Διάγραμμα 21

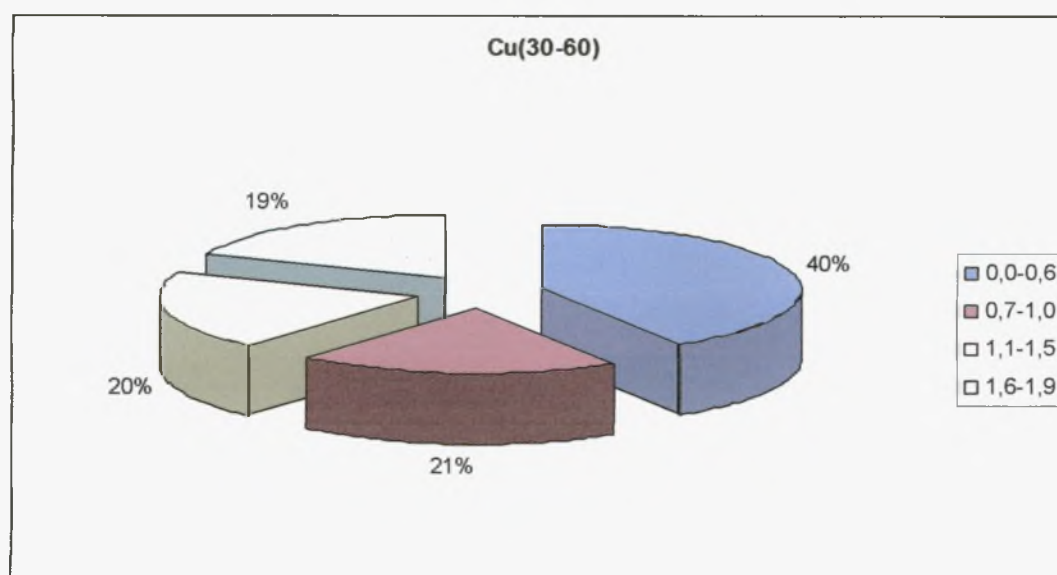
Παρατηρείται ότι το 26% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 2.0 mg/gr ξηρού εδάφους έως 2.5 mg/gr ξηρού εδάφους, το 24% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 0.0 mg/gr ξηρού εδάφους έως 0.6 mg/gr ξηρού εδάφους, το 22% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 0.7mg/gr ξηρού εδάφους έως 1,0 mg/gr ξηρού εδάφους και το 8% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 1.6 mg/gr ξηρού εδάφους έως 1.9 mg/gr ξηρού εδάφους.

Στο διάγραμμα 22 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των Cu και του pH σε βάθος 0 - 30cm.



Διάγραμμα 22

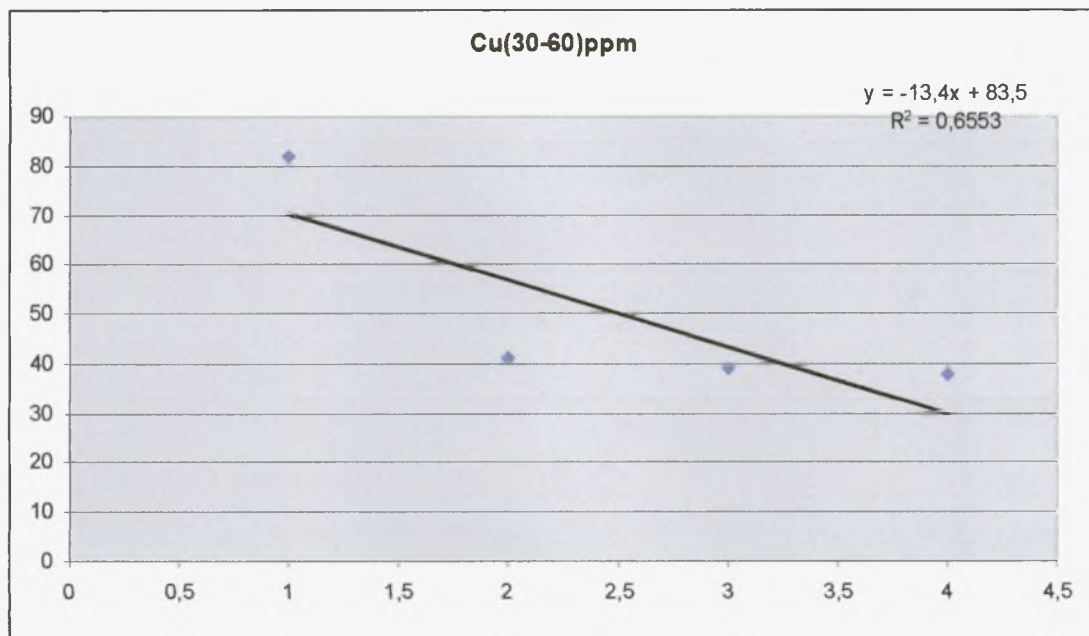
Στο διάγραμμα 23 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση την συγκέντρωση των Cu σε βάθος 30 - 60cm.



Διάγραμμα 22

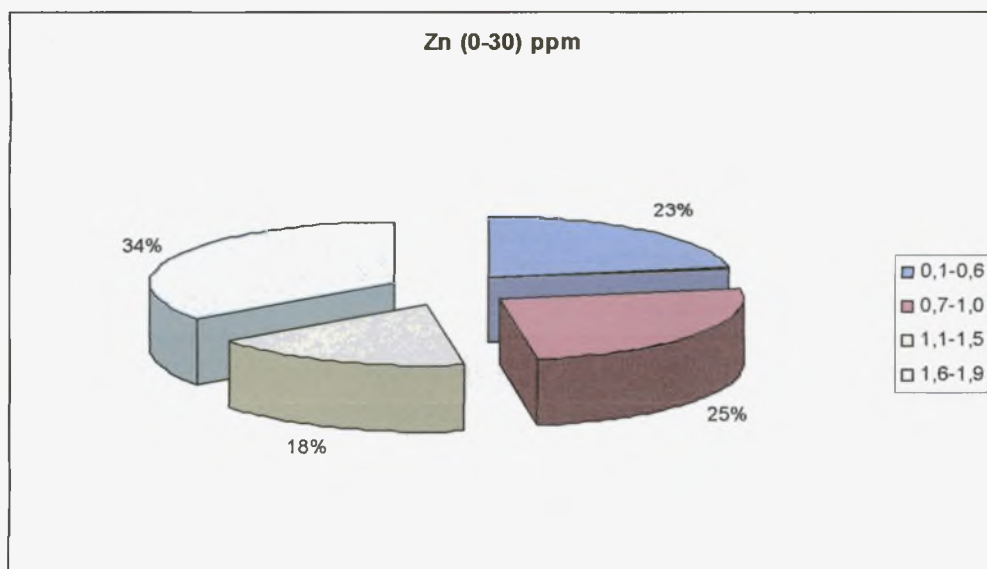
Παρατηρείται ότι το 40% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 0.0 mg/gr ξηρού εδάφους έως 0.6 mg/gr ξηρού εδάφους, το 21% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 0.7 mg/gr ξηρού εδάφους έως 1.0 mg/gr ξηρού εδάφους, το 20% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 1.1mg/gr ξηρού εδάφους έως 1,5 mg/gr ξηρού εδάφους και το 19% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 1.6 mg/gr ξηρού εδάφους έως 1.9 mg/gr ξηρού εδάφους.

Στο διάγραμμα 24 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των Cu και του pH σε βάθος 30 - 60cm.



Διάγραμμα 24

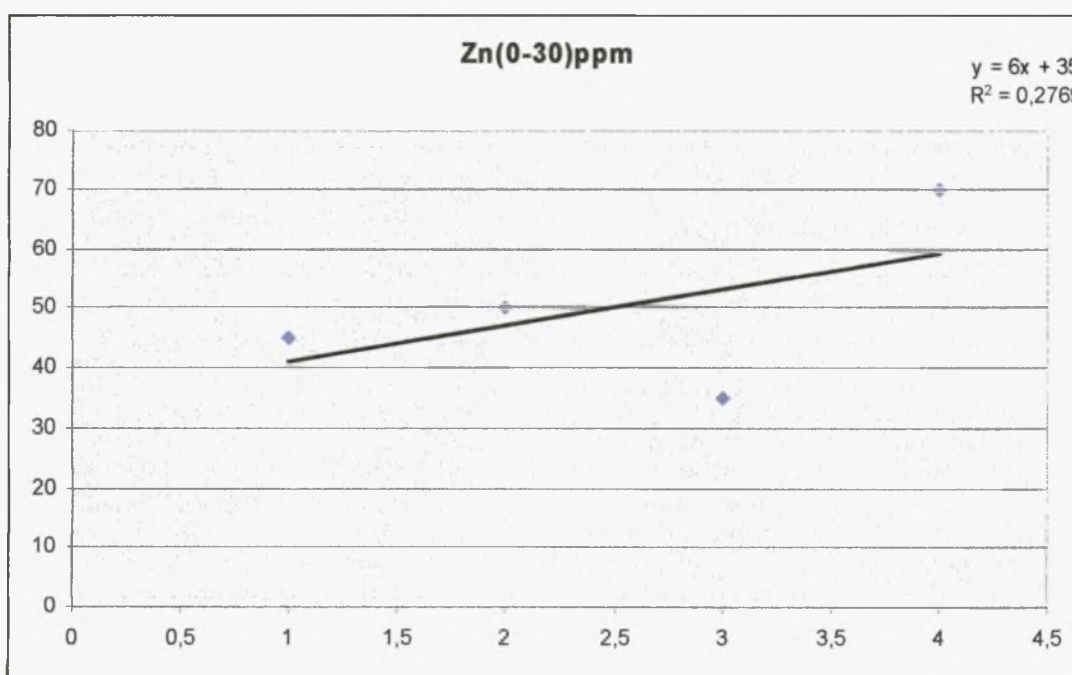
Στο διάγραμμα 25 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση την συγκέντρωση των Zn σε βάθος 0 - 30cm.



Διάγραμμα 25

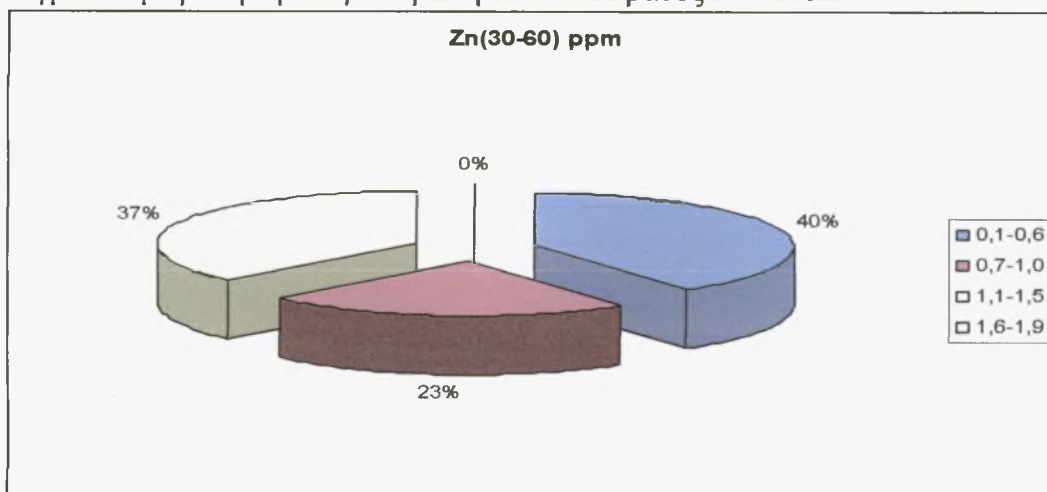
Παρατηρείται ότι το 34% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 1.6 mg/gr ξηρού εδάφους έως 1.9mg/gr ξηρού εδάφους, το 25% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 0.7 mg/gr ξηρού εδάφους έως 1.0 mg/gr ξηρού εδάφους, το 23% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 0.1 mg/gr ξηρού εδάφους έως 0.6 mg/gr ξηρού εδάφους και το 18% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 1.1 mg/gr ξηρού εδάφους έως 1.5 mg/gr ξηρού εδάφους.

Στο διάγραμμα 26 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των Cu και του pH σε βάθος 0 - 30cm.



Διάγραμμα 26

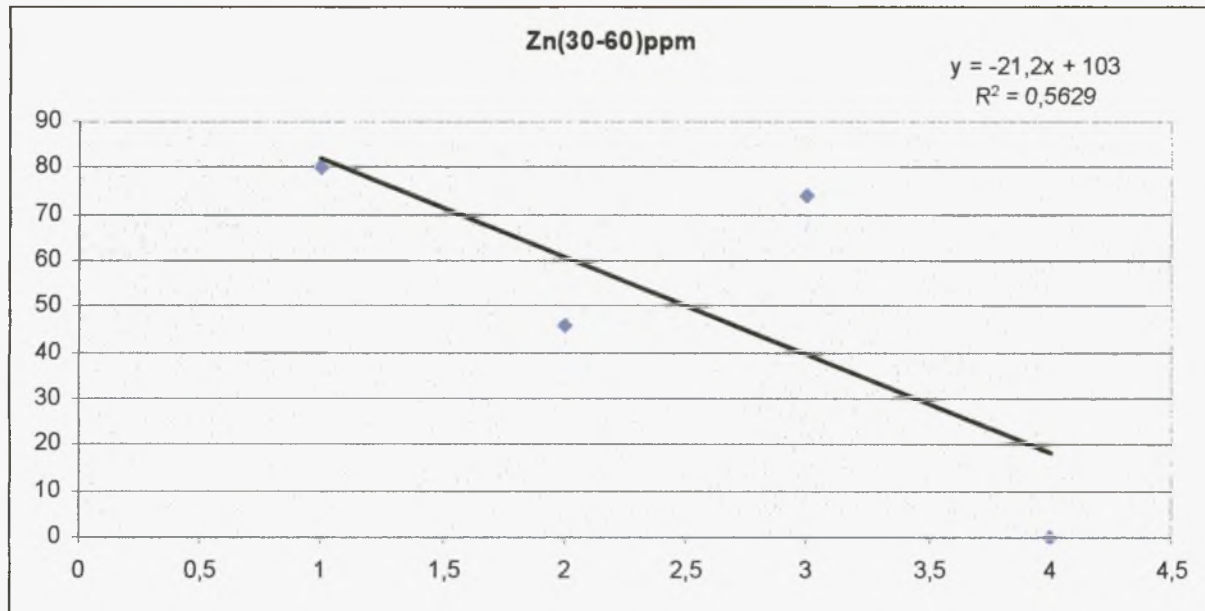
Στο διάγραμμα 27 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση την συγκέντρωση των Zn σε βάθος 30 - 60cm

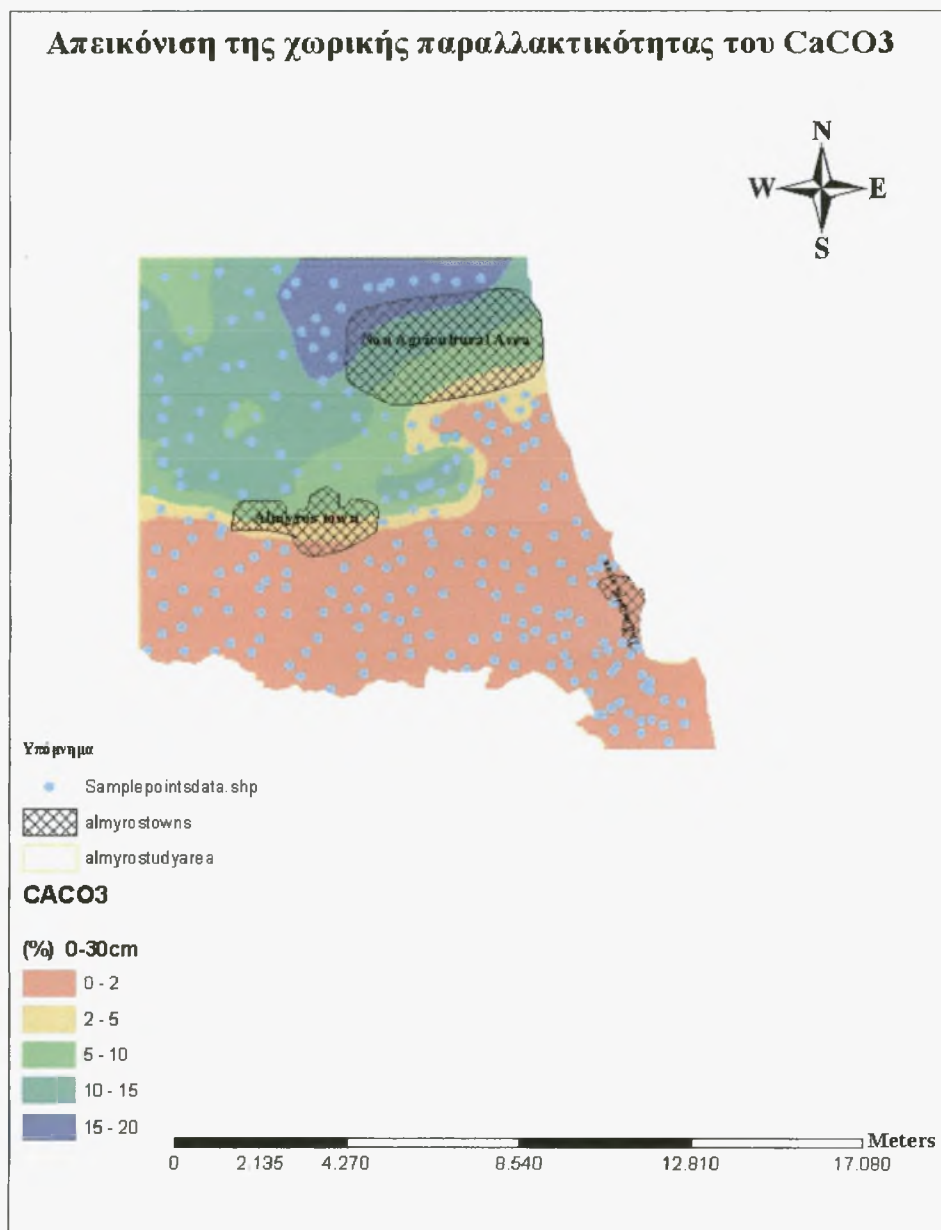


Διάγραμμα 27

Παρατηρείται ότι το 40% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 0.1 mg/gr ξηρού εδάφους έως 0.6 mg/gr ξηρού εδάφους, το 37% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 1.1 mg/gr ξηρού εδάφους έως 1.5 mg/gr ξηρού εδάφους και το 23% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 0,7 mg/gr ξηρού εδάφους έως 1,0 mg/gr ξηρού εδάφους.

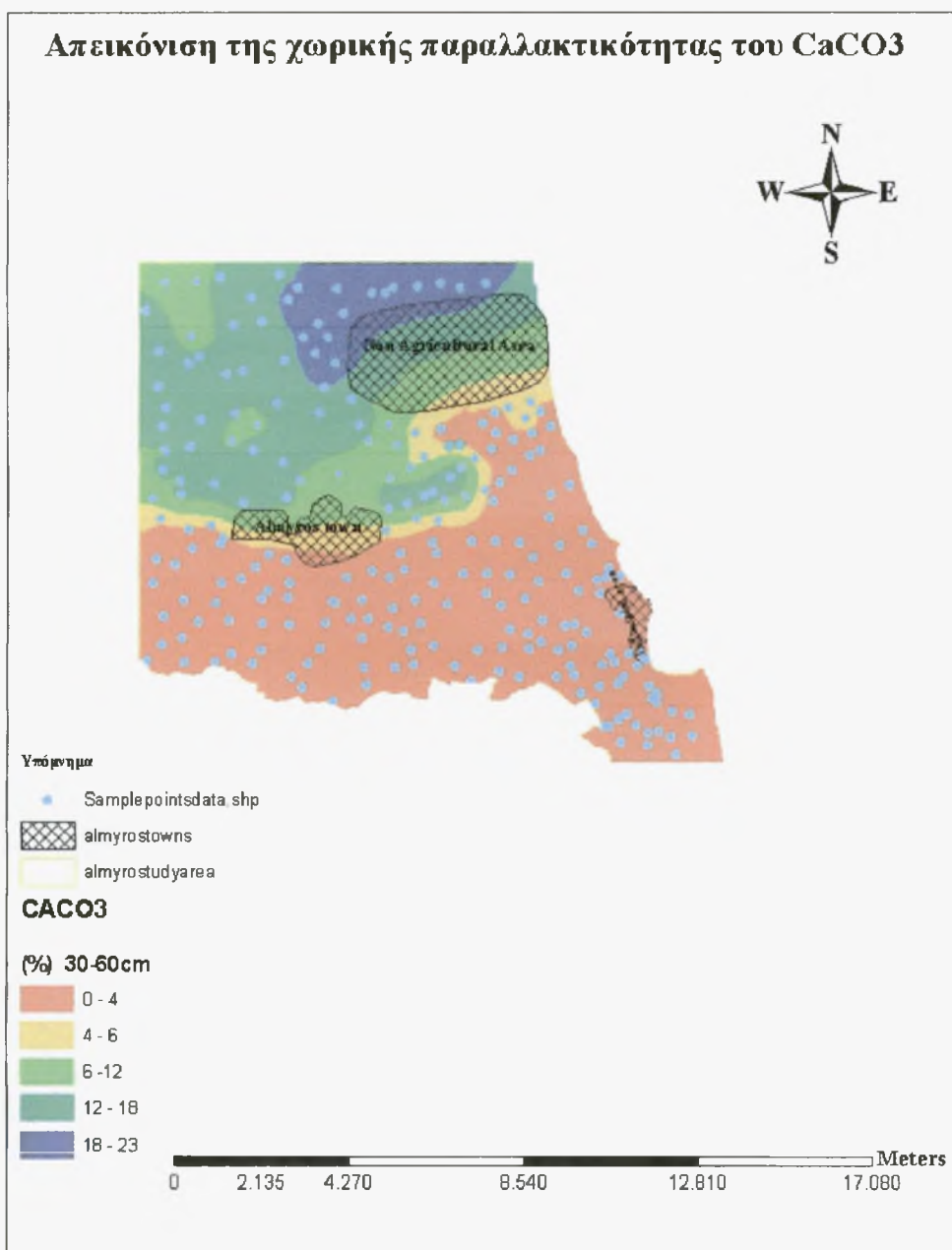
Στο διάγραμμα 28 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των Zn και του pH σε βάθος 30 - 60cm.





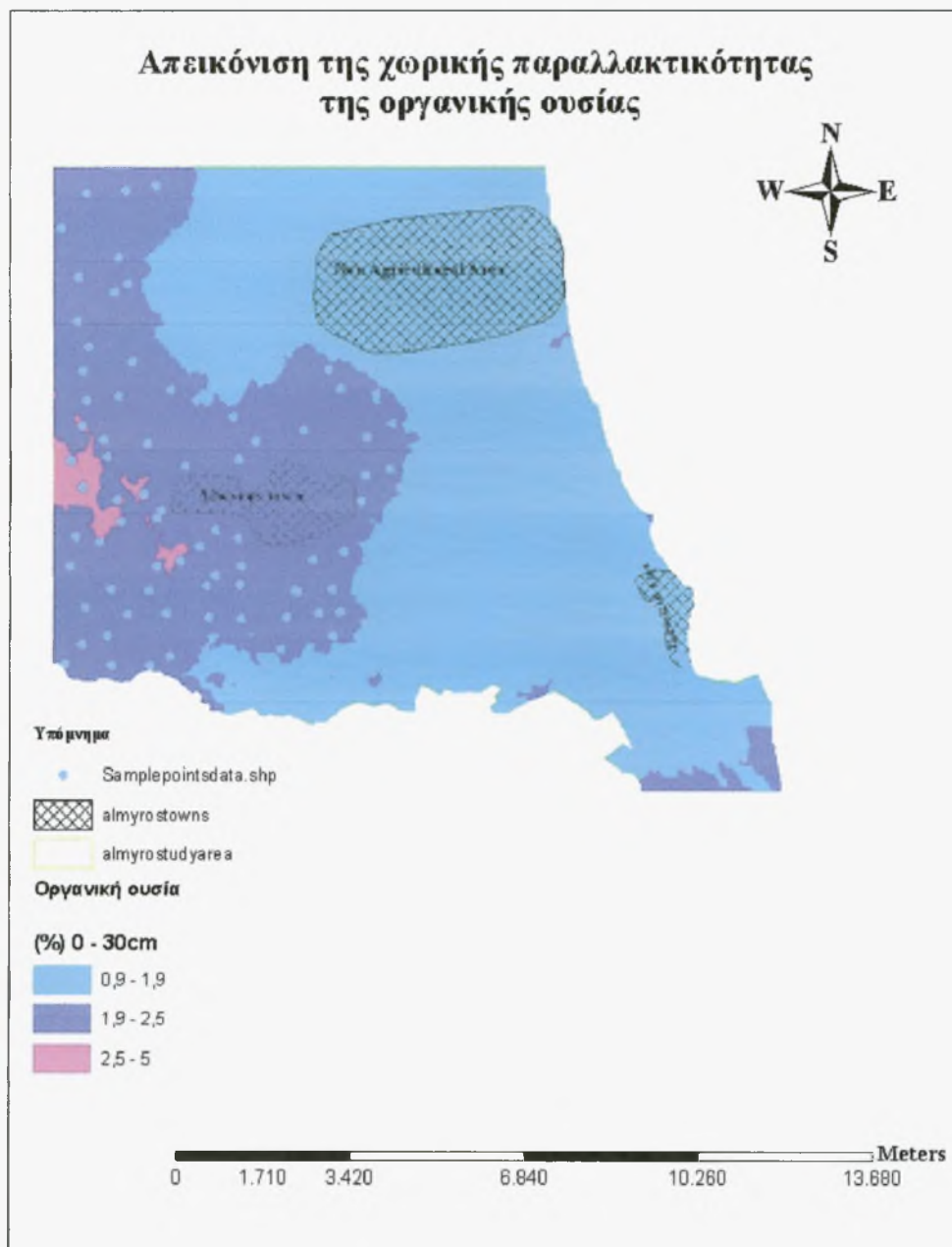
Χάρτης 1: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του CaCO_3 σε βάθος 0-30cm

Στον χάρτη 1 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα του ποσοστού του CaCO_3 . Στη νότια πλευρά της περιοχής παρατηρείται μικρό ποσοστό CaCO_3 ενώ το ποσοστό σταδιακά αυξάνεται προς το βορρά



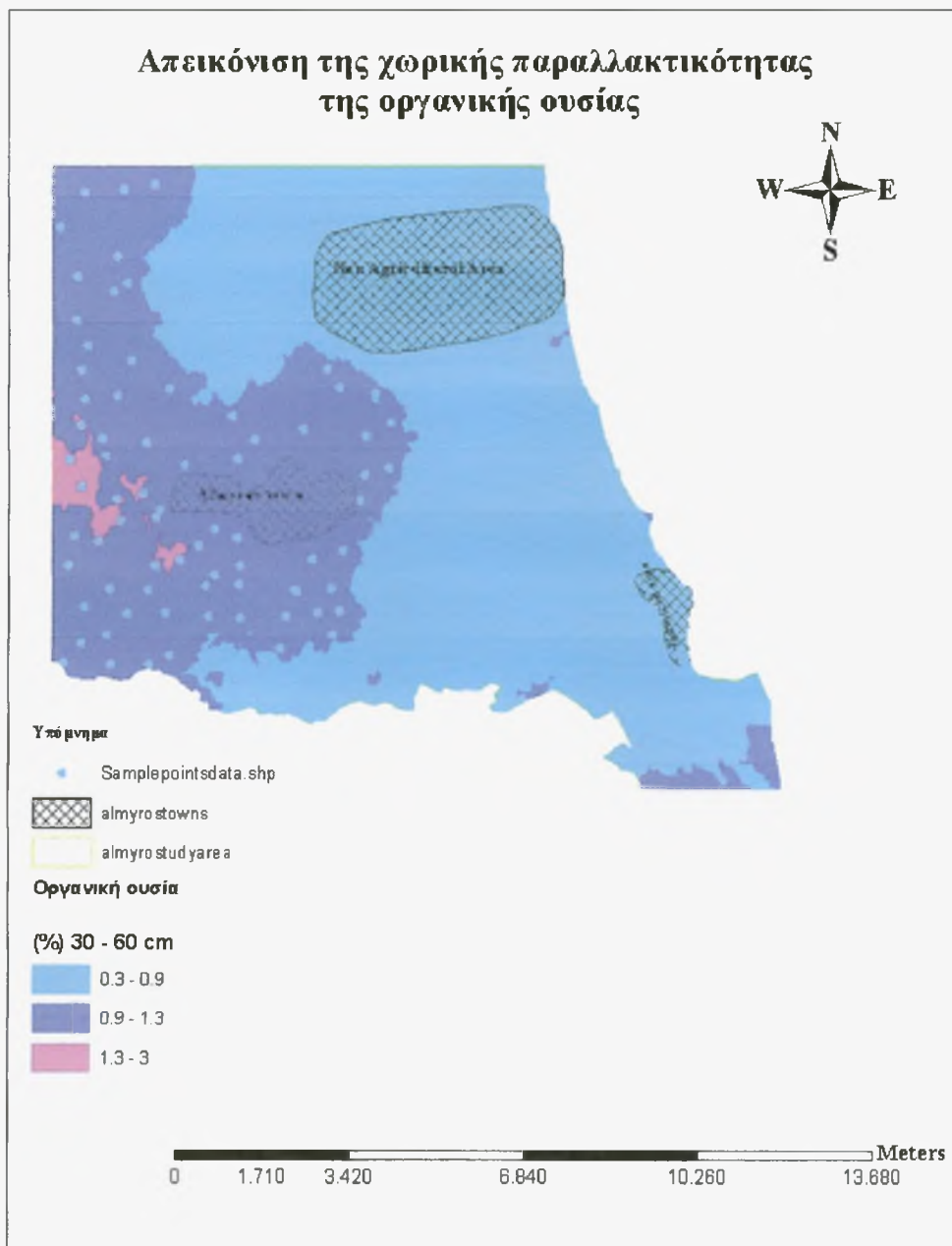
Χάρτης 2: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του CaCO₃
σε βάθος 30-60cm

Στον χάρτη 2 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα του ποσοστού του CaCO₃. Στη νότια πλευρά της περιοχής παρατηρείται μικρό ποσοστό CaCO₃ ενώ το ποσοστό σταδιακά αυξάνεται προς το βορρά. Παρατηρείται επίσης μεγαλύτερη ποσότητα CaCO₃ στα βαθύτερα στρώματα εδάφους που οφείλεται στην έκπλυση.



Χάρτης 3: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της οργανικής ουσίας σε βάθος 0-30cm

Στον χάρτη 3 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα της οργανικής ουσίας. Βάσει αυτού παρατηρείται ένα μικρό ποσοστό αυξημένης οργανικής ουσίας στα δυτικά της περιοχής ενώ ανατολικά η οργανική ουσία βρίσκεται σε μικρό ποσοστό.

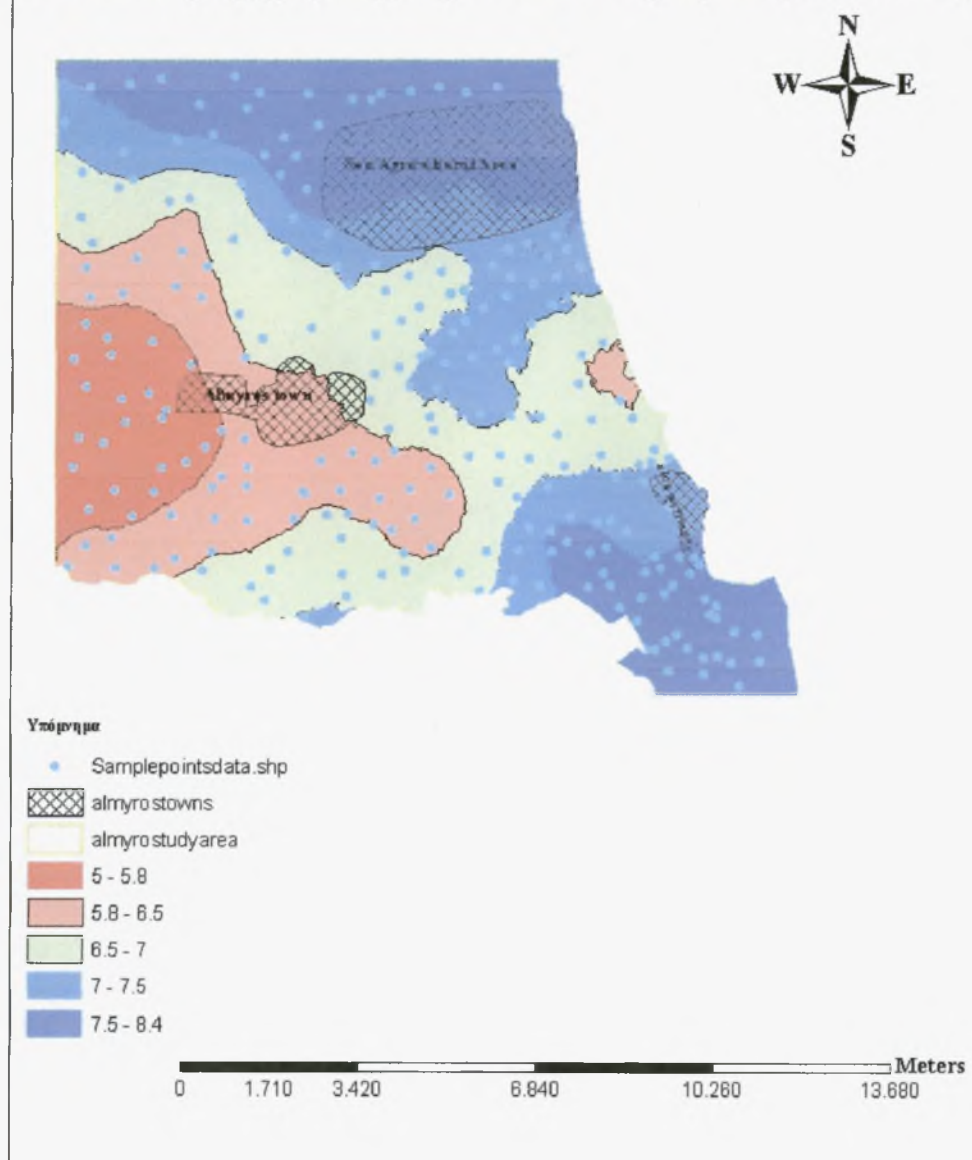


Χάρτης 4: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της οργανικής ουσίας σε βάθος 30-60cm

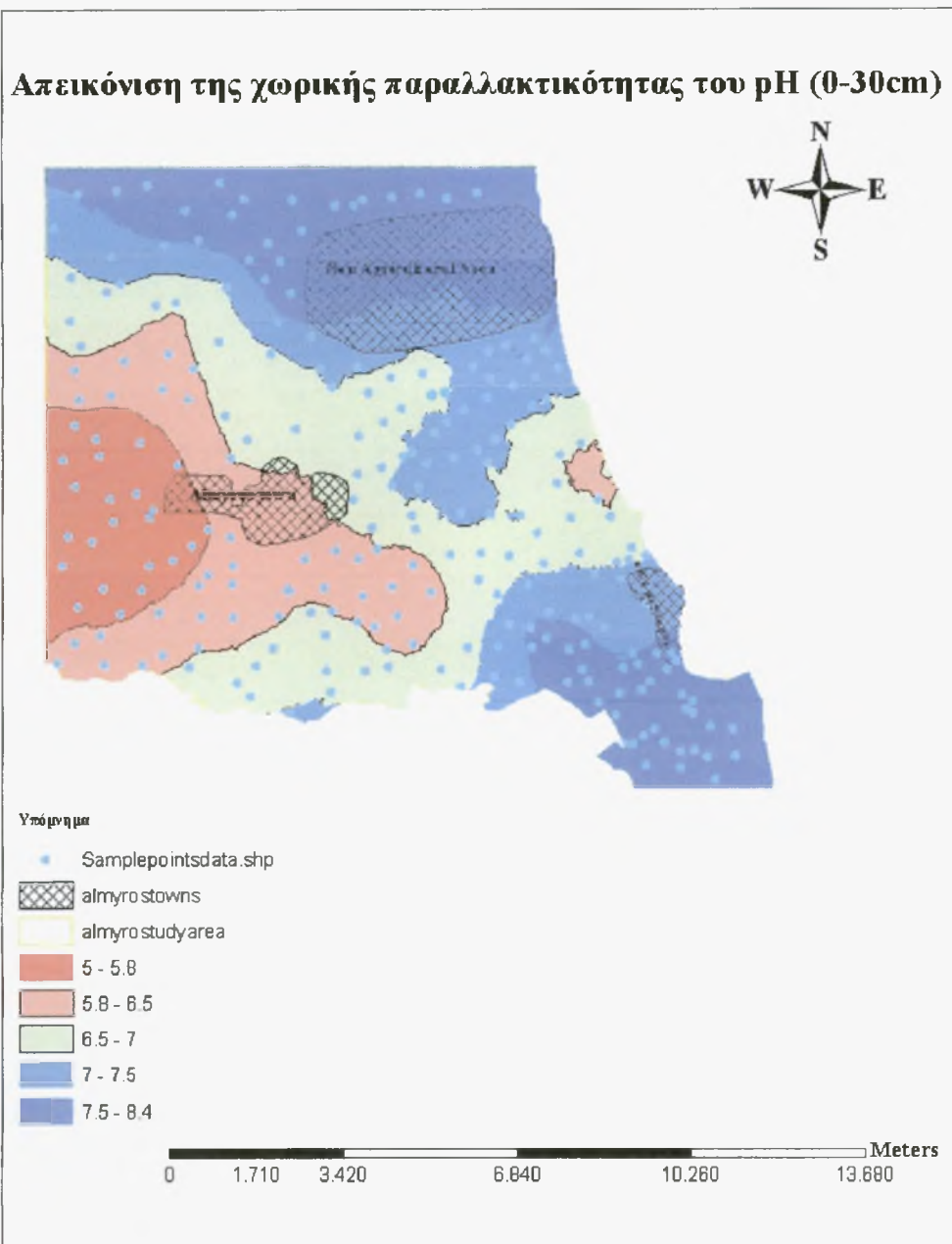
Στον χάρτη 4 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα της οργανικής ουσίας. Βάσει αυτού παρατηρείται ένα μικρό ποσοστό αυξημένης οργανικής ουσίας στα δυτικά της περιοχής ενώ ανατολικά η οργανική ουσία βρίσκεται σε μικρό ποσοστό.

Παρατηρείται επίσης μια αισθητή μείωση του ποσοστού της οργανικής ουσίας στα βαθύτερα στρώματα εδάφους. Όσο αυξάνεται το βάθος τόσο πιο ανόργανα είναι τα εδάφη.

Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του pH (0-30cm)

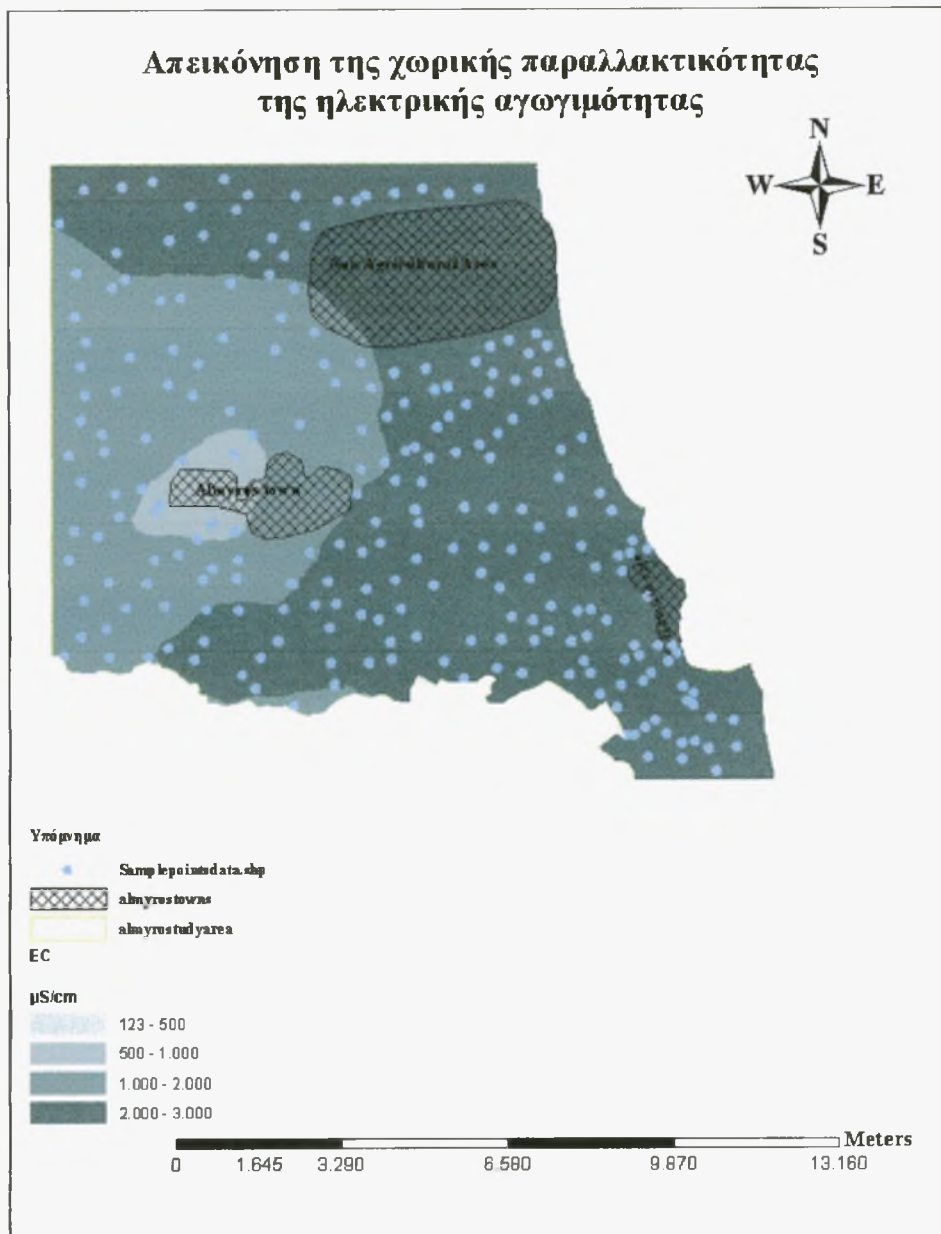


Χάρτης 5: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του pH σε βάθος 0-30 cm
Στον χάρτη 5 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα του pH. Βάσει αυτού παρατηρείται ότι ανατολικά έχουμε από ουδέτερα έως και αλκαλικά εδάφη και αυτό ωφελείται στην γειτνίαση με τον Παγασητικό εκτός βεβαία από μια μικρή περιοχή όπου υπάρχει εργοστάσιο επεξεργασίας σιδήρου με αποτέλεσμα την μείωση του pH. Ενώ δυτικά παρατηρούμε όξινα εδάφη επειδή βρίσκονται υψηλότερα τοπογραφικά .



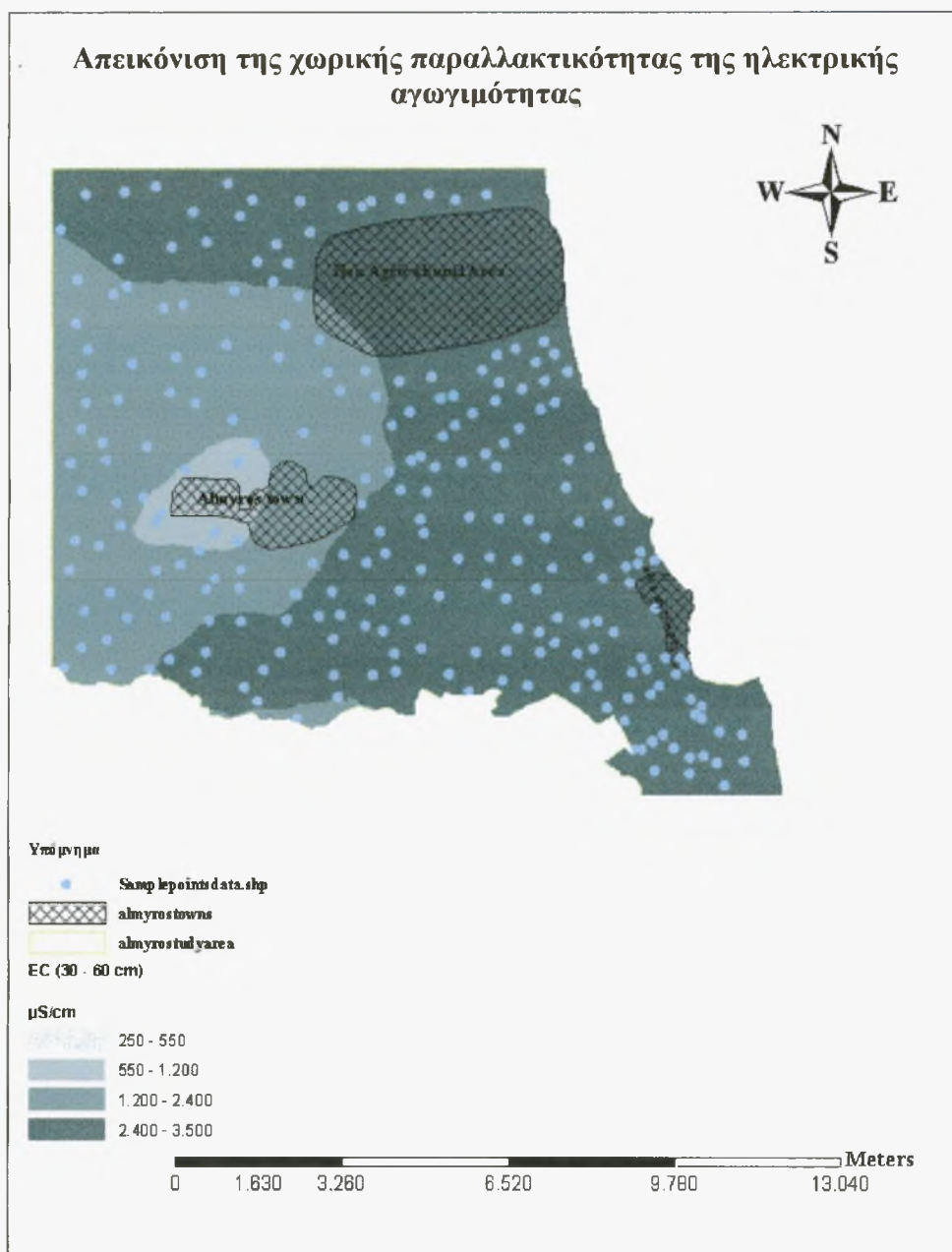
Χάρτης 6: : Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του pH σε βάθος 30-60cm

Στον χάρτη 6 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα του pH. Βάσει αυτού παρατηρείται ότι ανατολικά έχουμε από ουδέτερα έως και αλκαλικά εδάφη και αυτό ωφελείται στην γεινίαση με τον Παγασητικό εκτός βεβαία από μια μικρή περιοχή όπου υπάρχει εργοστάσιο επεξεργασίας σιδήρου με αποτέλεσμα την μείωση του pH. Ενώ δυτικά παρατηρούμε όξινα εδάφη επειδή βρίσκονται υψηλότερα τοπογραφικά .



Χάρτης 7: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε βάθος 0-30cm

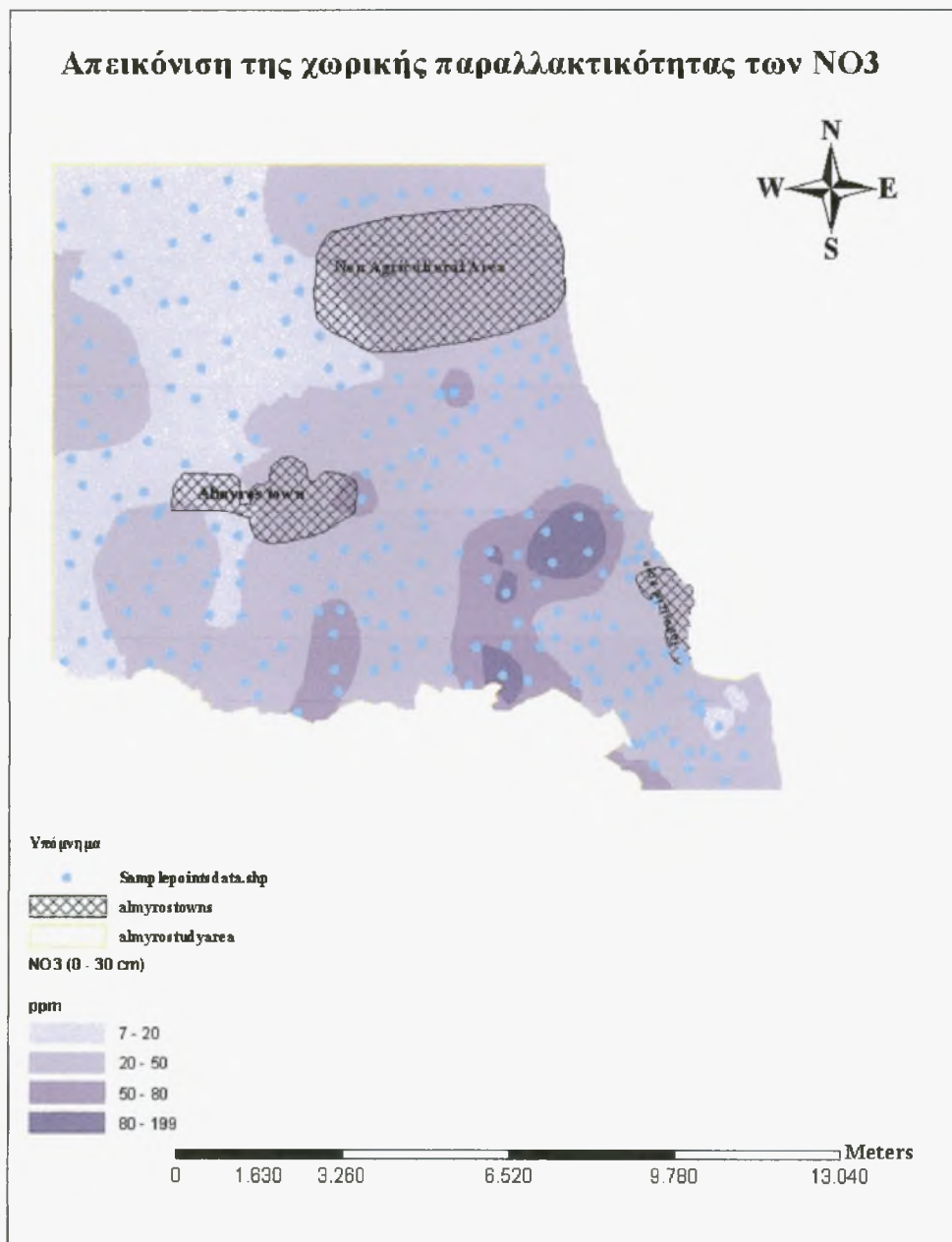
Στον χάρτη 7 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Βάσει αυτού παρατηρείται μικρή ποσότητα ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα δυτικά της περιοχής ενώ στα ανατολικά παρατηρείται μεγάλη ποσότητα.



Χάρτης 8: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε βάθος 30-60cm

Στον χάρτη 8 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Βάσει αυτού παρατηρείται μικρή ποσότητα ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα δυτικά της περιοχής ενώ στα ανατολικά παρατηρείται μεγάλη ποσότητα.

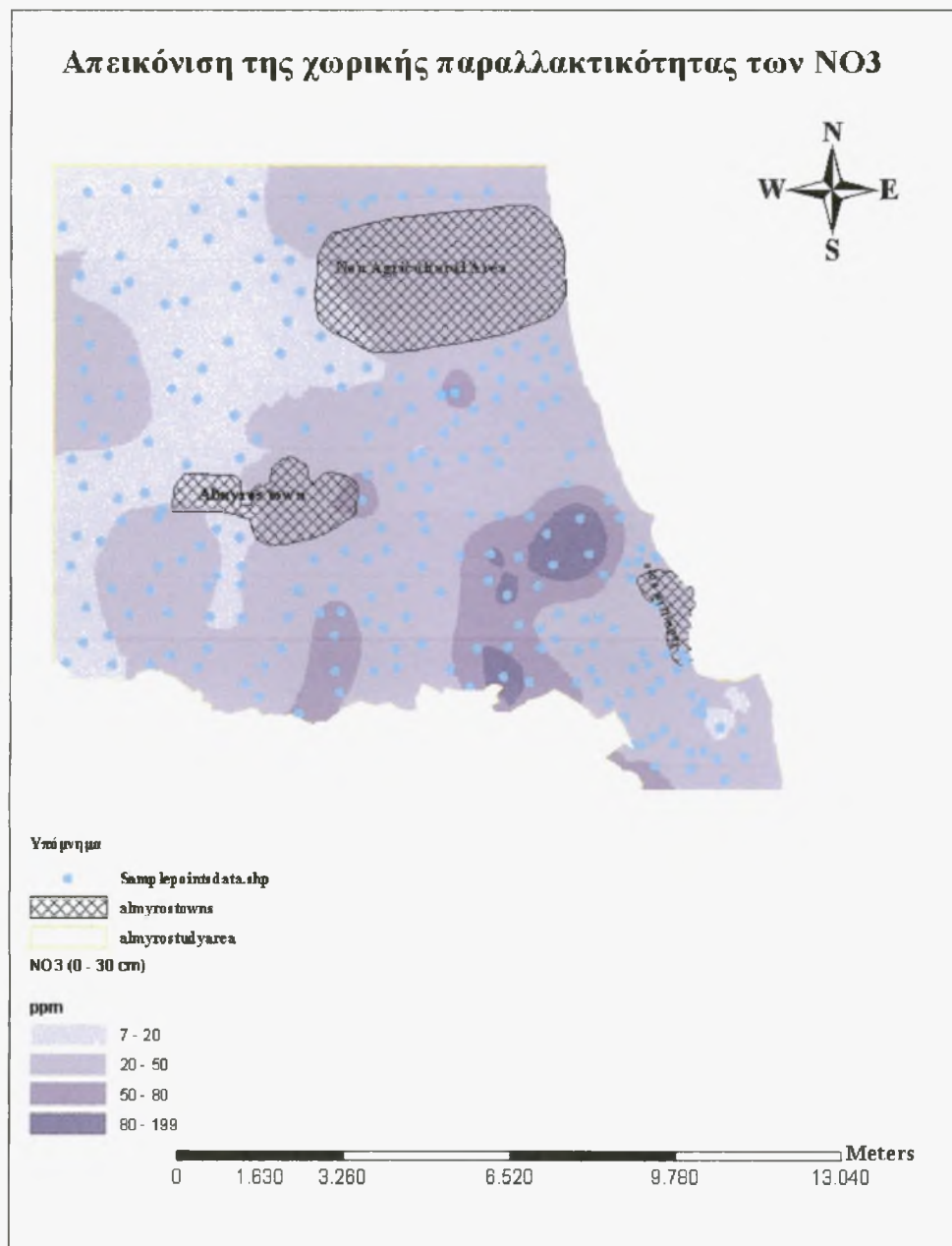
Παρατηρείται επίσης μία αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα βαθύτερα στρώματα εδάφους.



Χάρτης 9: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των NO₃ σε βάθος 0-30cm

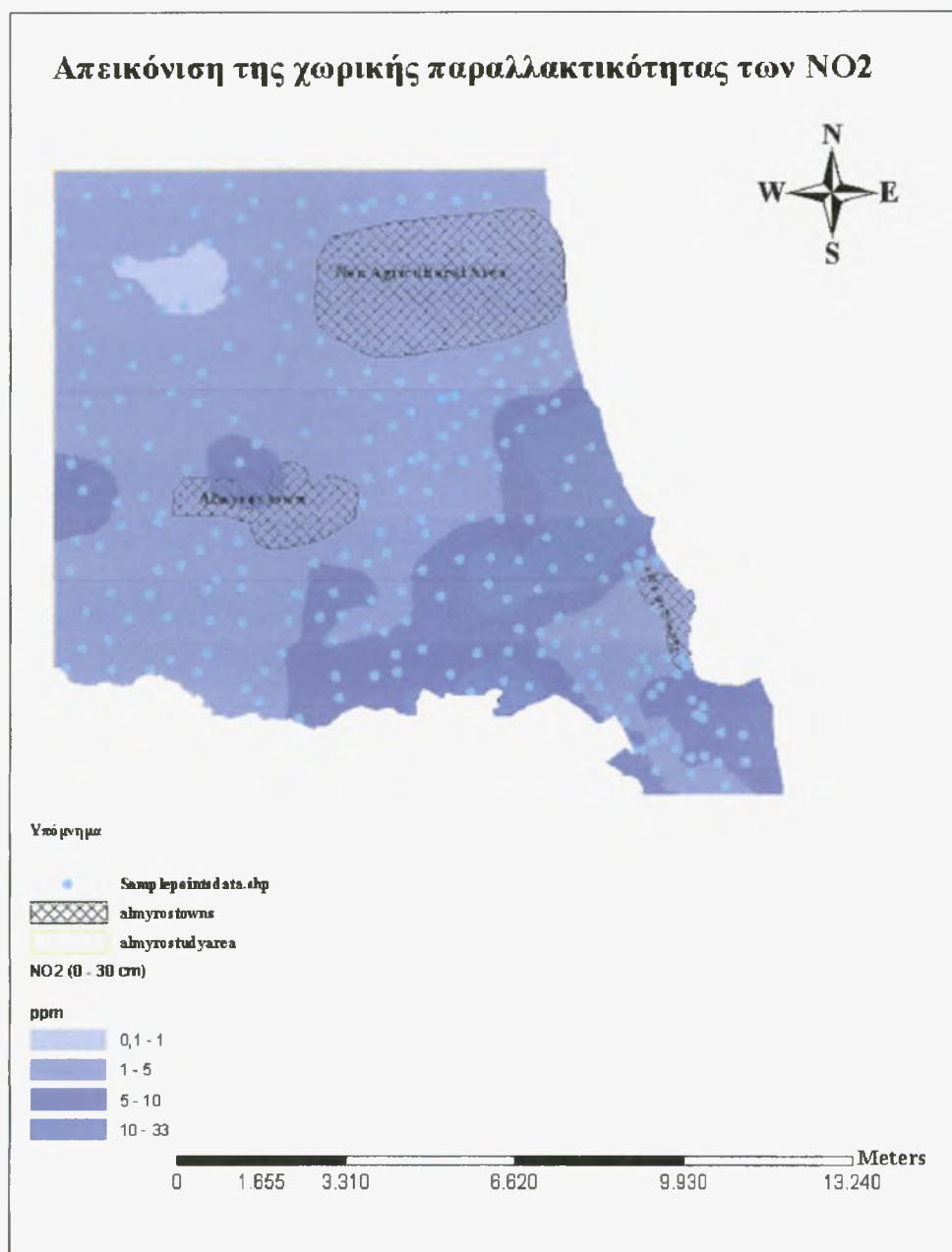
Στον χάρτη 9 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα των NO₃. Βάσει αυτού παρατηρείται ότι σχεδόν σε όλη την περιοχή η ποσότητα NO₃ είναι μικρή εκτός από μια περιοχή στα δυτικά όπου η ποσότητα NO₃ είναι μεγάλη.

Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των NO₃



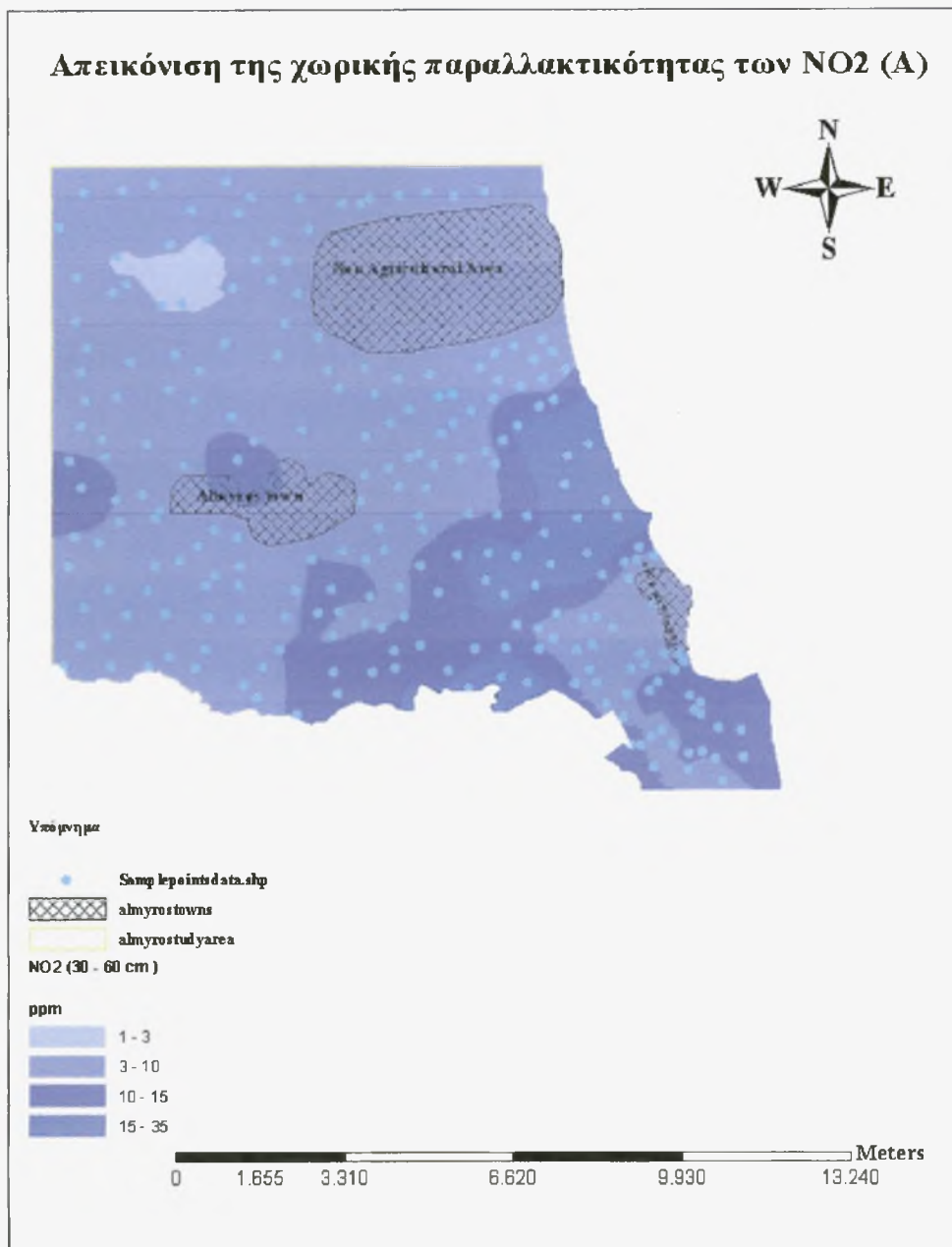
Χάρτης 10: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των NO₃ σε βάθος 30-60cm

Στον χάρτη 10 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα των NO₃. Βάσει αυτού παρατηρείται ότι σχεδόν σε όλη την περιοχή η ποσότητα NO₃ είναι μικρή εκτός από μια περιοχή στα δυτικά όπου η ποσότητα NO₃ είναι μεγάλη. Στα βαθύτερα στρώματα εδάφους παρατηρείται αύξηση των νιτρικών ιόντων λόγω έκπλυσης.



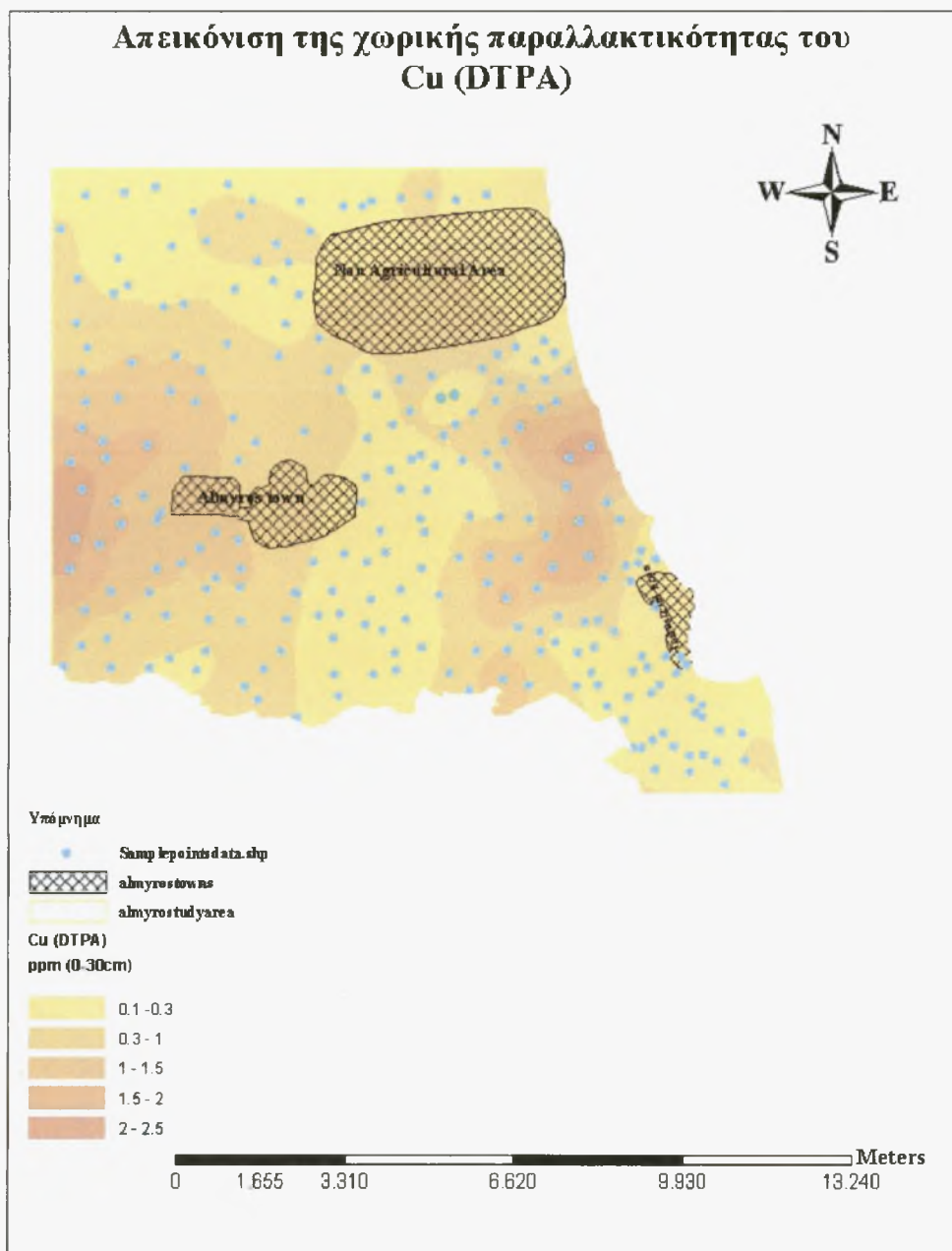
Χάρτης 11: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των NO₂ σε βάθος 0-30cm

Στον χάρτη 11 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα των NO₂. Βάσει αυτού παρατηρείται ότι σχεδόν σε όλη την περιοχή η ποσότητα NO₂ είναι μικρή εκτός από μια περιοχή στα δυτικά όπου η ποσότητα NO₂ είναι μεγάλη.



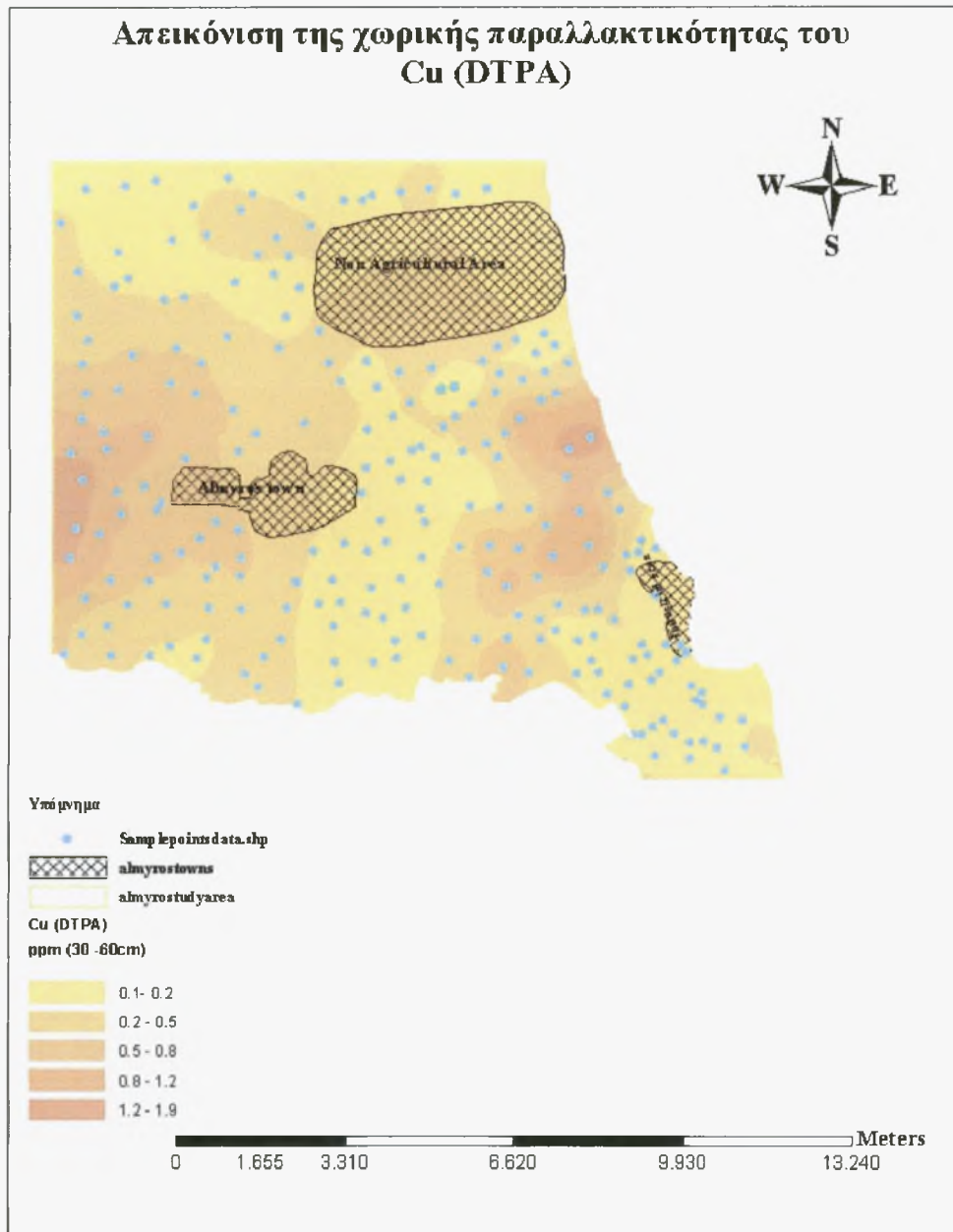
Χάρτης 12: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των NO₂ σε βάθος 30-60cm

Στον χάρτη 12 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα των NO₂. Βάσει αυτού παρατηρείται ότι σχεδόν σε όλη την περιοχή η ποσότητα NO₂ είναι μικρή εκτός από μια περιοχή στα δυτικά όπου η ποσότητα NO₂ είναι μεγάλη. Στα βαθύτερα στρώματα εδάφους παρατηρείται αύξηση των νιτροδών ιόντων λόγω έκπλυσης.



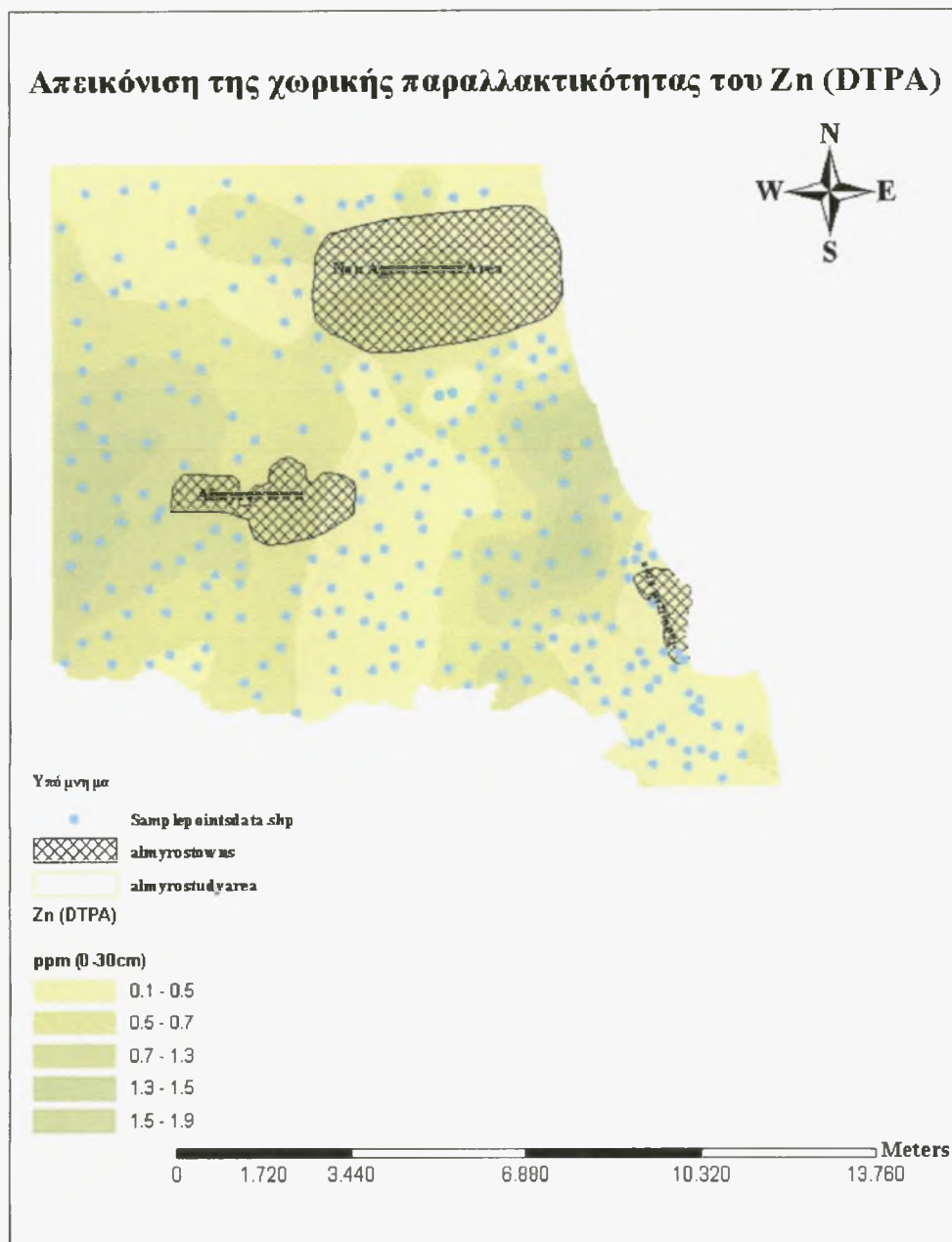
Χάρτης 13: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του Cu (DTPA) σε βάθος 0-30cm

Στον χάρτη 13 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα του διαθέσιμου Cu. Βάσει αυτού παρατηρείται ότι σχεδόν σε όλη την περιοχή η ποσότητα Cu είναι μικρή εκτός από μια περιοχή στα δυτικά όπου η ποσότητα Cu είναι μεγάλη όπως αναμενόταν λόγω όξινων εδαφών. Ενώ ανατολικά παρόλο του υψηλού pH υπάρχει αυξημένη συγκέντρωση Cu σε ένα τμήμα του χάρτη όπου καταλαβαίνουμε την εστία μόλυνσης που υπάρχει λόγω του εργοστασίου.



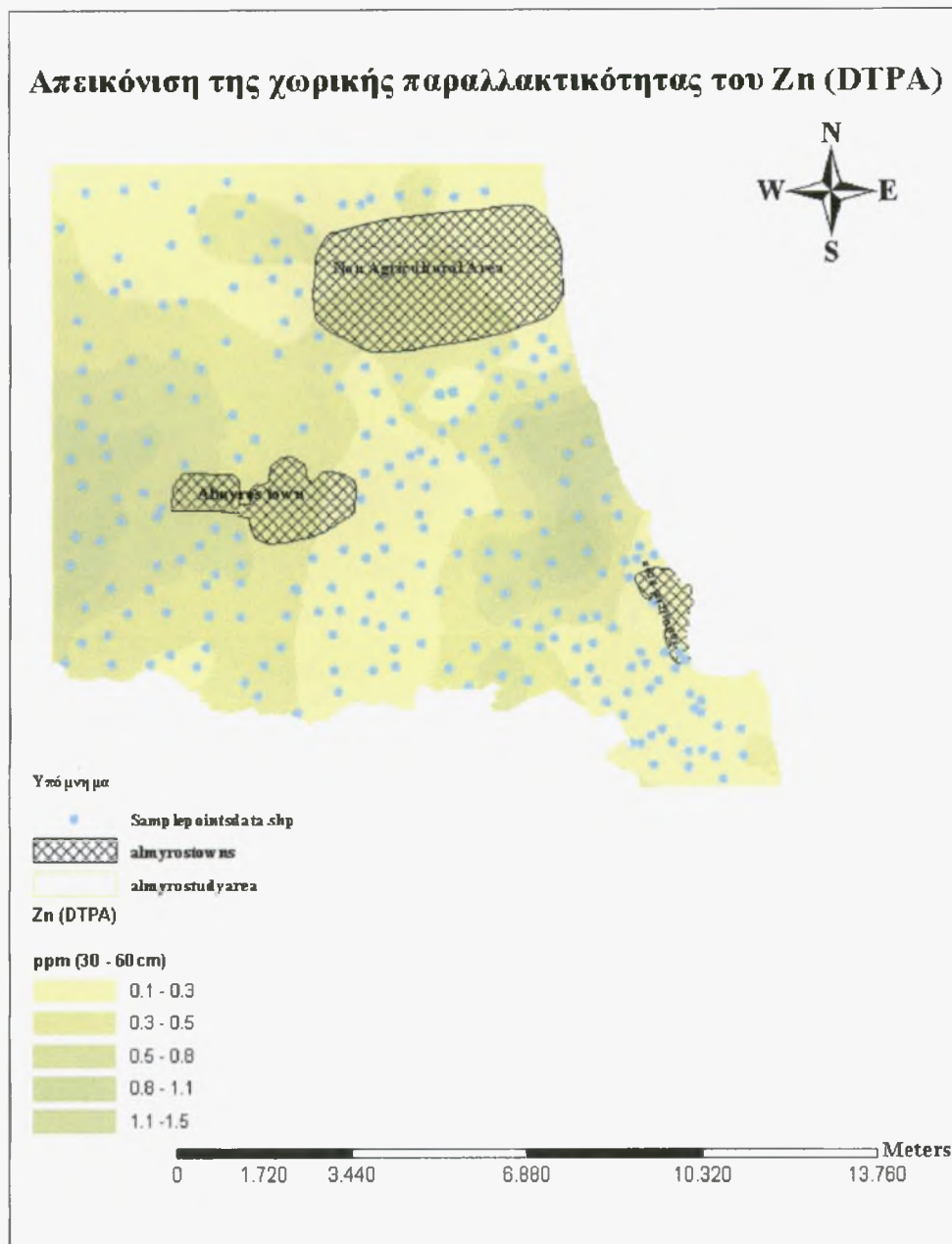
Χάρτης 14: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του Cu (DTPA) σε βάθος 30-60cm

Στον χάρτη 14 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα του διαθέσιμου Cu. Είναι ακριβώς η ίδια κατανομή με το ανώτερο τμήμα βάθους απλά με μικρότερες συγκεντρώσεις αφού τα βαρέα μέταλλα δεν εκπλύνονται.



Χάρτης 15: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του Zn (DTPA) σε βάθος 0-30cm

Στον χάρτη 15 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα του διαθέσιμου Zn. Βάσει αυτού παρατηρείται ότι σχεδόν σε όλη την περιοχή η ποσότητα Zn είναι μικρή εκτός από μια περιοχή στα δυτικά όπου η ποσότητα Zn είναι μεγάλη όπως αναμενόταν λόγω όξινων εδαφών. Ενώ ανατολικά παρόλο των αλκαλικών εδαφών υπάρχει αυξημένη συγκέντρωση Zn σε ένα τμήμα, όπου ωφείλεται στην εστία μόλυνσης που υπάρχει λόγω του εργοστασίου.



Χάρτης 16: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του Zn (DTPA) σε βάθος 30-60cm

Στον χάρτη 15 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα του διαθέσιμου Cu. Είναι ακριβώς η ίδια κατανομή με το ανώτερο τμήμα βάθους απλά με μικρότερες συγκεντρώσεις αφού τα βαρέα μέταλλα δεν εκπλύνονται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα της παρούσας μελέτης μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

Το μεγαλύτερο μέρος των εδαφικών δειγμάτων (89%) αποτελείται από εδάφη ελαφρώς αλκαλικά, ενώ ποσοστό μόνο 1% των εδαφικών δειγμάτων είναι εδάφη όξινα (5-5,8).

Σε ότι αφορά το ποσοστό του CaCO_3 , παρατηρείται ότι το σύνολο των εδαφικών δειγμάτων περιέχει CaCO_3 από 12 έως 20,4 %.

Η οργανική ουσία των εδαφικών δειγμάτων είναι χαμηλή, κάτι που ήταν αναμενόμενο για τα ανόργανα ελληνικά εδάφη. Το ποσοστό αυτής κυμαίνεται από 1,5 έως 4,7 %.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των εδαφικών δειγμάτων στο μεγαλύτερο ποσοστό αυτών κυμαίνεται από 500 έως 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ενώ το 4% των εδαφικών δειγμάτων έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα μικρότερη από 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων στα επιφανειακά δείγματα (0-30cm) κυμάνθηκαν από 12,4 έως 58,3 mg/gr ξηρού εδάφους. Μόνο έξι εδαφικά δείγματα παρουσίασαν συγκέντρωση νιτρικών ιόντων μεγαλύτερη από την οριακή τιμή των 50 mg/gr ξηρού εδάφους.

Στα εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν από το χαμηλότερο βάθος (30-60cm) οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων ήταν υψηλότερες, γεγονός που δικαιολογείται από την έκλυση που παρατηρήθηκε ενδεχομένως κατά την άρδευση των καλλιεργειών. Οι συγκεντρώσεις αυτών κυμάνθηκαν από 12,4 έως 62,9 mg/gr ξηρού εδάφους.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων στα επιφανειακά δείγματα (0-30cm) κυμάνθηκαν από 0,2 έως 5,2 mg/gr ξηρού εδάφους. Παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα κυμαίνονται πάνω από το όριο του 0,1 mg/gr ξηρού εδάφους αυτό οφείλεται στην αλόγιστη χρήση αζωτούχων λιπασμάτων.

Στα εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν από το χαμηλότερο βάθος (30-60cm) οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων ήταν χαμηλότερες, γεγονός που δικαιολογείται από την έκλυση που παρατηρήθηκε ενδεχομένως κατά την άρδευση των καλλιεργειών. Οι συγκεντρώσεις αυτών κυμάνθηκαν από 0,9 έως 4,9 mg/gr ξηρού εδάφους.

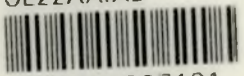
Στα εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν βρέθηκε ότι η συγκέντρωση χαλκού (Cu) κυμάνθηκε από 0,0 έως 2,5 mg/gr ξηρού εδάφους . Ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων (26%) κυμαινόταν από 2,0 έως 2,5 mg/gr ξηρού εδάφους. Στα εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν από το χαμηλότερο βάθος (30-60cm) οι συγκεντρώσεις Cu ήταν από 0,0 έως 1,9 mg/gr ξηρού εδάφους ,χαμηλότερες λόγω της μη έκπλυσης των βαρέων μετάλλων . Όλα τα δείγματα κυμαίνονταν κάτω από το επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης.

Οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου (Zn) κυμαίνονται από 0,1 έως 1,9 mg/gr ξηρού εδάφους στα επιφανειακά εδάφη (0-30) με το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων να είναι 34% με συγκεντρώσεις από 1.6 mg/gr ξηρού εδάφους έως 1.9mg/gr ξηρού εδάφους. Στα εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν από το χαμηλότερο βάθος (30-60cm) οι συγκεντρώσεις Zn ήταν από 0,1 έως 1,5 mg/gr ξηρού εδάφους ,χαμηλότερες λόγω της μη έκπλυσης των βαρέων μετάλλων με μεγαλύτερο ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων 40% να κυμαίνεται από 0.1 mg/gr ξηρού εδάφους έως 0.6 mg/gr ξηρού εδάφους. Όλες οι συγκεντρώσεις βρίσκονται κάτω από τα επιτρεπτά όρια.

Τα εδαφικά δείγματα απεικονίστηκαν σε χάρτη αναφοράς, ο οποίος κατασκευάστηκε με χρήση των Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών. Στη συνέχεια δομήθηκε η βάση δεδομένων, τα δεδομένα επεξεργάστηκαν με χρήση γεωστατιστικών μεθόδων και για κάθε ρύπο κατασκευάστηκε ο αντίστοιχος θεματικός χάρτης.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000097431