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

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Προσδιορισμός νιτρικών και νιτρωδών ιόντων σε εδάφη της Ελασσόνας

ΜΙΧΑΗΛΙΔΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΜΗΤΣΙΟΣ Ι.Κ.	**ΓΟΥΛΑΣ Χ.Κ.**	**ΤΣΙΡΟΠΟΥΛΟΣ Ν.Γ.**
Επιβλέπων	**Μέλος**	**Μέλος**

ΒΟΛΟΣ 2004

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.:	3565/2 c.2
Ημερ. Εισ.:	23-07-2004
Δωρεά:	Συγγραφέας
Ταξιθετικός Κωδικός:	ΠΤ – ΦΠΑΠ
	2004
	ΜΙΧ

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Καταρχήν, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Ιωάννη Κ. Μήτσιο για το ερέθισμα της απασχόλησης μου με την Εδαφολογία. Επίσης τον ευχαριστώ για την συμβουλή του στην ολοκλήρωση της εργασίας αυτής που πραγματοποιήθηκε με τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια διεξαγωγής και συγγραφής της πτυχιακής μου διατριβής. Επίσης θερμές ευχαριστίες εκφράζονται στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, Καθηγητή κ. Χρήστο Κ. Γούλα και Επίκουρο Καθηγητή κ. Νίκο Γ. Τσιρόπουλο για τις πολύτιμες υποδείξεις-διορθώσεις στην επιτυχή ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Χημικό και Διδάκτορα κα. Ευαγγελία Γκόλια για την ουσιαστική βοήθεια της στο να ολοκληρώσω την εργασία αυτή. Επίσης ευχαριστώ τους προπτυχιακούς φοιτητές Βάϊα Σαρλικιώτη και Γιώργο Τζαχρήστα καθώς και τους μεταπτυχιακούς Δημήτρη Μέρμηγκα και Δημήτρη Γκίζα για την πολύτιμη βοήθεια τους.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένεια και τους φίλους μου για την υπομονή, κατανόηση και ηθική τους συμπαράσταση.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελ.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....4

1. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ.....5

1.1 Ο κύκλος του αζώτου.....5

1.2 Η δυναμική του αζώτου στο έδαφος.....6

1.2.1 Συμπεριφορά και δέσμευση των αμμωνιακών ιόντων στο έδαφος.....10

1.2.2 Απώλειες αζώτου.....12

Έκπλυση νιτρικών στα εδάφη.....14

Αναστολείς νιτροποίησης.....14

1.3 Εισροές και εκροές του αζώτου στο έδαφος- Οι δυσμενείς επιπτώσεις του αζώτου στο περιβάλλον.....15

1.4 Ποιότητα νερού, νιτρορύπανση υδατικών οικοσυστημάτων.....19

Νιτρορύπανση και Ευτροφισμός.....20

Επιδράσεις στον τύπο της φυσικής χλωρίδας.....21

Δυσμενείς επιδράσεις των νιτρικών στην υγεία του ανθρώπου.....21

1.5 Έκπλυση των νιτρικών και απώλειες αζώτου.....23

Έκπλυση νιτρικών- Φυτοκάλυψη.....23

Έκπλυση νιτρικών- Τύπος καλλιέργειας.....24

Έκπλυση νιτρικών- Επίδραση του τύπου εδάφους.....25

Κανόνες Ορθής Γεωργικής Πρακτικής.....25

1.6 Συμπεριφορά του αζώτου σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες του εδάφους και η πρακτική σημασία των μεταβολών του δυναμικού οξειδοαναγωγής στα εδάφη αυτά.....26

1.7 Εκτίμηση της διαθεσιμότητας του αζώτου στο έδαφος.....30

Ανόργανες μορφές αζώτου.....31

Μειονεκτήματα των υφιστάμενων μεθόδων για την εκτίμηση της διαθεσιμότητας του εδαφικού αζώτου.....31

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ.....33

2.1 Προσδιορισμός του ολικού αζώτου στο έδαφος με τη μέθοδο Kjeldahl.....33

2.2 Προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων του εδάφους με τη μέθοδο καδμίου.....34

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

2.3 Προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων με την ιοντική χρωματογραφία.....34
Ανάπτυξη χρωματογραφήματος με την χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής.....36
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....38
3.1 Προέλευση εδαφικών δειγμάτων.....38
3.2 Προσδιορισμός εδαφικής υγρασίας.....38
3.3 Προσδιορισμός της μηχανικής σύστασης του εδάφους.....38
3.4 Δημιουργία εδαφικού πολτού.....40
3.5 Μέτρηση pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας.....41
3.6 Το διήθημα του εδαφικού εκχυλίσματος.....41
3.7 Περιγραφή του οργάνου της ιοντικής χρωματογραφίας του εργαστηριού Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.....41
3.8 Προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας.....42
3.9 Προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων με τη μέθοδο του καδμίου.....48
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....53
4.1 Αποτελέσματα Ελασσόνας για το 2001.....53
4.2 Αποτελέσματα Ελασσόνας για το 2002.....57
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....62
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....64
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....67

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Γεωργία και το περιβάλλον συνδέονται στενά μεταξύ τους. Το φυσικό περιβάλλον είναι ο χώρος που αναπτύχθηκε η Γεωργία. Η ραγδαία ανάπτυξη της Γεωργίας τα τελευταία χρόνια χαρακτηρίζεται από μεγάλες αλλαγές στο φυσικό περιβάλλον.

Είναι γεγονός ότι ο άνθρωπος στην προσπάθεια του να αυξήσει την παραγωγή των γεωργικών προϊόντων χρησιμοποιεί νέες, πιο παραγωγικές ποικιλίες φυτών, νέα και σε μεγάλες ποσότητες λιπάσματα υψηλής τεχνολογίας, καθώς επίσης φυτοφάρμακα για την καταπολέμηση εχθρών, ασθενειών και ζιζανίων των φυτών. Με όλα τα παραπάνω ο γεωργός επιτυγχάνει μεγάλες αποδόσεις κατά μονάδα καλλιεργούμενης επιφάνειας, συγχρόνως όμως οι υπερβολικές δόσεις λιπασμάτων και ιδιαίτερα των αζωτούχων λιπασμάτων, προκαλούν υποβάθμιση της ποιότητας του περιβάλλοντος, ρύπανση εδαφών, λιμνών, επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Συγκεκριμένα οι μεγάλες ποσότητες των προστιθέμενων αζωτούχων λιπασμάτων στα Ελληνικά εδάφη και η μικρή αξιοποίηση του προστιθέμενου αζώτου από τις καλλιέργειες, οδηγούν σε απώλειες μεγάλων ποσοτήτων αζώτου με έκλυση, κυρίως με τη νιτρική και νιτρώδη μορφή και εξάτμιση της αμμωνίας και τη διαφυγή του αζώτου στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι ποσότητες των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων που εκπλύνονται με τα ύδατα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων στο έδαφος.

Επομένως από αγρονομικής και περιβαλλοντικής άποψης το πρόβλημα εντοπίζεται στη μικρή αξιοποίηση του αζώτου από τα καλλιεργούμενα φυτά.

Ο σκοπός αυτής της πτυχιακής διατριβής ήταν ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων σε γεωργικά εδάφη της Ελασσόνας για τα έτη 2001 και 2002.

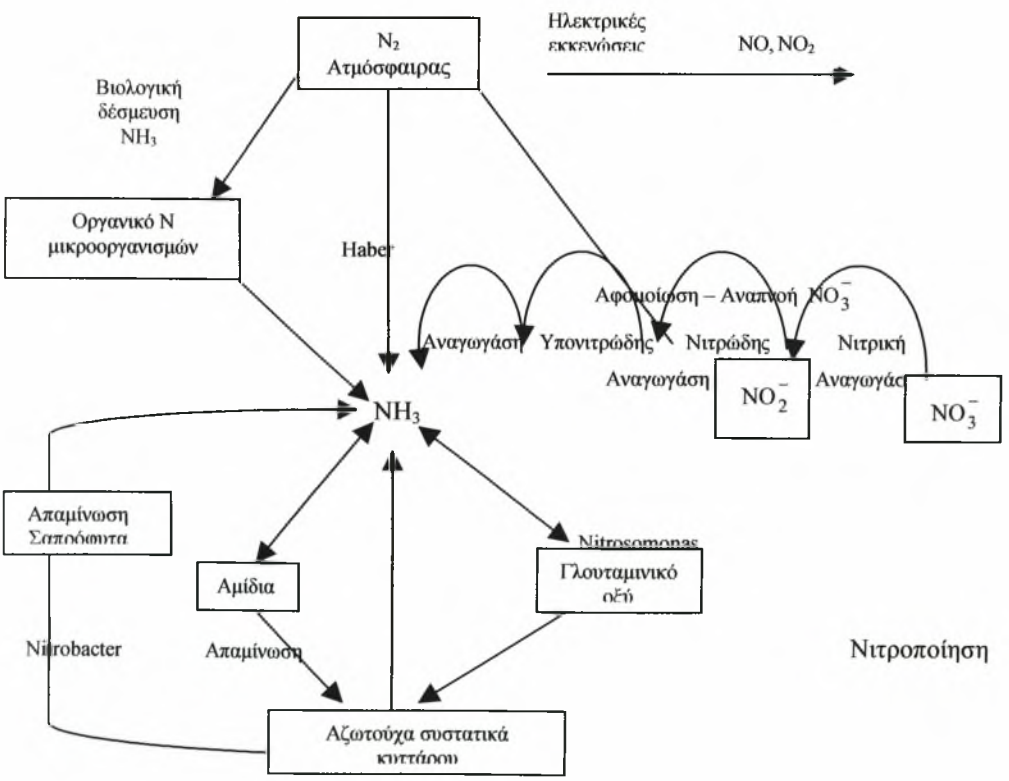
Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο

1. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

1.1 Ο κύκλος του αζώτου

Το άζωτο είναι το τέταρτο πιο συχνά απαντώμενο στοιχείο μετά τον άνθρακα, το οξυγόνο και το υδρογόνο. 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 (σχήμα 1) ο οποίος έχει ως βάση τα αποθέματα της ατμόσφαιρας (79%).



Σχήμα 1. Ο κύκλος του αζώτου (Μήτσιος Κ. Ι., Γονιμότητα Εδαφών, 2003).

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Το άζωτο αφαιρείται από την ατμόσφαιρα με τη διεργασία της αζωτοδέσμευσης και επιστρέφει στην ατμόσφαιρα με την απονιτροποίηση.

Κάθε χρόνο αρκετοί τόνοι αζώτου αφαιρούνται από το έδαφος με την συγκομιδή των αγροτικών προϊόντων και την έκπλυση των εδαφών. Ταυτόχρονα, αρκετοί τόνοι αζώτου προστίθενται στο έδαφος, είτε με τη μορφή λιπασμάτων, είτε με την βροχόπτωση με την ενυδάτωση των οξειδίων του αζώτου που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από τις ηλεκτρικές εκκενώσεις. Το πιο σημαντικό τμήμα επιστρέφει με την 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. Έτσι το άζωτο στη φύση μπορεί να βρίσκεται είτε σε πολύ οξειδωμένη μορφή (NO_3^-) ή σε μορφή αζώτου στην κατάσταση της αναγωγής.

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.

1.2 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.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

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 Ν-ούχων ενώσεων γίνεται σε τρία στάδια ήτοι:

- αμινοποίηση
- αμμωνιοποίηση
- νιτροποίηση

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

$$\text{Πρωτεΐνη} \longrightarrow RNH_2 + CO_2 + \text{Ενέργεια} + \text{Λοιπά προϊόντα}$$

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:

$$RNH_2 + HOH \longrightarrow NH_3 + R - OH + \text{Ενέργεια}$$

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.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

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, *Nitrosomonas* μετατρέπει την NH_3 σε NO_2^- με τη βοήθεια του O_2.

$$NH_3 + 3/2\ O_2 \rightarrow \boldsymbol{NO_2^-} + H_2O + H^+$$

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

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

$$NO_2^- + ½\ O_2 \rightarrow NO_3^-$$

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

Οι αντιδράσεις αυτές είναι εξώθερμες. Οι μικροοργανισμοί που εμφανίζονται στις αντιδράσεις είναι αυτότροφοι, που σημαίνει ότι συνθέτουν όλες τις ενώσεις του άνθρακα (πρωτεΐνες, λίπη, υδατάνθρακες) από CO_2. Η μετατροπή του CO_2 σε υδατάνθρακες απαιτεί ενέργεια. Στην περίπτωση των Nitrosomonas και Nitrobacter η ενέργεια για την αναγωγή του CO_2 προκύπτει από την οξείδωση της NH_3 και των NO_2^-. Επειδή οι μικροοργανισμοί αυτοί αποκτούν την ενέργειά τους με την οξείδωση απλών οργανικών ενώσεων, για το λόγο αυτό καλούνται χημειοαυτότροφοι οργανισμοί.

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.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

- **Θερμοκρασία εδάφους.** Σε θερμοκρασία περίπου 9-10 ^{o}C παρατηρείται πλήρης νιτροποίηση εντός εννέα εβδομάδων. Η νιτροποίηση αναστέλλεται σε θερμοκρασία 45 ^{o}C.
- **pH.** Νιτροποίηση παρατηρείται σε pH=5,5-10, με άριστο pH=8,5.
- **Ύπαρξη 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**). Η ανοργανοποίηση του αζώτου συμβαίνει μόνο όταν το βιολογικό περιβάλλον είναι ευνοϊκό.

Η νιτροποίηση αναστέλλεται σε θερμοκρασία 45 ^{o}C ενώ η αμμωνιοποίηση έχει ταχύτερους ρυθμούς σε θερμοκρασία 50-70 ^{o}C. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η νιτροποίηση καθυστερεί περισσότερο από ότι η αμμωνιοποίηση. Σε κορεσμένα εδάφη με ύδωρ (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 επηρεάζεται λιγότερο.

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 σε όλη τη διάρκεια του έτους.

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

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ανασταλτικά στη νιτροποίηση. Μετά από κόψιμο δάσους και καθαρισμό του εδάφους παρατηρήθηκε αύξηση της *Nitrosomonas* 18 φορές και του *Nitrobacter* 34 φορές.

1.2.1 Συμπεριφορά και δέσμευση των αμμωνιακών ιόντων στο έδαφος

Κάθε χρόνο, για τη λίπανση των καλλιεργειών χρησιμοποιούνται σημαντικές ποσότητες αζώτου με την αμμωνιακή μορφή (NH_4^+-N). Παράλληλα δε η ίδια αυτή μορφή αζώτου απελευθερώνεται από την οργανική ουσία του εδάφους και συμβάλλει στη θρέψη των φυτών. Το αμμωνιακό άζωτο, ως ανταλλάξιμο μονοσθενές κατιόν, συμμετέχει στα φαινόμενα ανταλλαγής και συγκράτησης κατιόντων στις αρνητικά φορτισμένες κρυσταλλικές αργίλους και τα οργανικά κολλοειδή του εδάφους.

Το ανταλλάξιμο NH_4^+, υπό ορισμένες συνθήκες, υπόκεινται σε **δέσμευση** (**fixation**). Η δέσμευση σχετίζεται με την παρουσία στο έδαφος ορυκτών της αργίλου τύπου 2:1. Όσο μεγαλύτερο είναι το ηλεκτρικό φορτίο τόσο ισχυρότεροι δεσμοί αναπτύσσονται μεταξύ των κρυσταλλικών στιβάδων.

Στους μοντμοριλλονίτες, που είναι ορυκτά με ασθενείς **διαστιβαδικούς δεσμούς**, τα μόρια του νερού και τα ανταλλάξιμα κατιόντα κυκλοφορούν ελεύθερα μεταξύ των στοιβάδων και προκαλούν διόγκωση των κρυστάλλων. Αντίθετα σε ορυκτά με πολύ ισχυρούς διαστιβαδικούς δεσμούς, (μαρμαρυγιακά ορυκτά) δεν είναι δυνατή η διείσδυση του νερού και δε διογκώνονται, τα δε διαστιβαδιακά κατιόντα που βρίσκονται στο εσωτερικό των κρυστάλλων είναι μη-ανταλλάξιμα.

Μια ενδιάμεση κατηγορία από απόψεως ισχύος διαστιβαδιακών δεσμών αποτελούν οι βερμικουλίτες. Στους βερμικουλίτες το NH_4^+ όταν εισέλθει στο διάστημα μεταξύ των εσωτερικών διαστιβαδικών επιφανειών καθίσταται μη ανταλλάξιμο δηλαδή δεσμευμένο. Αντίθετα όμως κατιόντα όπως το Ca^{2+}, το Mg^{2+} και το Na^+ δε δεσμεύονται από τους βερμικουλίτες.

Οι **ιλλίτες** που είναι και αυτοί κρυσταλλικά ορυκτά τύπου 2:1 με μεγάλο βαθμό αποσάθρωσης παρουσιάζουν μικρή δεσμευτική ικανότητα, ενώ τα αργιλικά ορυκτά τύπου 1:1 (καολινίτης) θεωρούνται γενικώς ως ορυκτά που δε δεσμεύουν τα αμμωνιακά ιόντα. Η δυναμική ισορροπία μεταξύ των διαφόρων μορφών NH_4^+, θεωρείται ότι ακολουθεί το σχήμα:

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ταχεία βραδεία Πολύ βραδεία

Διαλυτό NH_4^+ ⇄ ανταλλάξιμο NH_4^+ ⇄ ενδιάμεσο NH_4^+ ⇄ δεσμευμένο NH_4^+

Το ενδιάμεσο αμμωνιακό ιόν (intermediate NH_4^+) όπως και το ενδιάμεσο K^+ μπορεί να θεωρηθεί ότι καταλαμβάνει διαστιβαδικές θέσεις των αργίλων που του επιτρέπει να είναι σε κατάσταση μεταξύ ανταλλαξίμου και δεσμευμένου κατιόντος. Από τις θέσεις αυτές το ενδιάμεσο NH_4^+ μπορεί να ανταλλαγεί με H^+ και K^+. Με την προσθήκη αμμωνιακού λιπάσματος το σύστημα μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση της δέσμευσης.

Όταν όμως εξαντλείται το ανταλλάξιμο NH_4^+ λόγω απορρόφησης από τις ρίζες των φυτών ή λόγω νιτροποίησης, το σύστημα μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση της απελευθέρωσης δεσμευμένου NH_4^+. Η ποσότητα του δεσμευμένου NH_4^+ είναι ανάλογη της ποσότητας του προστιθέμενου NH_4^+, αλλά το ποσοστό του δεσμευμένου NH_4^+ μειώνεται, όσο αυξάνει η ποσότητα του προστιθέμενου NH_4^+.

Στα γεωργικά εδάφη όπου υπάρχει ταυτόχρονη παρουσία των ιόντων NH_4^+ και K^+ παρατηρείται ανταγωνισμός των δύο ιοντικών ειδών για την κατάληψη των αυτών θέσεων δέσμευσης του εδάφους. Η παρουσία του καλίου υποβιβάζει τη δεσμευτική ικανότητα του εδάφους για το NH_4^+ και αντιστρόφως η παρουσία του NH_4^+ υποβιβάζει τη δεσμευτική ικανότητα του εδάφους για το K^+. Από έρευνες προέκυψε ότι υπάρχει μια τάση αύξησης της δέσμευσης NH_4^+, όσο αυξάνει ο βαθμός κορεσμού ή το pH ενώ εδάφη με pH<5,5 δείχνουν πολύ χαμηλή δεσμευτική ικανότητα.

Η επίδραση της δέσμευσης στη φυσική ανακύκλωση του ανόργανου αζώτου και στη βιολογική διαθεσιμότητα των αζωτούχων λιπασμάτων έχει άμεσες προεκτάσεις στην οικονομία του αζώτου του εδάφους. Οι δύο κύριες μικροβιακές διαδικασίες που είναι υπεύθυνες για την κατανάλωση και αποσάθρωση του αμμωνιακού αζώτου είναι πρώτο η νιτροποίηση και δεύτερο η αφομοίωση του NH_4^+ από ετερότροφους μικροοργανισμούς.

Η δέσμευση και αποδέσμευση δημιουργούν ένα δυναμικό σύστημα αντιθέτων κινουμένων αντιδράσεων το οποίο τείνει προς δυναμική ισορροπία. Δηλαδή η

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

νιτροποίηση που καταναλίσκει ελεύθερο NH_4^+ ενεργοποιεί πράγματι την απελευθέρωση του δεσμευμένου αμμωνιακού αζώτου.

Στην ετεροτροφική μικροχλωρίδα του εδάφους οι απαιτήσεις αυτής σε αφομοιώσιμο άζωτο, ελαττώνονται από τη διαθεσιμότητα ενέργειας, υπό μορφή οξειδωσίμων φυτικών υπολειμμάτων. Σε εδάφη που περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικής ουσίας που έχουν υποστεί αποσύνθεση, τα ανταλλάξιμα ιόντα NH_4^+ διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα, το δε σύστημα ενεργεί ευνοϊκά για την απελευθέρωση των δεσμευμένων ιόντων NH_4^+ από τα ορυκτά της αργίλου.

Η διαθεσιμότητα του δεσμευμένου αμμωνιακού αζώτου εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους και το βοτανικό είδος του φυτού που καλλιεργείται. Τα αμμωνιακά ιόντα σε εδάφη με υψηλή δεσμευτική ικανότητα υστερούν σε δεσμευτική ικανότητα των νιτρικών ιόντων από απόψεως διαθεσιμότητας. Τα αγρωστώδη φαίνεται ότι αξιοποιούν πιο αποτελεσματικά το δεσμευμένο NH_4^+ από άλλα είδη φυτών όπως τα ζαχαρότευτλα και τα γεώμηλα.

Σε συνθήκες αγρού η δέσμευση του NH_4^+ αποτελεί ένα μηχανισμό απόδοσης του αζώτου στις καλλιέργειες. Η παρουσία όμως μεγάλων ποσοτήτων νιτρικών δημιουργεί τις προϋποθέσεις για απώλειες αυτών εξαιτίας της έκπλυσης του θρεπτικού με αποτέλεσμα τη μειωμένη αποτελεσματικότητα των αζωτούχων λιπάνσεων.

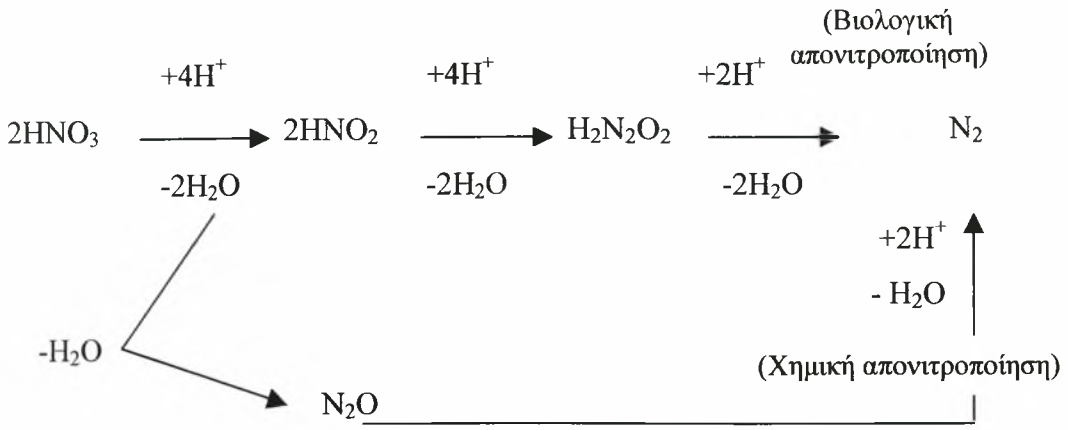
1.2.2 Απώλειες αζώτου

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.

Η απονιτροποίηση παρίσταται με την παρακάτω εξίσωση:

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7



Οι απώλειες αζώτου με απονιτροποίηση παρατηρούνται με την παρουσία των 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.

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.

- Απώλειες με τη μορφή αμμωνίας (NH_3).

Παρατηρείται σε αλκαλικά εδάφη σύμφωνα με τη σχέση:

$$NH_4 + H_2O + OH \rightarrow NH_3 + 2H_2O$$

Επίσης απώλεια NH_3 παρατηρείται ανεξάρτητα από την τιμή του pH του εδάφους, μετά από επιφανειακή χορήγηση ουρίας.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

- Απώλειες με τη μορφή νιτρικού οξέος (HNO_3).

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 NH_3 και μεγάλες ποσότητες αερίου N_2 ή οξειδίων του αζώτου, που επιστρέφουν στην ατμόσφαιρα. Σε παγκόσμια κλίμακα η απώλεια N από τις πυρκαγιές ανέρχεται σε 20-100 x 10^6 t ετησίως. Το N_2O 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 κολλοειδή 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 ύδωρ. Τα NO_3^- ιόντα γρήγορα απονιτροποιούνται κάτω

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

από αναγωγικές συνθήκες. Έτσι σε βαριά εδάφη μπορούν να παραχθούν σημαντικές ποσότητες αερίου N_2.

Σε πειράματα μελετήθηκαν 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 θειική 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 έχουν εφαρμογές και στη 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.

1.3 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 x 10^6 t αζώτου το χρόνο, ενώ παράλληλα οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες προσθέτουν στο έδαφος και την ατμόσφαιρα 140 x 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.

Η προσθήκη 200 kg N ha^{-1} σε καλλιέργεια σιταριού συνεπάγεται απώλειες εξαιτίας της έκπλυσης 20-30 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).

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

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.

Πίνακας 1. Μέσο ετήσιο ισοζύγιο αζώτου σε έδαφος καλλιεργούμενο με καλαμπόκι 1989-1993 (Μήτσιος και συνεργάτες 1996).

1.Εισροές	**kg N στρ.$^{-1}$**					
Επεμβάσεις αζώτου	**0**	**8**	**16**	**24**	**32**	**40**
Ανοργανοποίηση αζώτου	27	27	27	27	27	27
Σύνολο:	27	35	43	51	59	67
2.Εκροές						
Απομάκρυνση αζώτου από καρπό	12,94	16,10	17,98	18,87	20,40	21,30
Έκπλυση	2,88	3,88	5,14	6,59	7,90	9,36
Εξαέρωση	1,26	1,70	2,25	2,89	3,47	4,12
Απονιτροποίηση	3,20	6,40	10,46	15,50	19,98	24,83
3.Υπολειμματικό άζωτο	6,72	6,88	7,17	7,16	7,18	7,39
Σύνολο:	27,00	35,00	43,00	51,00	59,00	67,00

Οι καρποί απομάκρυναν ποσότητες αζώτου που κυμαίνονται από 12,94 kg N στρ^{-1} σε έδαφος που δε δέχτηκε άζωτο, μέχρι 21,30 kg N στρ^{-1} όταν το καλαμπόκι λιπάνθηκε με 40 kg N στρ^{-1}. Οι απώλειες N εξαιτίας της έκπλυσης ανέρχονται σε 2,88 kg Nστρ^{-1} μέχρι 9,4 kg N στρ^{-1}. Οι δε απώλειες εξαιτίας της εξαέρωσης της αμμωνίας κυμαίνονται μεταξύ 1,26 kg Nστρ^{-1} μέχρι 4,12 kg N στρ^{-1}. Η απονιτροποίηση κυμάνθηκε σε υψηλά επίπεδα, 3,20-24,8 kg N στρ^{-1} και εξαρτάται από τις ποσότητες του αζώτου που προστέθηκαν για τη λίπανση του καλαμποκιού.

Τα μεγάλα προβλήματα στο περιβάλλον τα δημιουργούν η περίσσεια του αζώτου στο αγροτικό οικοσύστημα οι εκπομπές αμμωνίας και αερίων οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα καθώς και οι απώλειες του $N\text{-}NO_3$ και διαφυγή των νιτρικών με έκπλυση στους υπεδάφιους υδροφόρους ορίζοντες και λοιπούς υδάτινους αποδέκτες (λίμνες, ποτάμια, πηγές, θάλασσες). Η περίσσεια του αζώτου στο έδαφος επηρεάζει

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

αρνητικά τη **βιοποικιλότητα** (**biodiversity**) της χλωρίδας ως και την ποσότητα των αγροτικών προϊόντων.

Η εξαέρωση και ο εμπλουτισμός της ατμόσφαιρας με αμμωνία (NH_3) δημιουργεί τις παρακάτω αρνητικές επιπτώσεις:

- Οξίνιση του εδάφους κατά την επαναφορά και απόθεση της NH_3 με τις βροχοπτώσεις και νιτροποίηση του αμμωνιακού N στο έδαφος.
- Δημιουργία όξινης βροχής με την αντίδραση της αμμωνίας στην ατμόσφαιρα με οξείδια του θείου και την παραγωγή θειικής αμμωνίας.
- Επιβάρυνση με NO_3 – N του εδαφικού ύδατος με αποτέλεσμα έμμεσα στη συμβολή στο φαινόμενο του ευτροφισμού.

Η οξεογόνος επίδραση της αέριας αμμωνίας στο έδαφος και το ύδωρ θεωρείται ότι προκάλεσαν μεγάλες καταστροφές στα δάση της Κεντρικής Ευρώπης κατά τη δεκαετία 1980.

Οι ερευνητές Schlesinger και Hartley (1992), υποστηρίζουν ότι για το σύνολο της γήινης ατμόσφαιρας οι εκπομπές NH_3 ανέρχονται σε $62x10^6$t το χρόνο, εκ των οποίων, οι εκπομπές προερχόμενες από ανθρωπογενείς δράσεις ανέρχονται σε $43x10^6$t. Υπολογίζεται ότι η απόθεση NH_3 ανέρχεται στο 40-60% των εισροών N από αζωτούχα λιπάσματα.

Το Ευρωπαϊκό Κέντρο Οικο-τοξικολογίας και Τοξικολογίας χημικών ουσιών (ECETOC, 1988, 1994) υποστηρίζει ότι μόνο 13% εκπομπών NH_3 στη Δ. Ευρώπη οφείλεται στα αζωτούχα λιπάσματα (συμπεριλαμβάνονται και τα σύνθετα λιπάσματα, τα οποία περιέχουν NH_4^+-N και NO_3^--N) ενώ το 74% προέρχεται από την κτηνοτροφία. Στη ΒΔ Ευρώπη (Ολλανδία, Βέλγιο, Γερμανία) οι πυκνοί ζωικοί πληθυσμοί προκαλούν αυξημένη εκπομπή και απόθεση στα εδάφη NH_3/NH_4^+ με αποτέλεσμα την ταχύτερη οξίνιση των εδαφών στη ζώνη αυτή.

Οι εκπομπές οξειδίων N στην ατμόσφαιρα είναι το αποτέλεσμα των δραστηριοτήτων των μικροοργανισμών του εδάφους. Τα εδάφη είτε σε φυσική κατάσταση, είτε καλλιεργούμενα είναι η κύρια πηγή του N_2O με συμμετοχή σε ποσοστό 65% στο σύνολο των εκπομπών (Prather *et al.*, 1995). Η συγκέντρωση του N_2O στην ατμόσφαιρα αυξάνει με βραδείς ρυθμούς, από 288 ppbv (μέρη ανά

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

δισεκατομμύριο κατ' όγκο) το 1900, σε 290 ppbv το 1950 και στα 310 ppbv το 1993 (Bockman, 1994).

Οι συνολικές ετήσιες εκπομπές εκτιμώνται σε 14 x 10^4 t N_2O το χρόνο εκ των οποίων 9,5 x 10^4 t N_2O το χρόνο οφείλονται σε φυσικές πηγές, και το υπόλοιπο 4,5 x 10^4 t N_2O το χρόνο προέρχεται από πρόσφατες ανθρωπογενείς δράσεις. Οι εκπομπές αυτές προέρχονται από την καύση γαιανθράκων και βιομάζας από την εντατική γεωργοκτηνοτροφική εκμετάλλευση ως και από την αλλαγή χρήσεων γης.

Οι Prather *et al.* (1995), υποστηρίζουν ότι η αυξημένη ατμοσφαιρική συγκέντρωση του N_2O συμβάλλει στο "**φαινόμενο θερμοκηπίου**" καθώς και στην καταστροφή του όζοντος της στρατόσφαιρας.

Η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του N_2O είναι μικρή, η συμβολή του όμως στη θέρμανση της ατμόσφαιρας είναι σημαντική εξαιτίας της μεγάλης διάρκειας ζωής του στην ατμόσφαιρα (**atmospheric life time**) που φθάνει τα 150 χρόνια. Το NO είναι πολύ δραστικό αέριο με βραχεία διάρκεια ατμοσφαιρικής ζωής (ημέρες ή μερικές ώρες). Το NO είναι ένας από τους κύριους παράγοντες της όξινης βροχής επειδή το NO σχηματίζει νιτρικό οξύ στην ατμόσφαιρα.

Η χρήση των αζωτούχων λιπασμάτων ευνοεί τη δημιουργία υποστρώματος **νιτροποίησης–απονιτροποίησης** στα εδάφη και επομένως συμβάλλει άμεσα και έμμεσα στην παραγωγή και στην εκπομπή στην ατμόσφαιρα των οξειδίων του αζώτου. Οι ετήσιες εκπομπές N_2O από τα καλλιεργούμενα εδάφη ανέρχονται σε 3,5 x 10^6 N t, το 1/3 δε της ποσότητας αυτής προέρχεται ευθέως από τα αζωτούχα λιπάσματα (Smith *et al.*, 1997). Οι ίδιοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι 0,5 και 5,0 x 10^6 t N το χρόνο είναι εκπομπές NO που προέρχονται από τα αζωτούχα λιπάσματα.

Η συμβολή στις εκπομπές N_2O και των κτηνοτροφικών ζώων ελεύθερης βοσκής (μεγάλα μηρυκαστικά κυρίως) διαμέσου των οποίων το άζωτο της χλωρής νομής μεταφέρεται στα υγρά και στερεά απεκκρίματα των ζώων που παραμένουν στους λειμώνες αποτελούν εστίες εκπομπής του N_2O. Από τα περιορισμένα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι ποσοστό 0,1 μέχρι 0,7 του αζώτου των στερεών απεκκριμάτων και 0,1 μέχρι 3,8% του αζώτου των υγρών εκλύεται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή N_2O. Η σημασία των μεγεθών αυτών είναι προφανής αν ληφθεί υπόψη ότι το 20% της στερεής επιφάνειας της γης καλύπτεται με καλλιεργούμενους λειμώνες και επί πλέον ένα 30% με ορεινές δασολιβαδικές εκτάσεις. Με βάση τα δεδομένα αυτά υπολογίζεται ότι η συνολική συμμετοχή των ζώων βοσκής στο ισοζύγιο N_2O της υδρογείου ανέρχεται σε 1,55x10^6 t N_2O–N, ποσότητα η οποία

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

υπερβαίνει τις εκπομπές τις προερχόμενες από τα ανόργανα λιπάσματα. (Μήτσιος Κ. Ι., Γονιμότητα Εδαφών, 2003).

Οι τιμές εκπομπής κυμαίνονται σε μεγάλο εύρος εξαρτώμενες από τις εδαφικές, καλλιεργητικές και κλιματολογικές συνθήκες. Η διακυβερνητική επιτροπή για την αλλαγή του κλίματος (IPCC 1997) δέχεται ότι το 90% των εκπομπών N_2O που οφείλονται στα αζωτούχα λιπάσματα παρουσιάζουν εύρος 1,25 ± 1% και ότι 0,25 και 2,25 kg N–N_2O σε κάθε 100 kg προστιθέμενου αζώτου.

Τα ερευνητικά αποτελέσματα των ερευνητών Cole *et al.*, (1996) και Smith *et al.*, (1997) δείχνουν ότι το ποσοστό των εκπομπών του N_2O είναι δυνατόν να μειωθεί σημαντικά όταν τηρούνται κανόνες σωστής καλλιεργητικής πρακτικής και ορθής διαχείρισης των λιπασμάτων. Τα μέτρα αυτά είναι:

- η βελτιστοποίηση των φυσικών συνθηκών του εδάφους κατά την εφαρμογή του λιπάσματος
- η εποχή και η μέθοδος προσθήκης του λιπάσματος
- η δόση του λιπάσματος που να μην υπερβαίνει τις ανάγκες της καλλιέργειας
- η χρησιμοποίηση αναστολέων νιτροποίησης (**nitrification inhibitors**) ως και λιπασμάτων ελεγχόμενης απόδοσης (**controlled release fertilizers**).

1.4 Ποιότητα νερού, 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 mg NO_3^- 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 mg NO_3^- 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 mg NO_3 L^{-1} . Με την οδηγία

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

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

Οι μεγάλες συγκεντρώσεις των νιτρικών και των φωσφορικών ιόντων στα ύδατα, αποτελούν τα κύρια αίτια δημιουργίας του φαινομένου του ευτροφισμού. Ο ευτροφισμός έχει διαταράξει σε μεγάλο βαθμό την οικολογική ισορροπία των υδατικών οικοσυστημάτων π.χ. ποταμών, λιμνών και θαλασσών στον πλανήτη μας.

Ο ευτροφισμός οφείλεται στην ανάπτυξη μονοκύτταρων φυκών (algae) που προκαλεί η αύξηση της συγκέντρωσης των θρεπτικών στοιχείων στα υδατικά συστήματα. Ο ευτροφισμός οδηγεί στην εξαφάνιση της μακροφυτικής υδρόβιας βλάστησης και τελικά στη θανάτωση των ενάλιων ζωικών πληθυσμών. Μετά από μια σε υψηλό επίπεδο ανάπτυξη των φυκών ακολουθεί η νέκρωση και η αποσύνθεση της τεράστιας αυτής βιομάζας η οποία δημιουργεί αναερόβιες συνθήκες.

Για την εκδήλωση του φαινομένου του ευτροφισμού είναι αρκετό η αύξηση της συγκέντρωσης και ενός μόνο περιοριστικού θρεπτικού. Στις περισσότερες περιπτώσεις περιοριστικοί παράγοντες ευτροφισμού στα μεν θαλάσσια ύδατα είναι το άζωτο και στα γλυκά ύδατα (λίμνες) ο φωτισμός.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Επιδράσεις στον τύπο της φυσικής χλωρίδας

Στη φύση υπάρχουν φυτά που είναι ευαίσθητα σε ακραίες συνθήκες θρέψεως και δεν αναπτύσσονται αν οι συνθήκες θρέψεως είναι μη ιδεώδεις. Οι υπερβολικές λιπάνσεις διαταράσσουν την ισορροπία μεταξύ των βοτανικών ειδών. Λαμβανομένου υπόψη τη γονιμότητα του εδάφους η αυτοφυής χλωρίδα περιλαμβάνει είδη, **ανταγωνιστικά**, **αδιάφορα** και **ανθεκτικά**. Σε μικτή φυτοκοινωνία τα ανταγωνιστικά είδη (**competitors**) αναπτύσσονται σε βάρος των υπολοίπων όταν βελτιωθεί η γονιμότητα του εδάφους ενώ στα άγονα εδάφη υπερτερούν τα ανθεκτικά είδη φυτών (**stress tolerators**).

Όταν το αρχικό επίπεδο γονιμότητας του εδάφους είναι χαμηλό οι λιπάνσεις προκαλούν τις κατάλληλες συνθήκες για μεγαλύτερη επίδραση στη βιοποικιλότητα. Από οικολογικής άποψης οι μεταβολές στη βιοποικιλότητα είναι ανεπιθύμητες, διότι οι αλλαγές στη σύνθεση της φυσικής χλωρίδας μπορεί να επιφέρουν αλλαγές και στη σύνθεση της πανίδας. Όταν σε μια φυσική φυτοκοινωνία το άζωτο είναι ο περιοριστικός παράγοντας, οι συνέπειες αυτές αίρονται σχετικά γρήγορα αν διακοπεί η προσθήκη λιπασμάτων (Tinker, 1991)

Δυσμενείς επιδράσεις των νιτρικών στην υγεία του ανθρώπου

Οι κύριες πηγές νιτρικών στη διατροφή του ανθρώπου είναι τα λαχανικά, το ύδωρ και τα νιτρικά που προστίθενται ως συντηρητικά στα προϊόντα παρασκευής τροφών. Τα νιτρικά δεν είναι τοξικά και αποβάλλονται σχετικά γρήγορα από τον οργανισμό με τα ούρα (80%) ή τα περιττώματα (1-2%) και ανακυκλώνονται με το σάλιο (18%).

Τα νιτρώδη που βρίσκονται στις τροφές ή σχηματίζονται από τα νιτρικά ή παράγονται ενδογενώς είναι τοξικά. Σχετικά με τις ενδεχόμενες κλινικές-παθολογικές επιδράσεις των νιτρικών στον άνθρωπο αναφέρονται στον κίνδυνο **μεθαιμογλουβιναιμίας** δηλαδή **συνδρόμου κυάνωσης των βρεφών (blue baby syndrome)** και στον κίνδυνο προσβολής από καρκίνο του γαστρο-εντερικού συστήματος σε μεγάλης ηλικίας άτομα. Τα νιτρώδη που παράγονται με τη μικροβιολογική αναγωγή των νιτρικών ιόντων είναι σε θέση να μετατρέπουν την αιμογλοβίνη του αίματος σε μεθαιμογλοβίνη που δε μπορεί να μεταφέρει το οξυγόνο και έτσι εμποδίζεται η μεταφορά του σε όλο το κυκλοφορικό σύστημα.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Όταν η ποσότητα της μεθαιμογλοβίνης στο αίμα αυξηθεί, τότε παράγονται στον οργανισμό συμπτώματα έλλειψης οξυγόνου με κύριο χαρακτηριστικό την κυάνωση, που διακρίνεται πολλές φορές από το μπλε χρώμα των χειλιών (μεθαιμογλοβιναιμία). Η τελευταία διαπιστωμένη περίπτωση κυάνωσης των βρεφών στο Ηνωμένο Βασίλειο συνέβη το 1972. Ο ερευνητής Douthwaite (1999), υποστηρίζει ότι στη διάρκεια των τελευταίων 36 ετών συνολικά μόνο 14 ύποπτα περιστατικά έχουν παρουσιαστεί στη Δυτική Ευρώπη τα οποία συσχετίστηκαν με κατανάλωση νερού από φρεάτια μολυσμένου με βακτήρια.

Αναφέρεται ότι κατά τη χειμερινή περίοδο 1976-1977, περίπου τρία εκατομμύρια άνθρωποι στο Ηνωμένο Βασίλειο κατανάλωσαν ύδωρ με συγκέντρωση νιτρικών μεταξύ 50 και 100 mg L^{-1}, χωρίς να εκδηλωθεί έστω και ένα κρούσμα μεθαιμογλουβιναιμίας. (Owen και S.Jurgens-Gschwind, 1986). Αναφέρθηκε ότι η μεθαιμογλουβιναιμία στα βρέφη δεν προκαλείται από τα νιτρικά αλλά από τα νιτρώδη που παράγονται με αναγωγή των νιτρικών από βακτήρια. Η αναγωγή συμβαίνει όταν το πόσιμο ύδωρ ή τα σκεύη διατροφής ή και οι τροφές των νεογνών δεν πληρούν βασικές προϋποθέσεις υγιεινής (L' Hirondel και JL. L' Hirondel, 1994).

Η χρόνια έκθεση του οργανισμού του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών στο διαιτολόγιο θεωρήθηκε ως πιθανό αίτιο του γαστρο-εντερικού καρκίνου εξαιτίας ενδεχόμενης ενδογενούς σύνθεσης των καρκινογενών ενώσεων **N-νιτροζαμινών**, από την αντίδραση εντός του στομάχου μεταξύ νιτρωδών αλάτων αφενός και αφετέρου δευτερογενών αμινών. (Duncan *et al.*, 1997; Vermeer *et al.*, 1998). Για τους λόγους αυτούς επεβλήθησαν περιορισμοί στην περιεκτικότητα νιτρικών και νιτρωδών σε επεξεργασμένα είδη τροφίμων (**Scientific Committee for food, European Commission, 1995**). Πρόσφατες επιδημιολογικές έρευνες δε στηρίζουν την άποψη ότι τα νιτρικά προκαλούν καρκίνο στον άνθρωπο (**ECETOC, 1988, Scientific Committee for food European Commission, 1995**, Duncan *et al.*, 1997).

Το 80-90% των νιτρικών στις τροφές του ανθρώπου προέρχονται από τα νωπά λαχανικά και ειδικότερα από τα πράσινα φυλλώδη λαχανικά (σέλινο, σπανάκι, μαρούλι κ.λ.π.).

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

1.5 Έκπλυση των νιτρικών και απώλειες αζώτου

Όταν οι ετήσιες βροχοπτώσεις ή οι αρδεύσεις εφοδιάζουν το έδαφος με ποσότητες ύδατος που υπερβαίνουν την εξατμισοδιαπνοή, η επιπλέον ποσότητα του ύδατος ή απομακρύνεται με την επιφανειακή απορροή ή διηθείται στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής.

Τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα είτε μετακινούνται στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής και στη συνέχεια στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, είτε διαλύονται στα ύδατα απορροής και οδεύουν στις λίμνες, στα ποτάμια και στις θάλασσες.

Οι ποσότητες των νιτρικών ιόντων που απομακρύνονται με έκπλυση εξαρτώνται: (Μήτσιος Κ. Ι., Γονιμότητα Εδαφών, 2003)

- από την ποσότητα του ύδατος που διηθείται στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής
- από τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο έδαφος
- από τις ποσότητες των προστιθέμενων λιπασμάτων
- από τον τύπο του εδάφους
- από την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία και από τους ρυθμούς ανοργανοποίησης του οργανικού αζώτου
- από τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών του εδάφους
- από τις εποχικές διακυμάνσεις
- από τη φυτοκάλυψη
- από τον τύπο της καλλιέργειας και
- από τις βροχοπτώσεις και αρδεύσεις.

Έκπλυση νιτρικών – Φυτοκάλυψη

Από έρευνες προκύπτει ότι σε γυμνό έδαφος η απώλεια NO_3^- με έκπλυση είναι περίπου διπλάσια μέχρι τριπλάσια από ότι στο ίδιο έδαφος με καλλιέργειες και εννέα φορές μεγαλύτερη από ότι στο ίδιο έδαφος με λειβαδική φυτοκάλυψη. Διευκρινίζεται ότι με τον όρο ***γυμνό έδαφος*** **(fallow soils)** δε γίνεται αναφορά μόνο στην

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

αγρανάπαυση αλλά πιο συχνά στην εποχική παραμονή ενός αγρού χωρίς φυτοκάλυψη εξαιτίας του τύπου της καλλιεργητικής διαχείρισης (Μήτσιος Κ. Ι., Γονιμότητα Εδαφών, 2003).

Στην Ελλάδα και στην παραμεσόγειο ζώνη τα χειμερινά σιτηρά δεν καλύπτουν το έδαφος κατά τους θερινούς μήνες οπότε η έκπλυση και η νιτροποίηση δεν ευνοούνται εξαιτίας της έλλειψης εδαφικής υγρασίας. Οι θερινές καλλιέργειες όμως οι οποίες συγκομίζονται το Φθινόπωρο, δεν καλύπτουν το έδαφος σε εποχή που οι κλιματικές συνθήκες ευνοούν τη νιτροποίηση και στη συνέχεια την έκπλυση τόσο του ανοργανοποιηθέντος αζώτου, όσο και του υπολειμματικού αζώτου των ετήσιων καλλιεργειών.

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 αροτριαίες καλλιέργειες τότε παρατηρείται έντονη νιτροποίηση και μεγάλες απώλειες νιτρικού αζώτου (Μήτσιος Κ. Ι., Γονιμότητα Εδαφών, 2003).

Όταν γίνει η συγκομιδή των ετήσιων καλλιεργειών 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.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

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 αροτριαίες 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.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

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.

1.6 Συμπεριφορά του αζώτου σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες του εδάφους, η πρακτική σημασία των μεταβολών του δυναμικού οξειδοαναγωγής στα εδάφη αυτά.

Η μετατροπή των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) σε νιτρώδη (NO_2^-) περιλαμβάνεται στη νιτροποίηση του αμμωνιακού αζώτου,

$$NH_4 \longrightarrow NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$$

και στην απονιτροποίηση,

$$NO_3^- \longrightarrow NO_2^- \longrightarrow N_2O \longrightarrow H_2O \longrightarrow N_2$$

Οι αντιδράσεις αυτές σχετίζονται με ειδικές κατηγορίες βακτηρίων ή με ομάδες βακτηρίων. Η δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου, $N_2 \longrightarrow NH_4$ είναι ένα ακόμα παράδειγμα της αναγωγής του αζώτου και της μετατροπής του σε αμμωνιακή μορφή.

Η μελέτη των ζευγών οξειδοαναγωγής θα είναι πολύ χρήσιμη, προκειμένου να διαπιστωθούν τι είδους προβλέψεις μπορεί να γίνουν από τις μεταβολές αυτές με βάση τη θερμοδυναμική προσέγγιση, να διευκρινιστούν οι επιδράσεις των δυναμικών οξειδοαναγωγής σε αυτές και να συγκριθούν οι προβλέψεις που θα προκύψουν από

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

τη θερμοδυναμική προσέγγιση και των πραγματικών μεταβολών που συμβαίνουν στα εδάφη (Μήτσιος Κ. Ι., Γονιμότητα Εδαφών, 2003).

(α) Το ζεύγος $\mathbf{NO_3^-\text{-}N_2}$

$$2\,NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \longrightarrow N_2 + 6H_2O$$

$$E_h = 1{,}248 + 0{,}00591 \log \frac{(NO_3^-)^2}{P_{N_2}} - 0{,}0709\ pH$$

Το ζεύγος (NO_3^--N_2) είναι μεγάλης σημασίας για τα εδάφη που επικρατούν αερόβιες συνθήκες. Όταν στην εξίσωση αυτή τοποθετηθούν οι κατάλληλες τιμές διαπιστώνεται, ότι τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) είναι σταθερά από χημική άποψη στην παρουσία του O_2 ακόμα και σε αρκετά χαμηλές σχετικές πιέσεις. Το γεγονός ότι το άζωτο δεν οξειδώνεται αυθόρμητα σε νιτρικά ιόντα (NO_3^-) σημαίνει ότι τα βακτήρια που είναι στο έδαφος δεν είναι σε θέση να προκαλέσουν την αντίδραση αυτή.

Αντίθετα, σε απουσία του O_2 (σε τιμές $E_h < 0{,}35V$), διαπιστώνεται ότι τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) είναι ασταθή από χημική άποψη με τάση να αναχθούν σε N_2 (Μήτσιος Κ. Ι., Γονιμότητα Εδαφών, 2003).

(β) Το ζεύγος $\mathbf{NO_2^-\text{-}N_2}$

$$2\,NO_2^- + 8H^+ + 6e^- \longrightarrow N_2 + 4H_2O$$

$$Eh = 1{,}519 + 0{,}00985 \log \frac{(NO_2^-)^2}{P_{N_2}} - 0{,}0788\ pH$$

Από τη μελέτη της εξίσωσης αυτής διαπιστώνεται ότι σε συνθήκες απουσίας του O_2 τα NO_2^- είναι ασταθή από χημική άποψη και έχουν την τάση να αναχθούν σε N_2.

Αν στο έδαφος υπάρχουν νιτρώδη ιόντα (NO_2^-) καθώς αυτά παράγονται ως ενδιάμεση μορφή σε μικρές ποσότητες κατά τη νιτροποίηση των αμμωνιακών ιόντων,

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

με την παρουσία O_2, είναι δυνατόν να αναχθούν σε N_2 ή να οξειδωθούν σε νιτρικά ιόντα (NO_3^-). Οι προβλέψεις αυτές με βάση την κατωτέρω εξίσωση φαίνονται να είναι ικανοποιητικές.

$$E_h = 0,83 - 0,0295 \log \frac{(NO_2^-)}{(NO_3^-)} - 0,059 \text{ pH}$$

Η απονιτροποίηση των νιτρικών ιόντων μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο σε εδάφη στα οποία επικρατούν αναερόβιες συνθήκες, ή σε τμήματα του εδάφους που επικρατούν αναερόβιες συνθήκες εξαιτίας της κακής στράγγισης, η αναγωγή των νιτρωδών ιόντων μπορεί να συμβεί σε εδάφη που επικρατούν τόσο αερόβιες όσο και αναερόβιες συνθήκες (Skerman *et al.*, 1958) (Μήτσιος Κ. Ι., Γονιμότητα Εδαφών, 2003).

γ) Το ζεύγος $\mathbf{NO_3^-}$ - $\mathbf{NH_4^+}$ και το ζεύγος NO_2^- - NH_4^+

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \longrightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

$$E_h = 0,881 + 0,00738 \log \frac{(NO_3^-)}{(NH_4^+)} - 0,0738 \text{ pH}$$

$$NO_2^- + 8H^+ + 6e^- \longrightarrow NH_4^+ + 2H_2O$$

$$E_h = 0,896 + 0,00984 \log \frac{(NO_2^-)}{(NH_4^+)} - 0,0788 \text{ pH}$$

Οι εξισώσεις αυτές σχετίζονται με τη νιτροποίηση των αμμωνιακών ιόντων και δείχνουν ότι με την παρουσία του O_2 υπάρχει μεγάλη τάση για οξείδωση των ιόντων αυτών (NH_4^+).

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Επίσης, σε απουσία του O_2 οι εξισώσεις αυτές δείχνουν ότι υπάρχει μεγάλη τάση από τα νιτρικά ιόντα και τα νιτρώδη να αναχθούν σε αμμωνιακά, που αποτελεί την πιθανή πορεία για απονιτροποίηση. Δεν είναι όμως γνωστό αν παράγονται ποσότητες αμμωνιακών ιόντων με την αναγωγή των NO_3^- (Μήτσιος Κ. Ι., Γονιμότητα Εδαφών, 2003).

(δ) Το ζεύγος N_2- NH_4^+

$$N_2 + 8H^+ + 6e^- \longrightarrow 2\,NH_4^+$$

$$E_h = 0{,}274 + 0{,}00984 \log \frac{P_{N_2}}{(NH_4^+)} - 0{,}0788\ pH$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να έχει εφαρμογή προκειμένου να μελετηθεί η πορεία δέσμευσης του ατμοσφαιρικού αζώτου. Με βάση την εξίσωση αυτή, διαπιστώνεται ότι η δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου μπορεί να συμβεί σε πολύ χαμηλές τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Είναι όμως γνωστό ότι η δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου από τα βακτήρια δε συμβαίνει μόνο σε περιβάλλοντα με αναγωγικές συνθήκες όπου επικρατούν χαμηλές τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής, Eh, αλλά επίσης και από κυανοφύκη και άλλους μικροοργανισμούς σε περιβάλλοντα όπου επικρατούν αερόβιες συνθήκες (Μήτσιος Κ. Ι., Γονιμότητα Εδαφών, 2003).

Η πλέον πιθανή εξήγηση για τη δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου είναι ότι παρά το γεγονός ότι επικρατούν γύρω από τους μικροοργανισμούς οξειδωτικά περιβάλλοντα, εντούτοις βρίσκονται ισχυρές αναγωγικές ουσίες μεταξύ των κυττάρων των μικροοργανισμών που ανάγουν το N_2.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

1.7 Εκτίμηση της διαθεσιμότητας του αζώτου του εδάφους

Οι κυριότεροι στόχοι της διαχείρισης του αζώτου του εδάφους είναι:

- Δημιουργία και διατήρηση της γονιμότητας του εδάφους με τη συντήρηση ενός ικανοποιητικού δυναμικού αζωτούχου γονιμότητας και
- Τα φυτά να εφοδιάζονται με άζωτο σε όλες τις εποχικές απαιτήσεις των φυτών.

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της γεωργικής παραγωγής είναι η εκτίμηση της διαθεσιμότητας του αζώτου του εδάφους σε σχέση με τις ειδικές απαιτήσεις κάθε καλλιέργειας και τους παραγωγικούς στόχους κάθε γεωργικής εκμετάλλευσης.

Η προσέγγιση του προβλήματος γίνεται με δύο τρόπους. Πρώτον με τη μεθοδολογία στηριζόμενη στην αρχή του ισοζυγίου εισροών–εκροών αζώτου. Η δεύτερη μεθοδολογία βασίζεται στην άμεση εκτίμηση ενός δείκτη διαθεσιμότητας του αζώτου του εδάφους που να προβλέπει:

- Το επίπεδο επάρκειας σχετικά με τις ανάγκες των καλλιεργειών
- Την παραγωγή και την ποιοτική αντίδραση στην προσθήκη αζωτούχου λιπάσματος.

Ένας δείκτης διαθεσιμότητας αζώτου θεωρείται ότι εκφράζει το δυναμικό τροφοδοσίας ενός εδάφους σε άζωτο **(Nitrogen supplying power)** δηλαδή την ικανότητα του εδάφους να ανοργανοποιεί άζωτο και να το καθιστά διαθέσιμο για πρόσληψη από τα φυτά. Το υπολειμματικό ανόργανο άζωτο (N_{min}) με την παρουσία του επηρεάζει το δείκτη διαθεσιμότητας του αζώτου. Η παρουσία του υπολειμματικού αζώτου οφείλεται τόσο στο πλεόνασμα ανοργανοποίησης όσο και σε πλεονασματικές αζωτούχες λιπάνσεις.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Ανόργανες μορφές αζώτου

Τα τελευταία χρόνια η προσοχή των ερευνητών επικεντρώνεται προς το υπολειμματικό ανόργανο κλάσμα του N στο βάθος του ριζοστρώματος το οποίο οι ερευνητές αποκάλεσαν Nmin. Ουσιαστικά, πρόκειται για το κλάσμα NO_3-N γιατί η συγκέντρωση του NH_4^+ - N είναι συνήθως μικρή με εξαίρεση τα πολύ όξινα εδάφη. Υπάρχουν ερευνητικές εργασίες που αποδεικνύουν ότι υπό ορισμένες προϋποθέσεις, ο προσδιορισμός του NO_3-N στο βάθος του ριζοστρώματος κατά την έναρξη της καλλιεργητικής περιόδου παρέχει ικανοποιητική εκτίμηση των απαιτήσεων αζωτούχου λίπανσης πολλών καλλιεργειών.

Μειονεκτήματα των υφισταμένων μεθόδων για την εκτίμηση διαθεσιμότητας του εδαφικού αζώτου

Αναφέρθηκε ότι η διαθεσιμότητα του εδαφικού αζώτου αποτελεί συνισταμένη των δύο κλασμάτων, υπολειμματικού ανόργανου, N (N_{min}) και ανοργανοποιήσιμου N. Τα μειονεκτήματα των υφισταμένων μεθόδων είναι:

- Η δυσχέρεια λήψεως ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος εδάφους, λόγω της μεγάλης χωροταξικής παραλλακτικότητας που συνήθως παρουσιάζει η κατανομή του NO_3-N στο στρώμα του εδάφους που καλλιεργείται.
- Δεν ικανοποιούνται εύκολα στην πράξη ιδίως όταν πρόκειται για πρώιμες εαρινές καλλιέργειες, οι χρονικές απαιτήσεις της δειγματοληψίας εδάφους (πλησιέστερα προς την ημερομηνία σποράς) και της άμεσης κατά το δυνατόν εκτέλεσης του αναλυτικού προσδιορισμού.
- Η εγκυρότητα εκτίμησης του ανοργανοποιήσιμου N. Οι περισσότερες μέθοδοι έχουν εμπειρικό χαρακτήρα και ισχύουν μόνο σε μικρό εύρος συνθηκών. (Μήτσιος Κ. Ι., Γονιμότητα Εδαφών, 2003)

Οι εργαστηριακές συνθήκες επώασης του εδάφους δεν είναι ίδιες με τις φυσικές συνθήκες ανοργανοποίησης του αζώτου στον αγρό. Τούτο γιατί, τόσο ο ρυθμός ανοργανοποίησης, όσο και η συνολική ποσότητα του ανόργανου αζώτου που

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου δεν είναι μόνο συνάρτηση του ποσοστού και της φύσεως της οργανικής ουσίας αλλά και από τις κλιματικές συνθήκες κατά τη διάρκεια του έτους κυρίως της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Η ακριβής εξέλιξη της θερμοκρασίας και της υγρασίας δεν είναι προβλέψιμη για να είναι δυνατή η ακριβής εργαστηριακή τους προσομοίωση.

Ο προσδιορισμός του ανοργανοποιήσιμου N *in situ* στον αγρό παρέχει ασφαλέστερη εκτίμηση των λιπαντικών αναγκών, αλλά οι τεχνικές προϋποθέσεις του προσδιορισμού αυτού περιορίζουν την εφαρμογή του μόνο σε πειραματικούς αγρούς.

Μια πρακτική μεθοδολογία που αποδίδει θετικά αποτελέσματα και εφαρμόζεται σε μεγάλη κλίμακα σε ετήσιες καλλιέργειες όπως τα σιτηρά, βασίζεται στον συνδυασμό της ανάλυσης του εδάφους και της φυλλοδιαγνωστικής. Αρχικά με τον προσδιορισμό και ερμηνεία του N_{min} γίνεται η εκτίμηση των αναγκών βασικής αζωτούχου λίπανσης προ της σποράς.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

2.1 Προσδιορισμός του ολικού αζώτου στο έδαφος με τη μέθοδο Kjeldahl.

Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος προσδιορισμού του ολικού αζώτου (%) βασίζεται στη διαδικασία της υγρής καύσης-πέψης (Kjeldahl) του αζώτου του εδάφους (ή των φυτικών ιστών των σπόρων, των τροφίμων) και τη μετατροπή του σε αμμώνιο (NH_4^-) με την κατεργασία πυκνού H_2SO_4 σε υψηλές θερμοκρασίες (digestion). Η παραγόμενη NH_3 με απόσταξη (steam distillation) μετά τη δέσμευση της με βορικό οξύ προσδιορίζεται με τιτλοδότηση με διάλυμα 0,1M HCl (Μήτσιος Κ. Ι., Γονιμότητα Εδαφών, 2003).

Τα στάδια υγρής καύσης-απόσταξης, ροής-τιτλοδότησης παρουσιάζονται με τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

$$\text{Οργανικό N} + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2\,SO_4 + CO_2 + SO_2 + H_2O \text{ (υγρή καύση-πέψη)}$$

$$\left.\begin{array}{r} (NH_4)SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2NH_3 + Na_2SO_4 \\ 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow 2NH_4OH \end{array}\right\} \text{απόσταξη}$$

$$NH4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O \qquad \text{(τιτλοδότηση)}$$

Λειτουργία της συσκευής Kjeldahl

Η συσκευή Kjeldahl αποτελείται από τρία κύρια μέρη:

- Τη μονάδα απόσταξης (Distilling Unit)
- Το σύστημα υγρής καύσης-πέψης
- Τη συσκευή τιτλοδότησης με 0,1 M HCl.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Η συσκευή είναι σε λειτουργία μετά τη ρύθμιση του συστήματος υγρής καύσης στους 420 ^{o}C και τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στην αντίστοιχη φωτεινή ένδειξη. Η προετοιμασία του δείγματος στην υγρή καύση για έδαφος (μάζα δείγματος 0,49) ή μάζα φυτικού ιστού 0,2g γίνεται με ξήρανση των δειγμάτων σε ειδικό χαρτί (114 ^{o}C για 24h).

Στη συνέχεια με το φωτεινό διακόπτη, ανοίγεται η μονάδα απόσταξης και ρυθμίζεται η λειτουργία της ανάλογα με την εκτίμηση της ποσότητας του ολικού αζώτου που περιέχει το δείγμα (έδαφος, φυτικοί ιστοί, σπόροι, τρόφιμα κ.α.).

2.2 Προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων του εδάφους με τη μέθοδο καδμίου

Αρχή της μεθόδου

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) του εδαφικού δείγματος ανάγονται σε NO_2^- μετά τη διέλευσή τους από στήλη επιχαλκωμένου καδμίου παρουσία NH_4Cl και pH μεταξύ 5 και 10. Στη συνέχεια τα NO_3 προσδιορίζονται χρωματομετρικά, μετρώντας την ένταση του αζω-χρωμοφόρου (azo-chromophore), η οποία είναι ανάλογος της ποσότητας των NO_3 στο έδαφος και η οποία προέκυψε από την προσθήκη σουλφανιλαμίνης και N-1-ναφθύλαιθυλενοδιαμίνη (N-(1-naphthy 1)-ethylendiamine) στα NO_2^-.

2.3 Προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων με ιοντική χρωματογραφία

Χρωματογραφικοί μέθοδοι διαχωρισμού

Ο όρος χρωματογραφία αναφέρθηκε αρχικά για το διαχωρισμό των τριών χρωμάτων της χλωροφύλλης. Είναι ένας γενικός ορισμός για ένα ευρύ φάσμα φυσικοχημικών διαχωρισμών. Ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος με χρωματογραφικές μεθόδους είναι αποτέλεσμα της σχετικής κίνησης δύο φάσεων,

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

μιας στατικής και μιας κινούμενης σε σχέση με τη στατική. Τα συστατικά που πρόκειται να διαχωριστούν κινούνται κατά μήκος της στατικής φάσης με τη βοήθεια της κινούμενης με διαφορετικές ταχύτητες. Την ταχύτητα με την οποία κινείται κάθε συστατικό την καθορίζει ο συντελεστής κατανομής Κ ο οποίος δίνεται από τη σχέση $K=C_s / C_m$ όπου C_s , C_m η συγκέντρωση του συστατικού στη στατική και κινούμενη φάση αντίστοιχα.

Η κατανομή των συστατικών στις δύο φάσεις οφείλεται σε φυσικοχημικές ιδιότητες όπως η διαλυτότητα, η πτητικότητα, η προσρόφηση, η ιοντοανταλλαγή, το μέγεθος και το σχήμα των μορίων, οπότε προκύπτουν ανάλογα και τα διάφορα είδη χρωματογραφίας όπως:

- Χρωματογραφία κατανομής
- Χρωματογραφία προσρόφησης
- Χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής
- Χρωματογραφία μοριακών ηθμών.

Η στατική φάση μπορεί να είναι στερεή ή υγρή και να έχει μορφή στήλης, φύλλου διηθητικού ηθμού ή πλάκας επιστρωμένης με κατάλληλο υλικό. Η κινούμενη φάση μπορεί να είναι υγρή ή αέρια οπότε προκύπτει η υγρή ή η αέρια χρωματογραφία αντίστοιχα.

Οι συνδυασμοί ιδιοτήτων και φάσεων οδηγούν στις διάφορες χρωματογραφικές μεθόδους διαχωρισμού όπως φαίνεται κατωτέρω (Μήτσιος Κ. Ι., Γονιμότητα Εδαφών, 2003).

Χρωματογραφία

- Προσρόφησης, στερεή στατική φάση
- Κατανομής, υγρή στατική φάση
- Ιοντοανταλλαγής
- Μοριακών ηθμών

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Χρωματογραφία προσρόφησης

Στη χρωματογραφία προσρόφησης η κινούμενη φάση μπορεί να είναι αέρια ή υγρή. Όταν η κινούμενη φάση είναι αέρια τότε ονομάζεται χρωματογραφία αερίου–στερεού. Στην υγρή κινούμενη φάση υπάρχουν δύο τύποι, χρωματογραφία στήλης (HPLC) και χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC).

Χρωματογραφία κατανομής

Σ' αυτόν τον τύπο η κινούμενη φάση μπορεί να είναι αέρια ή υγρή. Στην πρώτη περίπτωση ονομάζεται χρωματογραφία αερίου–υγρού και στη δεύτερη χρωματογραφία στήλης- χάρτου.

Χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής

Δύο τύποι υπάρχουν σ' αυτήν την κατηγορία *η χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής σε στήλη* και η *χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής σε λεπτή στοιβάδα.*

Ανάπτυξη χρωματογραφήματος με τη χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής

Η ιοντική χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε το 1975 και σε μικρό διάστημα εξελίχθηκε σε μια ανεξάρτητη αναλυτική τεχνική που σήμερα περικλείει όλες τις HPLC μεθόδους για τον προσδιορισμό ανόργανων και οργανικών ιόντων.

Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος που τοποθετείται στη μια άκρη της στατικής φάσης επιτυγχάνεται όπως προαναφέρθηκε με την επίδραση της κινούμενης φάσης και η όλη διεργασία αποτελεί την ανάπτυξη του χρωματογραφήματος. Καθένα από τα συστατικά που διαχωρίζεται είναι διασκορπισμένο μεταξύ στάσιμης και κινητής φάσης. Η ταξινόμηση των διαφόρων τύπων της χρωματογραφίας εξαρτάται από την κατάσταση του συνόλου των δύο ανωτέρω φάσεων.

Η χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής βασίζεται στο γεγονός ότι η εκλεκτικότητα ενός ιοντοανταλλάκτη δεν είναι ίδια για όλα τα ιόντα με αποτέλεσμα αυτά να κινούνται μέσα στην ιοντοανταλλακτική στήλη με διαφορετική ταχύτητα, ανάλογα με τους συντελεστές εκλεκτικότητας. Οι συντελεστές εκλεκτικότητας εκφράζουν την

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

εκλεκτικότητα ενός ιοντοανταλλάκτη για ένα κατιόν σε σχέση με τα υδρογονοκατιόντα ή για ένα ανιόν σε σχέση με τα υδροξυλιόντα. Η εκλεκτικότητα για τα διάφορα ιόντα εκφράζεται και από το μοριακό συντελεστή κατανομής που ορίζεται από τη σχέση: $K_d = M_r / M$ όπου M_r και M η ποσότητα του ιόντος για κάθε γραμμάριο ρητίνης και για κάθε mL διαλύματος αντίστοιχα.

Ο διαχωρισμός των ιόντων επιτυγχάνεται ως εξής: στην κορυφή της στήλης τοποθετείται το μίγμα των ιόντων και στη συνέχεια γίνεται η ανάπτυξη του χρωματογραφήματος με διαβίβαση του υγρού ανάπτυξης, της υγρής φάσης.

Όταν η ανάπτυξη γίνεται με έκλουση το εκλουστικό διάλυμα μετακινεί τα ιόντα προς τα κάτω, καθώς διέρχεται από τη στήλη δηλαδή από τη στερεά φάση. Η ταχύτητα έκλουσης είναι αντιστρόφως ανάλογη με το συντελεστή κατανομής του κάθε ιόντος. Όταν η ανάπτυξη γίνεται με αντικατάσταση τότε στο διάλυμα ανάπτυξης περιέχεται ένα τουλάχιστον ιόν με συντελεστή κατανομής μεγαλύτερο από τους συντελεστές κατανομής των ιόντων που διαχωρίζονται. Έτσι τα ιόντα καθώς εκτοπίζονται από τον ιοντοανταλλάκτη μετακινούνται προς τα κάτω με ταχύτητα αντιστρόφως ανάλογη με το συντελεστή κατανομής τους.

Πολλοί φυσικοί άργιλοι μπορούν να δράσουν σαν ιοντοανταλλάκτες, επειδή είναι αδιάλυτα πολυμερή υλικά με χαλαρή δομή και με πολλά μεταλλικά ιόντα, που μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα. Μεταξύ αυτών των αργιλικών υλικών και του ύδατος που διέρχεται μέσα από αυτά γίνεται μια συνεχής ανταλλαγή ιόντων. Η λεπτομερής πορεία της ανταλλαγής τροποποιείται και περιπλέκεται από το pH και από διάφορες άλλες φυσικές παραμέτρους. Αυτά τα υλικά έχουν ποικίλες και απρόβλεπτες ιδιότητες και μόνο με την εισαγωγή συνθετικών ιοντοανταλλακτών επιτεύχθηκε μια νέα τεχνική.

Ο σκοπός αυτής της πτυχιακής διατριβής είναι η μελέτη των επιπέδων των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, σε γεωργικά εδάφη της περιοχής της Ελασσόνας του έτους 2001 και 2002.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^{ο}

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 Προέλευση εδαφικών δειγμάτων

Τα δείγματα των εδαφών συλλέγησαν το 2001 και το 2002 και προέρχονται από εδάφη της περιοχής της Ελασσόνας. Το έτος 2001 ελήφθησαν 20 δείγματα και το έτος 2002 75 δείγματα τα οποία χαρακτηρίστηκαν με κωδικούς ανάλογα με τα σημεία δειγματοληψίας και το έτος συλλογής τους από E01/01 έως E20/01 και από E01/02 έως E75/02 και παρουσιάζονται στους πίνακες 8 και 10 του παραρτήματος. Όλα τα δείγματα συλλέχθηκαν από βάθος 0-30 cm (εκατοστά).

3.2 Προσδιορισμός εδαφικής υγρασίας

Σε κάψα από πορσελάνη μεταφέρθηκαν 10 γραμμάρια δείγματος εδάφους και ζυγίστηκε το μικτό βάρος της κάψας και του εδάφους. Η κάψα με το δείγμα εδάφους τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο για 24 ώρες σε θερμοκρασία 110°C. Στη συνέχεια η κάψα με το έδαφος τοποθετήθηκαν στον ξηραντήρα για να ψυχθεί το έδαφος. Ζυγίστηκε και πάλι το σύστημα αυτό (κάψα και έδαφος) και η διαφορά των δύο μετρήσεων ήταν το βάρος του νερού που περιείχε το έδαφος. Στη συνέχεια έγινε αναγωγή της υγρασίας των 10 γραμμαρίων δείγματος εδάφους στα 100 γραμμάρια, για να υπολογιστεί το ποσοστό επί τοις εκατό της υγρασίας του εδαφικού δείγματος.

3.3 Προσδιορισμός της μηχανικής σύστασης του εδάφους

Ο προσδιορισμός της μηχανικής σύστασης του εδάφους έγινε με την τεχνική της μεθόδου Βουγιούκου. Ζυγίστηκαν 50 γραμμάρια (g) αεροξηρανθέντος εδαφικού

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

δείγματος (2mm) σε ποτήρι ζέσεως των 600 mL και προστέθηκαν 50 mL διασπορικό διάλυμα του 6-μεταφωσφορικού νατρίου. Το ποτήρι συμπληρώθηκε μέχρι τα 500 mL με απεσταγμένο νερό.

Το αιώρημα αναδεύτηκε με μια ράβδο και αφέθηκε να ηρεμήσει για 24 ώρες. Κατόπιν, το δείγμα μεταφέρθηκε στο μηχανικό αναδευτήρα του Βουγιούκου (mixer) για καλύτερη διασπορά και έγινε ανάμειξη του αιωρήματος με την συσκευή Βουγιούκου για χρονικό διάστημα 20 λεπτών (min).

Το αιώρημα μεταφέρθηκε από το mixer στο υάλινο κύλινδρο Βουγιούκου ύψους 47 εκατοστών (cm) και εσωτερικής διαμέτρου 6,5 εκατοστά και αφού τοποθετήθηκε το πυκνόμετρο, συμπληρώθηκε με νερό μέχρι τη χαραγή των 1130 mL. Το αιώρημα αναδεύτηκε με το χειροκίνητο αναδευτήρα 20 φορές, κινούμενο παλινδρομικά κατά τον άξονα του κυλίνδρου μέχρι ομογενοποιήσεως του αιωρήματος και αφέθηκε σε ηρεμία ενώ χρονομετρούνταν οι μετρήσεις από την έναρξη της ηρεμίας του αιωρήματος ως εξής:

Α) μετά από 30 δευτερόλεπτα από την έναρξη της χρονομέτρησης, εισήχθη το πυκνόμετρο και σημειώθηκε η ένδειξη του πυκνόμετρου με την ελεύθερη επιφάνεια του υγρού. Ταυτόχρονα μετρήσαμε και την θερμοκρασία, εισάγοντας το θερμόμετρο στο αιώρημα.

Μετά από 40 δευτερόλεπτα από την έναρξη της χρονομέτρησης εισήχθη πάλι το πυκνόμετρο για να ληφθεί η ένδειξη και το θερμόμετρο για να μετρήσουμε την θερμοκρασία.

Β) η τρίτη μέτρηση έγινε 2 ώρες από την έναρξη της χρονομέτρησης, με την λήψη -κατά τον ίδιο τρόπο- μετρήσεων του πυκνόμετρου και του θερμομέτρου.

Οι σημειωθείσες θερμοκρασίες που ήταν σε ^{o}C μετατράπηκαν σε αντίστοιχους βαθμούς ^{o}F. Αν αυτές οι τιμές είναι μεγαλύτερες των 67 ^{o}F, προστίθενται στην αντίστοιχη ένδειξη του πυκνόμετρου 0,2 για κάθε επιπλέον βαθμό ^{o}F. Επίσης αφαιρούνται 0,2 για κάθε βαθμό ^{o}F όταν οι θερμοκρασίες είναι μικρότερες των 67 ^{o}F. (οι μετατροπές φαίνονται σε αντίστοιχο πίνακα του παραρτήματος)

Αν η ένδειξη μετά από 40 δευτερόλεπτα είναι Α και η ένδειξη που πήραμε στις δυο ώρες είναι Β, τότε:

Α= (Ιλύς + Άργιλος)%

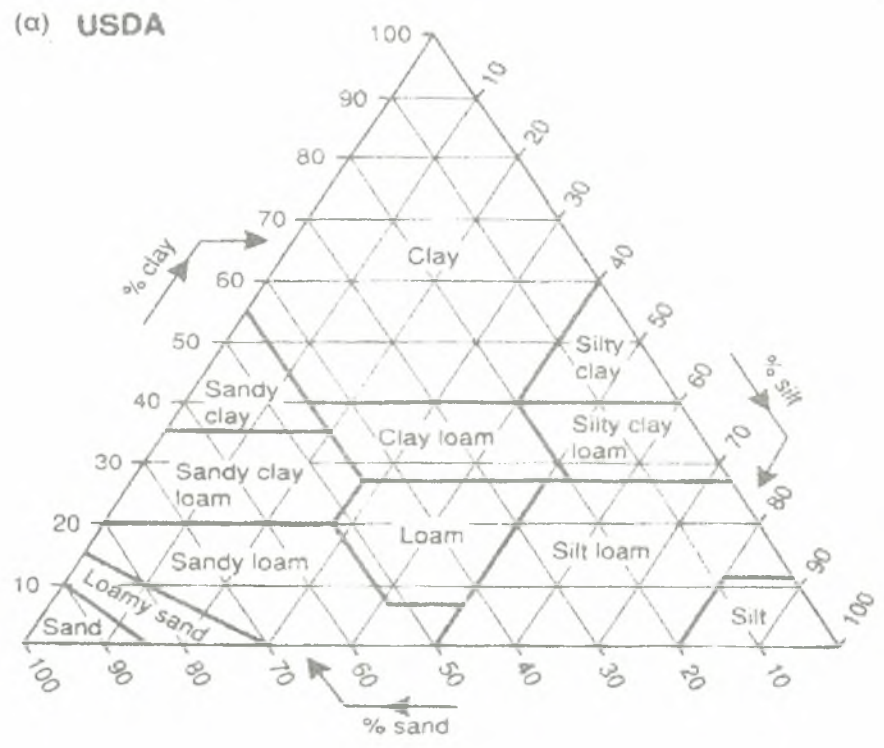
Β= (Άργιλος)%

Α- Β= Ιλύς %

100- Α= Άμμος %

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Αφού βρούμε τα ποσοστά του κάθε συστατικού στο έδαφος, προσδιορίζουμε τον τύπο του εδάφους από το τριγωνικό διάγραμμα μηχανικής σύστασης των εδαφών κατά USDA. Το τριγωνικό διάγραμμα μηχανικής σύστασης των εδαφών κατά USDA παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα. Στους πίνακες 8 και 10 του παραρτήματος, παρουσιάζεται η μηχανική σύσταση των εδαφών.



Σχήμα 2. Τριγωνικό διάγραμμα μηχανικής σύστασης των εδαφών

3.4 Δημιουργία εδαφικού πολτού

Για τον προσδιορισμό των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα εδάφους κοσκινισμένα (<2 mm). Σε πλαστικό ογκομετρικό σωλήνα των 50mL ζυγίστηκε ποσότητα εδάφους μάζας 10g (γραμμαρίων). Στον ίδιο σωλήνα προστέθηκε υπερκάθαρο νερό όγκου 20 mL. Το μείγμα αναδεύτηκε σε μηχανικό αναδευτήρα για 15 min. Μετά το πέρας αυτού του χρόνου, ο εδαφικός πολτός ήταν έτοιμος να χρησιμοποιηθεί.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

3.5 Μέτρηση pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Σε κάθε εδαφικό δείγμα προσδιορίστηκε το pH και η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αρχικά έγινε η ρύθμιση του πεχάμετρου με πρότυπα διαλύματα τα οποία είχαν pH 4 και 7. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε το ηλεκτρόδιο του πεχάμετρου μέσα στον εδαφικό πολτό και αφού σταθεροποιήθηκε η ένδειξη της οθόνης του πεχαμέτρου, καταγράφηκε η τιμή του pH. Οι τιμές του pH των εδαφών παρουσιάζονται στους πίνακες 8 και 10 του παραρτήματος.

Πριν μετρήσουμε την ηλεκτρική αγωγιμότητα, ρυθμίσαμε το αγωγιμόμετρο με πρότυπα διαλύματα. Στη συνέχεια ο αισθητήρας του αγωγιμόμετρου τοποθετήθηκε μέσα στον εδαφικό πολτό και μετά της σταθεροποίηση της ένδειξης της οθόνης του αγωγιμόμετρου, καταγράφηκε η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Στους πίνακες 8 και 10 του παραρτήματος παρουσιάζονται οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των εδαφών.

3.6 Το διήθημα του εδαφικού εκχυλίσματος

Μετά την μέτρηση του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ο εδαφικός πολτός τοποθετείται σε ξηραντήρα- υγραντήρα, στον οποίο έχει δημιουργηθεί περιβάλλον κορεσμένο σε υγρασία και ο οποίος κλείνει αεροστεγώς και αφήνεται μέσα σε αυτόν ο πολτός για 24 ώρες. Κατόπιν, λαμβάνεται το διήθημα του εκχυλίσματος του εδαφικού πολτού. Η διήθηση γίνεται με διπλό διηθητικό χαρτί Whatman No 42 για να ληφθεί διαυγές διήθημα, το οποίο στη συνέχεια θα εισαχθεί στον ιοντικό χρωματογράφο για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων.

3.7 Περιγραφή του οργάνου της ιοντικής χρωματογραφίας του εργαστηρίου εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Ο ιοντικός χρωματογράφος του Εργαστηρίου Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στον οποίο έγινε ο προσδιορισμός των ιόντων, είναι ένα όργανο του κατασκευαστικού οίκου της Metrohm. Αποτελείται από δύο κύρια μέρη. Το πρώτο

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

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

- Το βασικό θάλαμο, που περιέχει τις στήλες ιοντοανταλλαγής των ανιόντων, των κατιόντων και του σεληνίου.
- Τις αντλίες του νερού και της κινητής φάσης
- Τον ανιχνευτή (αγωγιμόμετρο).

Ο συγκεκριμένος ιοντικός χρωματογράφος μπορεί να προσδιορίσει συγκεντρώσεις με ακρίβεια της τάξης μg L^{-1} (αναλογία στο δισεκατομμύριο) για τα παρακάτω ιόντα: λίθιο, νάτριο, αμμώνιο, κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο, φθόριο, βρώμιο, χλώριο, νιτρικά, νιτρώδη, φωσφορικά, θειικά καθώς επίσης και διάφορες μορφές του σεληνίου.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι υψηλής καθαρότητας χωρίς άλλες προσμίξεις. Το νερό είναι κι αυτό υψηλής καθαρότητας και παράγεται από την ειδική συσκευή (συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού του κατασκευαστικού οίκου USF) που υπάρχει στο εργαστήριο εδαφολογίας. Όλα τα σκεύη και τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας (σιφόνια, ογκομετρικές φιάλες κ.α) πλένονται με νερό υψηλής καθαρότητας.

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

3.8 Προσδιορισμός των νιτρικών ιόντων με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας

Για τα εδαφικά δείγματα του έτους 2002, ο προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων έγινε με τη μέθοδο της Ιοντικής Χρωματογραφίας. Ακολουθείται η παρασκευή εδαφικού πολτού, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Καταβάλλεται

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

προσπάθεια το εδαφικό δείγμα να βρεθεί στη κατάσταση υδατοκορεσμού, ώστε να προσεγγίσει όσο το δυνατό περισσότερο τις συνθήκες του αγρού. Αφού λοιπόν παρασκευασθεί η πάστα αφήνεται, για 4-24 ώρες σε κορεσμένο με υγρασία περιβάλλον. Κατόπιν παίρνεται το εκχύλισμα είτε με τη βοήθεια της φυγοκέντρου είτε με αντλία κενού. Στις μετρήσεις που έγιναν το εκχύλισμα προέκυψε με την καθίζηση του χώματος. Ο εδαφικός πολτός, όπως αναφέραμε και παραπάνω, προέκυψε με ανάμειξη εδάφους και νερού σε αναλογία 1:2. η αναλογία εδάφους και νερού θα μπορούσε σύμφωνα με την Method of soil Analysis, 1994 να είναι και 1:1 ή 1:5. Το εκχύλισμα αυτό μπορεί να υποστεί αναλύσεις για τον προσδιορισμό διαφόρων στοιχείων.

Ειδικότερα για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό, από πολλά εργαστήρια σε όλο τον κόσμο. Πρωτοαναφέρθηκε ως μέθοδος εκχύλισης των νιτρικών και άλλων στοιχείων από τους Bower and Wilcox, (1965). Η αξιοπιστία της μεθόδου στηρίζεται στη μεγάλη διαλυτότητα στο ύδωρ των νιτρικών ιόντων. Η μέθοδος της εκχύλισης του υδατοκορεσμένου εδάφους χρησιμοποιείται κυρίως διότι είναι λιγότερο χρονοβόρος και μικρότερου κόστους από κάθε άλλη. Επίσης δεν δημιουργούνται ιδιαίτερα προβλήματα κατά τον προσδιορισμό των ιόντων με τον ιοντικό χρωματογράφο.

Κατόπιν αφού το εκχύλισμα διηθηθεί με μεγάλη προσοχή μέχρι διαυγάσεως του, μεταφέρεται στον ιοντικό χρωματογράφο για ανάλυση. Η εισαγωγή του εκχυλίσματος στον ιοντικό χρωματογράφο γίνεται με αποστειρωμένη σύριγγα των 5 mL.

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

Ο προσδιορισμός των νιτρικών ιόντων γίνεται με ροή εκλουστικού διαλύματος 0,8 mL min^{-1} και με τιμή πίεσης 37-40 bar. Πολλοί ερευνητές προτείνουν μεγαλύτερες ροές για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων.

Για να αποφευχθούν τα λάθη που ενδεχομένως θα επιφέρουν την καταστροφή της στήλης κατά τη διάρκεια της μέτρησης, πρέπει το εκχύλισμα του εδάφους να φιλτράρεται από κατάλληλα φίλτρα κατά την εισαγωγή του στον ιοντικό χρωματογράφο. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν είναι της κατασκευαστικής εταιρείας Millex-GV, έχουν διάμετρο 0,22 μm και αντέχουν σε πίεση μέχρι 5 bar.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Το εκλουστικό διάλυμα (eluent) που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων έχει την εξής σύσταση:

1,3 mmol L^{-1} ανθρακικού νατρίου, υψηλής καθαρότητας + 2 mmol L^{-1} όξινου ανθρακικού νατρίου.

Το πυκνό εκλουστικό διάλυμα παρασκευάζεται σε ογκομετρική φιάλη των 500mL. Για την παρασκευή του λαμβάνονται 8,401 g όξινου ανθρακικού νατρίου και 6,889 g ανθρακικού νατρίου. Το νερό που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του διαλύματος είναι υψηλής καθαρότητας. Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων πρέπει να είναι ακριβείς γιατί τυχόν λάθη μπορεί να επηρεάσουν την ομαλή πορεία των μετρήσεων. Το πυκνό εκλουστικό διάλυμα μπορεί να διατηρηθεί στο ψυγείο για μεγάλο χρονικό διάστημα. Για τις μετρήσεις των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων στον ιοντικό χρωματογράφο χρησιμοποιείται αραιό εκλουστικό διάλυμα. Το αραιό διάλυμα προκύπτει με διάλυση σε υπερκάθαρο νερό 10 mL του πυκνού διαλύματος, σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL. Καλό θα ήταν, το αραιό διάλυμα να παρασκευάζεται κάθε φορά που γίνονται οι μετρήσεις των ιόντων για να εξασφαλίσουμε την καλύτερη λειτουργία του ιοντικού χρωματογράφου.

Η μέτρηση αυτή πραγματοποιείται 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 να έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα 14 μS cm^{-1}. Το διάλυμα του θειικού οξέος παρασκευάζεται σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL, με διάλυση 0,54 mL πυκνού θειικού οξέος σε υπερκάθαρο νερό. Η παρασκευή του αραιού διαλύματος του θειικού οξέος θα πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή, γιατί η συγκέντρωση του επηρεάζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του εκλουστικού διαλύματος, άρα και τις μετρήσεις.

Ένα άλλο εκχυλιστικό διάλυμα για την παραλαβή των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων είναι αυτό του KCl, (Bremner, 1965). Σ' αυτό το εκχύλισμα μπορεί να γίνει προσδιορισμός των νιτρικών ιόντων με τη χρησιμοποίηση του ιοντικού χρωματογράφου. Το πρόβλημα που πρέπει να ξεπεραστεί είναι η μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων χλωρίου. Επειδή τα ιόντα χλωρίου βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις παρεμποδίζουν την ανάπτυξη της κορυφής των νιτρικών ιόντων, εμφανίζεται δηλαδή κορυφή με μεγάλο επίπεδο και καλύπτει (κρύβει) την κορυφή των νιτρικών ιόντων. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως ''ταράτσωμα''. Για να

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

αποφευχθεί το φαινόμενο αυτό, χρησιμοποιούνται φίλτρα κατακράτησης των ιόντων χλωρίου, ή γίνονται αραιώσεις των δειγμάτων με υπερκάθαρο ύδωρ.

Διαδικασία προσδιορισμού των νιτρικών ιόντων

Για τη μέτρηση των νιτρικών ιόντων με τον ιοντικό χρωματογράφο, δημιουργήθηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς, σύμφωνα με την οποία προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων.

Για την δημιουργία της καμπύλης αναφοράς παρασκευάσθηκαν πρότυπα διαλύματα νιτρικών ιόντων (standards). Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάσθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 100mL με διάλυση πυκνού προτύπου διαλύματος νιτρικών ιόντων σε εκλουστικό διάλυμα. Το πυκνό πρότυπο διάλυμα των νιτρικών ιόντων ήταν συγκέντρωσης 1000ppm. Στις μετρήσεις των νιτρικών ιόντων των εδαφικών δειγμάτων της Ελασσόνας, χρησιμοποιήθηκαν τρία standards με συγκεντρώσεις 2 ppm, 5 ppm , 10 ppm.

Τα πρότυπα διαλύματα εισήχθησαν στον ιοντικό χρωματογράφο προκειμένου να ληφθούν τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα και να κατασκευαστεί η πρότυπη καμπύλη. Ο χρόνος κατακράτησης των νιτρικών ιόντων στο χρωματογράφο είναι 10,5 λεπτά. Ανάλογα με τον αριθμό και το είδος των δειγμάτων που αναλύονται, ο χρόνος αυτός μεγαλώνει κατά 1-1,5 λεπτά της ώρας. Στη συνέχεια ορίστηκε η κορυφή των νιτρικών ιόντων σε κάθε χρωματογράφημα και καταγράφηκε η συγκέντρωση κάθε προτύπου διαλύματος, ώστε να αντιστοιχίσει το λογισμικό πρόγραμμα του ιοντικού χρωματογράφου τις συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων του κάθε standard με τις αντίστοιχες κορυφές. Κατόπιν συνδυάστηκαν όλα τα χρωματογραφήματα με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος και δημιουργήθηκε η πρότυπη γραφική παράσταση, η οποία είναι της μορφής y=ax. Ο ιοντικός χρωματογράφος, προσδιόρισε τα νιτρικά ιόντα σύμφωνα με τη γραφική παράσταση που δημιουργήθηκε με τη μέτρηση των προτύπων διαλυμάτων.

Τα διηθήματα των εδαφικών δειγμάτων όπως ελήφθησαν παραπάνω, εισήχθησαν στον ιοντικό χρωματογράφο αφού πρώτα αραιώθηκαν. Σε ογκομετρική φιάλη των 25mL προστέθηκε 1 mL του εδαφικού εκχυλίσματος και ακολούθησε αραίωση μέχρι του όγκου των 25 mL με το διάλυμα της κινητής φάσης. Οι μετρήσεις που

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ελήφθησαν από τον ιοντικό χρωματογράφο αντιστοιχούσαν στο αραιωμένο εδαφικό εκχύλισμα.

Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων του εδάφους υπολογίζεται ως εξής:

Η τιμή που ελήφθη από τον ιοντικό χρωματογράφο ήταν το αραιωμένο εδαφικό εκχύλισμα. Έτσι για το εδαφικό εκχύλισμα ήταν η τιμή αυτή επί 25. Για παράδειγμα, εάν η τιμή στο αραιωμένο εδαφικό εκχύλισμα ήταν 0,013mg L^{-1}, τότε στο εδαφικό εκχύλισμα θα ήταν 0,013*25= 0,325mg L^{-1} νιτρικών ιόντων. Η τιμή αυτή αντιστοιχούσε σε 1000mL νερού και στη συνέχεια έγινε αναγωγή στο νερό της πάστας που ήταν 20 mL νερού που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία της πάστας, συν το νερό του εδάφους, δηλαδή της υγρασίας. Αν η εδαφική υγρασία ήταν 4,5% δηλαδή 0,45mL νερού στο εδαφικό δείγμα συν τα 20mL της πάστας, σύνολο 20,45 mL νερού, στα οποία η μάζα ήταν 0,006 mg. Αυτή η μάζα των νιτρικών ιόντων αντιστοιχεί στην ποσότητα του ξηρού εδάφους του δείγματος. Δηλαδή τα 0,006mg νιτρικών ιόντων αντιστοιχούσαν σε 9,55 gr ξηρού εδάφους και στα 1000 gr ξηρού εδάφους ήταν 0,62 mg νιτρικών ιόντων (0,62 mg/Kg ξηρού εδάφους). Αυτή ήταν η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο εδαφικό δείγμα.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων των εδαφικών δειγμάτων παρουσιάζονται σε πίνακα του παραρτήματος.

Διαδικασία προσδιορισμού των νιτρωδών ιόντων

Για τη μέτρηση των νιτρωδών ιόντων με τον ιοντικό χρωματογράφο, δημιουργήθηκε η καμπύλη αναφοράς σύμφωνα με την οποία προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων.

Για την δημιουργία της καμπύλης αναφοράς παρασκευάσθηκαν πρότυπα διαλύματα νιτρωδών ιόντων (standards). Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάσθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL, με διάλυση πυκνού προτύπου διαλύματος νιτρωδών ιόντων σε εκλουστικό διάλυμα (eluent). Το πυκνό πρότυπο διάλυμα των νιτρωδών ιόντων ήταν συγκέντρωσης 1000ppm. Στις μετρήσεις των νιτρωδών ιόντων των εδαφικών δειγμάτων της Ελασσόνας χρησιμοποιήθηκαν τρία πρότυπα διαλύματα με συγκεντρώσεις 1ppm, 2ppm και 5ppm.

Τα πρότυπα διαλύματα εισήχθησαν στον ιοντικό χρωματογράφο προκειμένου να ληφθούν τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα και να κατασκευαστεί η πρότυπη

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

καμπύλη. Ο χρόνος κατακράτησης των νιτρωδών ιόντων στο χρωματογράφο είναι 10,5 λεπτά. Ανάλογα με τον αριθμό και το είδος των δειγμάτων που αναλύονται, ο χρόνος αυτός μεγαλώνει κατά 1-1,5 λεπτά της ώρας. Στη συνέχεια ορίστηκε η κορυφή των νιτρωδών ιόντων σε κάθε χρωματογράφημα και καταγράφηκε η συγκέντρωση κάθε προτύπου διαλύματος, ώστε να αντιστοιχίσει το λογισμικό πρόγραμμα του ιοντικού χρωματογράφου τις συγκεντρώσεις των νιτρωδών ιόντων του κάθε standard με τις κορυφές. Κατόπιν συνδυάστηκαν όλα τα χρωματογραφήματα με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος και δημιουργήθηκε η πρότυπη γραφική παράσταση, η οποία είναι της μορφής y=ax. Ο ιοντικός χρωματογράφος προσδιόρισε τα νιτρώδη ιόντα σύμφωνα με την γραφική παράσταση που δημιουργήθηκε με τη μέτρηση των προτύπων διαλυμάτων.

Τα διηθήματα των εδαφικών δειγμάτων όπως λήφθηκαν παραπάνω, εισήχθησαν στον ιοντικό χρωματογράφο αφού πρώτα αραιώθηκαν. Σε ογκομετρική φιάλη των 25mL προστέθηκε 1 mL του εδαφικού εκχυλίσματος και ακολούθησε αραίωση μέχρι του όγκου των 25 mL με το διάλυμα της κινητής φάσης. Οι μετρήσεις που ελήφθησαν από τον ιοντικό χρωματογράφο αντιστοιχούσαν στο αραιωμένο εδαφικό εκχύλισμα.

Η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων του εδάφους υπολογίζεται ως εξής:

Η τιμή που ελήφθη από τον ιοντικό χρωματογράφο ήταν το αραιωμένο εδαφικό εκχύλισμα. Έτσι για το εδαφικό εκχύλισμα ήταν η τιμή αυτή επί 25. Για παράδειγμα, εάν η τιμή στο αραιωμένο εδαφικό εκχύλισμα ήταν 0,003 mg L^{-1}, τότε στο εδαφικό εκχύλισμα θα ήταν 0,003*25=0,075mg L^{-1} νιτρωδών ιόντων. Η τιμή αυτή αντιστοιχούσε σε 1000mL νερού και στη συνέχεια έγινε αναγωγή στο νερό της πάστας που ήταν 20 mL νερού που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία της πάστας, συν το νερό του εδάφους, δηλαδή της υγρασίας. Αν η εδαφική υγρασία ήταν 4,5% δηλαδή 0,45mL νερού στο εδαφικό δείγμα συν τα 20mL της πάστας, σύνολο 20,45 mL νερού, στα οποία η μάζα των νιτρωδών ιόντων ήταν 0,0015mg. Αυτή η μάζα των νιτρωδών ιόντων αντιστοιχεί στην ποσότητα του ξηρού εδάφους του δείγματος. Δηλαδή τα 0,0015mg νιτρωδών ιόντων αντιστοιχούσαν σε 9,55 gr ξηρού εδάφους και στα 1000 gr ξηρού εδάφους ήταν 0,15 mg νιτρωδών ιόντων. Αυτή ήταν η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων στο εδαφικό δείγμα.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρωδών ιόντων των εδαφικών δειγμάτων παρουσιάζονται στους πίνακες 8 και 10 του παραρτήματος.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

3.9 Προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων του εδάφους με τη μέθοδο του καδμίου

Αρχή της μεθόδου

Όπως προαναφέρθηκε, σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) του εδαφικού δείγματος ανάγονται σε NO_2^- μετά τη διέλευσή τους από στήλη επιχαλκωμένου καδμίου παρουσία NH_4Cl και pH μεταξύ 5 και 10. Στη συνέχεια τα NO_3 προσδιορίζονται χρωματομετρικά, μετρώντας την ένταση του αζω-χρωμοφόρου (azo-chromophore), η οποία είναι ανάλογος της ποσότητας των NO^-_3 στο έδαφος και η οποία προέκυψε από την προσθήκη σουλφανιλαμίνης και N-1-αφθύλαιθυλενοδιαμίνη (N-(1-naphthy 1)-ethylendiamine) στα NO_2^-. Με αυτή τη μέθοδο, υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις σε νιτρικά και νιτρώδη ιόντα, στα εδαφικά δείγματα της Ελασσόνας του έτους 2001.

Μέθοδος

Αντιδραστήρια και όργανα.

Διάλυμα KCl 2 M: Διαλύονται 1500 g στερεού KCl σε 8 L αποσταγμένο ύδωρ και στη συνέχεια αραιώνονται σε 10 L.

Επιχαλκωμένο Cd: 20g Cd (χοντρή σκόνη ή κόκκοι) διαμέτρου 1 mm και μήκους 2 mm ή μικρότερο, αναμιγνύονται με 250 mL HCl 6 M για 1 min. Μετά την απομάκρυνση του HCl, το Cd ξεπλένεται διεξοδικά με απιονισμένο ύδωρ. Οι κόκκοι του Cd αναμιγνύονται στη συνέχεια με διάλυμα 250 mL, 2% (W/V) $CuSO_4.5H_2O$ μέχρι την αλλαγή χρώματος. Κατόπιν απομακρύνεται το διάλυμα $CuSO_4.5H_2O$ και το Cd ξεπλένεται διεξοδικά με απιονισμένο ύδωρ μέχρις ότου το απιονισμένο ύδωρ εξέρχεται διαυγές. Στη συνέχεια το επιχαλκωμένο Cd τοποθετείται στις στήλες αναγωγής (στις προχοΐδες).

Πυκνό διάλυμα (NH_4Cl) χλωριούχου αμμωνίου: Διαλύονται 100 g NH_4Cl σε 500 mL αποσταγμένο νερό και διατηρείται σε γυάλινο ή πλαστικό δοχείο.

Αραιό διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl): Σε 2 L αποσταγμένο ύδωρ διαλύονται 50 mL πυκνού NH_4Cl και φυλάσσονται σε υάλινο ή πλαστικό δοχείο.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Αντιδραστήριο diazotizing: διαλύονται 0,5 g σουλφανιλαμίνης σε 100 mL HCl 2,4M. Το διάλυμα διατηρείται στο ψυγείο στους 4 ^{o}C.

Αντιδραστήριο coupling: 0,3 g (N-(1-naphthyl)-ethylenediamine) σε 100 mL HCl 0,12 M. Το διάλυμα διατηρείται στο ψυγείο σε αδιαφανή φιαλίδια.

Πρότυπο διάλυμα νιτρικών (NO_3^-) Διαλύονται 0,360 g KNO_3 σε αποσταγμένο ύδωρ και αραιώνονται σε 1L. Αν χρησιμοποιείται καθαρό, ξηρό KNO_3 το διάλυμα περιέχει 50 μg N- NO_3^- mL^{-1}. Το διάλυμα φυλάσσεται σε ψυγείο.

Προχοΐδα διαμέτρου 1cm και μήκους 30cm

Φασματοφωτόμετρο UV

Εκχύλιση

Σε κωνικές φιάλες των 250 mL προστίθεται ποσότητα εδάφους που αντιστοιχεί σε 10 g αεροξηραθέντος εδάφους και 100 mL διάλυμα KCl, 2M. Οι φιάλες πωματίζονται και τοποθετούνται σε ανακινητήρα για 1 ώρα. Κατόπιν το αιώρημα έδαφος-KCl αφήνεται σε ηρεμία για 30 min μέχρις ότου το υπερκείμενο υγρό καταστεί διαυγές ακολουθεί η ανάλυση. Εάν το εκχύλισμα του KCl δεν αναλυθεί εντός 24 ωρών το αιώρημα έδαφος-KCl διηθείται με ηθμό Whatman No. 42 και διατηρείται στο ψυγείο.

Προετοιμασία της αναγωγικής στήλης

Οι προχοΐδες γεμίζονται με αραιό διάλυμα NH_4Cl και προστίθεται το επιχαλκωμένο Cd μέχρι ύψους 20 cm. Είναι απαραίτητο να διαπιστωθεί ότι οι φυσαλίδες έχουν απομακρυνθεί από τις στήλες επιχαλκωμένου Cd και ότι το πλεονάζον διάλυμα NH_4Cl απομακρύνεται. Οι στήλες ξεπλένονται διεξοδικά με αραιό διάλυμα NH_4Cl και ρυθμό ροής 8 mL min^{-1}. Κατά το χρονικό διάστημα που οι στήλες Cd δε χρησιμοποιούνται, πρέπει να είναι καλυμμένες μέχρι 1cm πάνω από την στήλη του Cd με αραιό διάλυμα NH_4Cl. Λίγο χρόνο πριν χρησιμοποιηθούν οι στήλες Cd προστίθεται 1 mL πυκνού NH_4Cl και η στάθμη του υγρού στην προχοΐδα χαμηλώνεται στο ύψος της στήλης Cd. Στη συνέχεια προστίθενται 75 mL αραιού διαλύματος NH_4Cl μέχρι το στόμιο της προχοΐδας.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Ανάλυση του εκχυλίσματος

Μέτρηση του N-NO_3^-

Το επιπλέον διάλυμα NH_4Cl απομακρύνεται μέχρις ότου το διάλυμα στην προχοΐδα καλύπτει μόλις την κορυφή της στήλης. Προστίθεται 1 mL πυκνού διαλύματος NH_4Cl στην κορυφή της στήλης Cd, καθώς και 2 μέχρι 5 mL διήθημα εδάφους του οποίου η περιεκτικότητα σε N-NO_3^- δεν υπερβαίνει τα 20 μg. Το διήθημα διέρχεται από τη στήλη επιχαλκωμένου Cd και καταλήγει σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL ενώ προστίθεται συνεχώς διάλυμα αραιού NH_4Cl από την κορυφή μέχρι τελικού όγκου 90 mL. Στη συνέχεια ξεπλένεται το εσωτερικό της στήλης επιχαλκωμένου Cd με 2 mL πυκνού διαλύματος NH_4Cl και 75 mL αραιού διαλύματος NH_4Cl έτσι ώστε το διάλυμα NH_4Cl να είναι πάντα υπεράνω της στήλης Cd.

Στη συνέχεια σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL προστίθενται 2 mL αντιδραστήριο διαζώτου (diazotizing) και μετά πάροδο 5 min (λεπτών) προστίθεται αντιδραστήριο coupling. Μετά από χρονικό διάστημα 20 min, η ένταση του ροζ χρώματος (εκφρασμένη σε μg N-NO_3^- mL^{-1} διαλύματος) μετρείται στο φασματοφωτομετρικό UV μήκους κύματος 543 nm.

Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται με τα πρότυπα διαλύματα NO_3^--N τα οποία χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστεί η καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου. Τα πρότυπα διαλύματα του N-NO_3^- είναι συγκέντρωσης, 2, 4, 6, 10, 14 και 20 mg L^{-1}.

Το διήθημα του εδάφους μετά τη διέλευση του από τη στήλη αναγωγής περιέχει NO_2^- που αρχικά υπάρχουν στο διήθημα και επιπλέον τα νιτρικά που προέκυψαν από την αναγωγή των NO_3^-. Για να υπολογιστεί η πραγματική ποσότητα NO_3^- στο διήθημα του εδάφους πρέπει να γίνει ξεχωριστή μέτρηση για τα νιτρώδη πριν την αναγωγή των NO_3^- και αφού υπολογιστεί η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων αφαιρείται από τη συγκέντρωση των νιτρωδών που περιλαμβάνει τα νιτρώδη που προήλθαν από την αναγωγή των N-NO_3^- και τα νιτρώδη του εδάφους.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Μέτρηση του N-NO_2^-

Ακολουθείται η ίδια αναλυτική διαδικασία όπως και για τον προσδιορισμό των N-NO_3^-. Μετά την εκχύλιση του εδάφους και τη διήθηση του αιωρήματος έδαφος -KCl χρησιμοποιούνται 5 mL διήθημα εδάφους. Η προετοιμασία της αναλυτικής στήλης και η αναλυτική διαδικασία που ακολουθείται είναι η αυτή όπως και για τα N-NO_3^-.

Βαθμονόμηση του οργάνου

Το όργανο βαθμονομείται με τα πρότυπα διαλύματα των NO_3^- συγκέντρωσης 0, 2, 4, 6, 10, 14 και 20 mg L^{-1}. Από την πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης προσδιορίζεται σε mg L^{-1} η συγκέντρωση των νιτρικών του αγνώστου δείγματος.

Παρατηρήσεις

Τα αιωρούμενα στερεά στο διήθημα του εδάφους ή στο ύδωρ δημιουργούν προβλήματα στη στήλη αναγωγής. Για το λόγο αυτό τα θολά δείγματα διηθούνται πριν διέλθουν από τη στήλη αναγωγής.

Συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται τρεις μέχρι τέσσερις αναγωγικές στήλες Cd ταυτόχρονα, έτσι ώστε να αναλύεται μεγάλος αριθμός δειγμάτων την ημέρα. Το standard διάλυμα νιτρικών ιόντων πρέπει να διατρέχει κάθε στήλη για να εξασφαλίζεται ομοιομορφία στην αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- ανά στήλη. Όταν επιτευχθεί η ομοιομορφία δεν είναι απαραίτητη η προετοιμασία καμπύλων βαθμονόμησης για κάθε στήλη.

Σημειώνεται ότι η αποτελεσματικότητα της αναγωγικής στήλης μειώνεται ύστερα από πολλαπλές χρήσεις. Σε αυτή την περίπτωση πρέπει να απομακρυνθεί το Cd από τη στήλη γιατί θα ληφθούν λανθασμένα αποτελέσματα. Η αποτελεσματικότητα της στήλης μπορεί να επιβεβαιωθεί συγκρίνοντας τις τιμές απορρόφησης (ενδεικτικά) 10μg N-NO_3 με τις αντίστοιχες τιμές της standard στήλης 10 μg N-NO_3. Η διάμετρος των κόκκων Cd μπορεί να κυμαίνεται από 0,25-1 mm χωρίς να επηρεάζεται η αναγωγή των νιτρικών. Η μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία της μεθόδου, επιτρέπει

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

την διέλευση 10 φορές αραιωμένου εδαφικού εκχυλίσματος. Έτσι περιορίζεται η πιθανότητα ανάμιξης οργανικής ουσίας και ιόντων στο εκχύλισμα.

Το pH του διαλύματος συνηθίζεται να διατηρείται στο 7 για να εξασφαλίζεται επιτυχής αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη. Μετά την προσθήκη του διαζώτου το pH του διαλύματος γίνεται 1,6 και ύστερα από την προσθήκη αντιδραστηρίου coupling pH 1,5. Το standard διάλυμα NO_3 διατηρείται σταθερό για έξι μήνες στο ψυγείο χωρίς συντηρητικά. Εξαιτίας της μεγάλης ευαισθησίας της μεθόδου πρέπει το χρησιμοποιούμενο ύδωρ να είναι απαλλαγμένο από κάθε μορφής αζώτου.

Απαραίτητη είναι η ρύθμιση του ρυθμού ροής του διαλύματος μέσα από τη στήλη, γιατί αργοί ρυθμοί (8 mL min^{-1}) συντελούν σε σωστή αναγωγή των NO_3^- ενώ γρήγοροι ρυθμοί δεν προάγουν την πλήρη αναγωγή των νιτρικών. Στην περίπτωση που η κορυφή της στήλης του Cd μείνει έξω από το υγρό, πρέπει να γίνει η αναγωγική στήλη από την αρχή, γιατί οι φυσαλίδες αέρα που δημιουργούνται θα επηρεάσουν σημαντικά την αναγωγή των νιτρικών (NO_3^-).

Για τον προσδιορισμό της μάζας του δείγματος εδάφους που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί η υγρασία του υγρού δείγματος εδάφους.

Ο όγκος σε mL διαλύματος KCl που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση του δείγματος εδάφους προσδιορίζεται ως εξής:

$$mL\ KCl = 100 - (10 \times \%\ \text{υγρασία} / 100)$$

Οι υπολογισμοί των συγκεντρώσεων νιτρικών και νιτρωδών ιόντων στα τα εδαφικά δείγματα της Ελασσόνας του έτους 2001 με αυτή τη μέθοδο, παρουσιάζονται στον πίνακα 8 του παραρτήματος.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^{Ο}

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από την περιοχή της Ελασσόνας ελήφθησαν 20 δείγματα το έτος 2001 και 75 δείγματα το 2002 (από βάθος 0-30cm). Τα νιτρικά και τα νιτρώδη ιόντα των εδαφικών δειγμάτων μετρήθηκαν με τη μέθοδο του καδμίου για τα εδαφικά δείγματα του έτους 2001 και με τον ιοντικό χρωματογράφο για τα εδαφικά δείγματα του 2002.

Αρχικά θα σχολιαστούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα εδαφικά δείγματα του έτους **2001**.

4.1 Αποτελέσματα Ελασσόνας για το 2001

Στον πίνακα 2 παρουσιάζεται η κατάταξη των δειγμάτων εδάφους (2001) που μελετήθηκαν με βάση την τιμή του pH αυτών (MAFF, 1988; Rowell, 1995).

Πίνακας 2: Κατάταξη εδαφών (Ελασσόνα 2001) σε αναλογία με την τιμή pH του εδάφους (n =20)

pH	Κατηγορίες εδαφών	% ποσοστό των δειγμάτων
<5	Πολύ ισχυρώς όξινα	15
5,1-5,8	Ισχυρώς όξινα	40
5,9-6,5	Μετρίως όξινα	35
6,6-7,5	Ουδέτερα	10
>7,5	Ελαφρώς αλκαλικά	0

Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της οργανικής ουσίας, καθώς επίσης και οι μέσοι όροι της οργανικής ουσίας και των συγκεντρώσεων των νιτρικών και των νιτρωδών ιόντων. Η τιμή του pH κυμαίνεται από 3,39 μέχρι 6,88. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα έχει μέγιστη τιμή 986 μS/cm και ελάχιστη 37,8 μS/cm. Η οργανική ουσία έχει μέγιστη τιμή 2,65%, ελάχιστη τιμή 0,85% και μέση τιμή 1,59%. Η συγκέντρωση των νιτρικών κυμάνθηκε

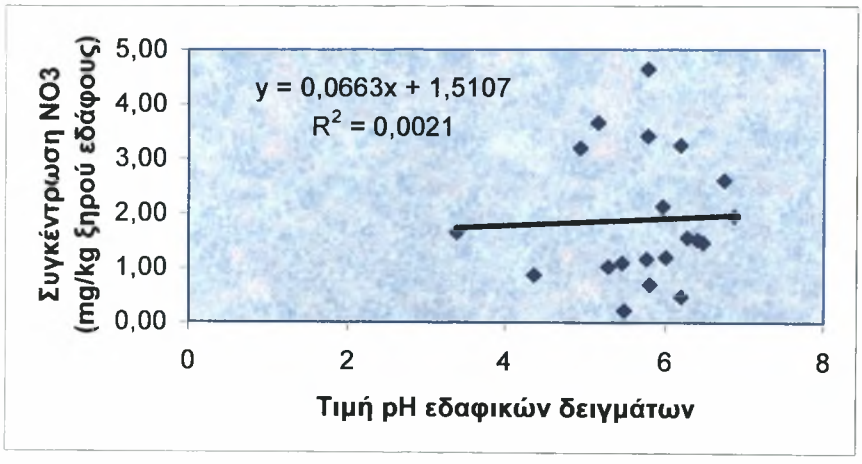
Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

από 0,22 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους μέχρι 4,65 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους με μέση τιμή 1,9 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους. Η συγκέντρωση των νιτρωδών κυμάνθηκε από 0,02 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους μέχρι 3,92 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρωδών ιόντων είναι 1,13 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους.

Πίνακας 3: Χημικές ιδιότητες και συγκεντρώσεις NO^-_3 και NO^-_2 σε εδάφη της Ελασσόνας του έτους 2001 (n=20)

	pH (1:2)	Ηλ. Αγωγιμότητα (μS/cm)	Οργανική Ουσία %	NO^-_3 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους	NO^-_2
Μέγιστη τιμή	6,88	986	2,65	4,65	3,92
Ελάχιστη τιμή	3,39	37,8	0,85	0,22	0,02
Μέση τιμή	---	---	1,59	1,89	1,13

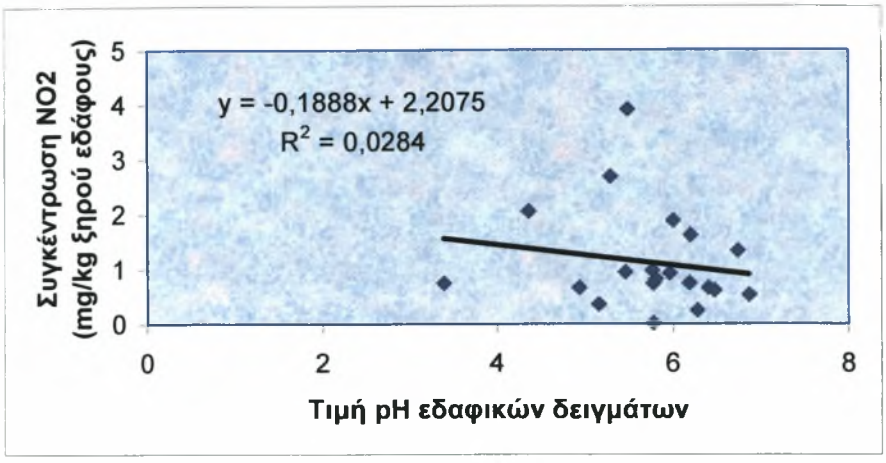
Στα σχήματα 3 και 4 παρουσιάζονται οι συσχετίσεις των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων με τις τιμές του pH των εδαφικών δειγμάτων.



Σχήμα 3. Συσχέτιση συγκεντρώσεων NO^-_3 σε σχέση με το pH του εδάφους

Από τη μελέτη του σχήματος 3 προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων παρουσιάζουν γραμμική αύξηση με την αύξηση των τιμών του pH του εδάφους. Αυτή η μικρή αύξηση εκφράζεται από μια πρωτοβάθμια εξίσωση και έχει R^2=0,0021.

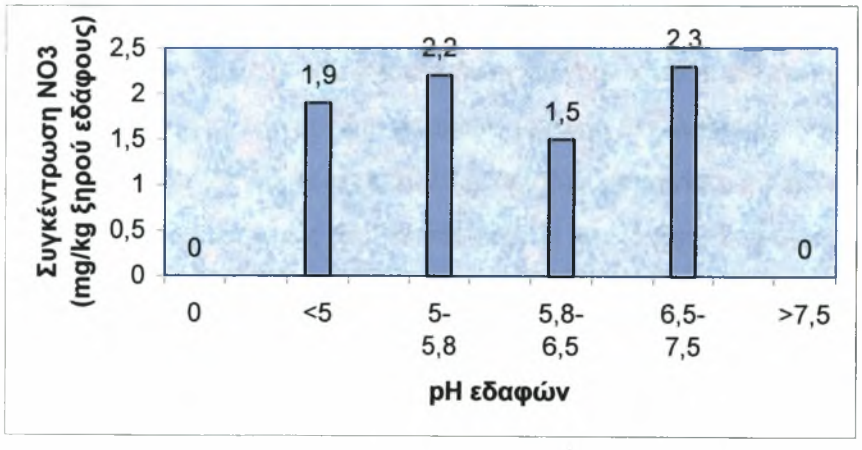
Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7



Σχήμα 4. Συσχέτιση συγκεντρώσεων NO^-_2 σε σχέση με το pH του εδάφους

Οι συγκεντρώσεις των νιτρωδών ιόντων παρουσιάζουν γραμμική μείωση με την αύξηση των τιμών του pH. Αυτή η γραμμική μείωση εκφράζεται με μια πρωτοβάθμια εξίσωση και έχει R^2=0,0284.

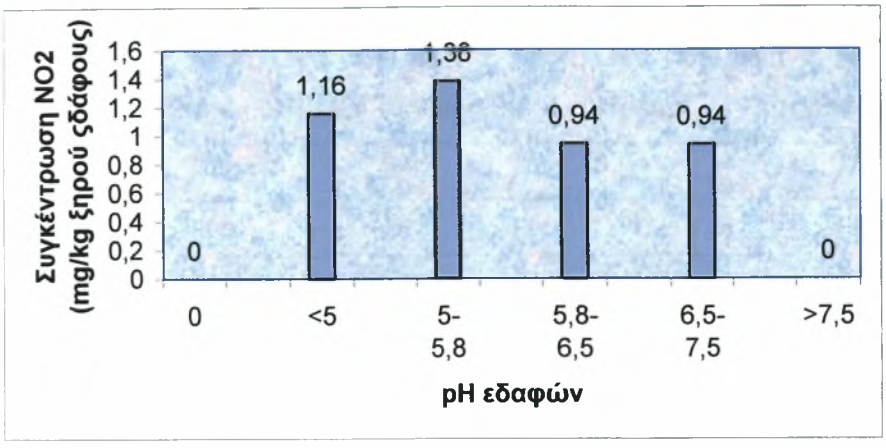
Από τη μελέτη των σχημάτων 3 και 4 προκύπτουν τα ραβδογράμματα των σχημάτων 5 και 6 με την κατηγοριοποίηση των συγκεντρώσεων (μέσες τιμές/κλάση) των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, σύμφωνα με την ταξινόμηση των εδαφών του πίνακα 2 (με βάση τις κλάσεις του pH).



Σχήμα 5. Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων NO^-_3 σε σχέση με τις διάφορες κλάσεις του pH.

Από την μελέτη του σχήματος 5 προκύπτει ότι τα νιτρικά ιόντα δεν σχετίζονται με τις τιμές του pH. Τα ουδέτερα εδάφη έχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε NO^-_3 (2,3 mg kg^{-1} ξ.ε) και ακολουθούν τα ισχυρώς όξινα (2,2 mg kg^{-1} ξ.ε). Τα πολύ ισχυρώς όξινα εδάφη (1,9 mg kg^{-1} ξ.ε) και τα μετρίως όξινα (1,5 mg kg^{-1} ξ.ε) έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις σε νιτρικά ιόντα.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7



Σχήμα 6. Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων NO^-_2 σε σχέση με τις διάφορες κλάσεις του pH.

Από τη μελέτη του σχήματος 6 προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις των νιτρωδών ιόντων δεν σχετίζονται επίσης με τις τιμές του pH. Τα ισχυρώς όξινα εδάφη έχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε NO^-_2 (1,38 mg kg^{-1} ξ.ε) και ακολουθούν τα πολύ ισχυρώς όξινα εδάφη (1,16 mg kg^{-1} ξ.ε). Τα μετρίως όξινα και τα ουδέτερα εδάφη έχουν χαμηλότερη μέση τιμή συγκέντρωσης νιτρωδών ιόντων (0,94 mg kg^{-1} ξ.ε).

Οι ποσότητες των νιτρικών ιόντων που μετρήθηκαν είναι δυνατόν να μετατραπούν σε ποσότητες νιτρικών ιόντων και αζώτου στο στρέμμα, καθώς και σε ποσότητες λιπασμάτων τύπου 21-0-0 προκειμένου να γίνει κατανοητό το μέγεθος των συγκεντρώσεων αζώτου με τη μορφή νιτρικών ιόντων. Αν λάβουμε υπόψη ότι η θειική αμμωνία περιέχει 21 kg N στα 100 kg θειικής αμμωνίας, είναι δυνατόν να γίνουν οι κατάλληλες μετατροπές της ποσότητας N σε μορφή λιπάσματος 21-0-0 (Πίνακας 9 του παραρτήματος).

Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται οι ποσότητες νιτρικών ιόντων, νιτρωδών ιόντων και αζώτου στο στρέμμα για τα εδαφικά δείγματα της Ελασσόνας της χρονιάς 2001. Ακόμη παρουσιάζονται οι ποσότητες λιπασμάτων τύπου 21-0-0. Η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 0,08 kg $στρ^{-1}$ μέχρι 1,74 kg $στρ^{-1}$. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα είναι 0,71 kg $στρ^{-1}$. Η τιμή των νιτρωδών ιόντων κυμάνθηκε από 0,01 μέχρι 1,47 kg $στρ^{-1}$ με μέση τιμή 0,42 kg $στρ^{-1}$. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 0,02 kg $στρ^{-1}$ μέχρι 0,39 kg $στρ^{-1}$. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι 0,16 kg $στρ^{-1}$. Η ποσότητα λιπάσματος τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 0,09 kg $στρ^{-1}$ μέχρι 1,87 kg $στρ^{-1}$. Η μέση τιμή της ποσότητας του λιπάσματος είναι 0,76 kg $στρ^{-1}$.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Πίνακας 4. Ποσότητες NO^-_3 εκφρασμένες σε N και λίπασμα 21-0-0 σε kg/στρέμμα.

	NO^-_3 Kg/στρέμμα	NO^-_2 Kg/στρέμμα	N Kg/στρέμμα	Λίπασμα 21-0-0 Kg/στρέμμα
Ελάχιστη τιμή	0,08	0,01	0,02	0,09
Μέγιστη τιμή	1,74	1,47	0,39	1,87
Μέση τιμή	0,71	0,42	0,16	0,76

Η φαινομενική πυκνότητα των εδαφών της Θεσσαλίας είναι περίπου 1,25g cm^{-3} εδάφους, οπότε το στρέμμα σε βάθος 30 cm έχει μάζα 375 τόνους ή 375000 kg εδάφους.

4.2 Αποτελέσματα Ελασσόνας για το 2002

Στον πίνακα 5 παρουσιάζεται η κατάταξη των δειγμάτων εδάφους της περιοχής Ελασσόνας του έτους **2002**, τα οποία μελετήθηκαν με βάση την τιμή pH αυτών (MAFF, 1988; Rowell, 1995).

Πίνακας 5. Κατάταξη εδαφών (Ελασσόνα 2002) σε αναλογία με την τιμή pH του εδάφους (n =75)

pH	Κατηγορίες εδαφών	% ποσοστό των δειγμάτων
<5	Πολύ ισχυρώς όξινα	20
5,1-5,8	Ισχυρώς όξινα	32
5,9-6,5	Μετρίως όξινα	21,33
6,6-7,5	Ουδέτερα	25,33
>7,5	Ελαφρώς αλκαλικά	1,33

Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της οργανικής ουσίας, καθώς επίσης και οι μέσοι όροι της οργανικής ουσίας και των συγκεντρώσεων των νιτρικών και των νιτρωδών ιόντων. Η τιμή του pH κυμαίνεται από 3,9 μέχρι 7,54. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα έχει μέγιστη τιμή 636 μS/cm και ελάχιστη 69,9 μS/cm. Η οργανική ουσία έχει μέγιστη τιμή 7,66%, ελάχιστη τιμή 0,06% και μέση τιμή 1,97%. Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων κυμάνθηκε από 1,65 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους μέχρι 402,95 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους με μέση τιμή 66,15 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους. Η συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων κυμάνθηκε από 0,05 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους μέχρι 20,44 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους. Η μέση τιμή των νιτρωδών ιόντων είναι 2,83 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους.

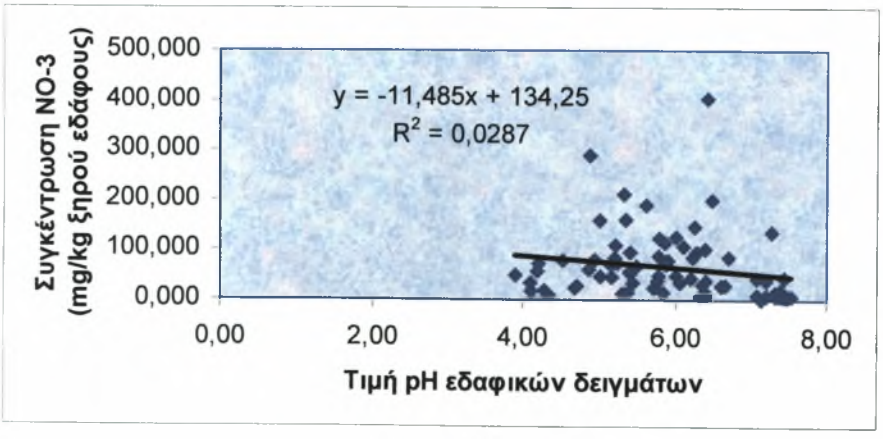
Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Πίνακας 6: Χημικές ιδιότητες και συγκεντρώσεις NO^-_3 και NO^-_2 σε εδάφη της Ελασσόνας του έτους 2002 (n=75)

	pH (1:2)	Ηλ. Αγωγιμότητα (μS/cm)	Οργανική Ουσία %	NO^-_3 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους	NO^-_2
Μέγιστη τιμή	7,54	636	7,66	402,95	20,44
Ελάχιστη τιμή	3,9	69,9	0,06	1,65	0,05
Μέση τιμή	---	---	1,97	66,15	2,83

Στις περιοχές όπου παρουσιάζονται υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών και νιτρωδών ιόντων είναι πολύ πιθανός ο κίνδυνος ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα, λόγω της έκπλυσης των ιόντων αυτών στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής. Αυτό το γεγονός μπορεί να έχει σοβαρές συνέπειες για το περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου. Οι μεγάλες συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων στα νερά αποτελούν την κύρια αιτία δημιουργίας του φαινομένου του ευτροφισμού, ο οποίος διαταράσσει σε μεγάλο βαθμό την οικολογική ισορροπία των υδάτινων οικοσυστημάτων. Η χρόνια έκθεση του οργανισμού του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων στη διατροφή του θεωρήθηκε ως πιθανό αίτιο του γάστρο-εντερικού καρκίνου. Ακόμη υπάρχει κίνδυνος μεθαιμογλουβιναιμίας, δηλαδή του συνδρόμου της κυάνωσης των βρεφών. Επίσης η χρόνια έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις νιτρωδών ιόντων στο διαιτολόγιο του θεωρείται ως πιθανή αιτία καρκίνου.

Από την μελέτη των σχημάτων 7 και 8 προκύπτουν οι συσχετίσεις των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων με τις τιμές του pH των εδαφικών δειγμάτων.

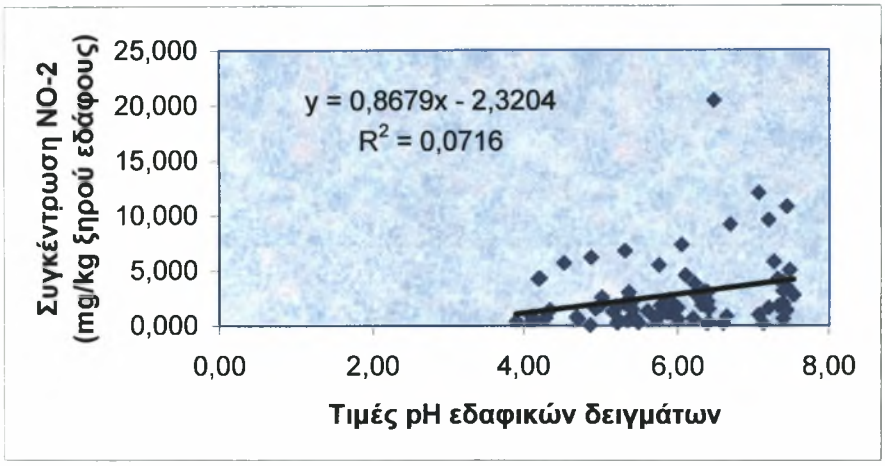


Σχήμα 7. Συσχέτιση συγκεντρώσεων NO^-_3 σε σχέση με το pH του εδάφους

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Από τη μελέτη του σχήματος 7 προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων παρουσιάζουν μια γραμμική μείωση με την αύξηση των τιμών του pH του εδάφους. Αυτή η γραμμική αύξηση εκφράζεται από μια πρωτοβάθμια εξίσωση και έχει R^2= 0,0287.

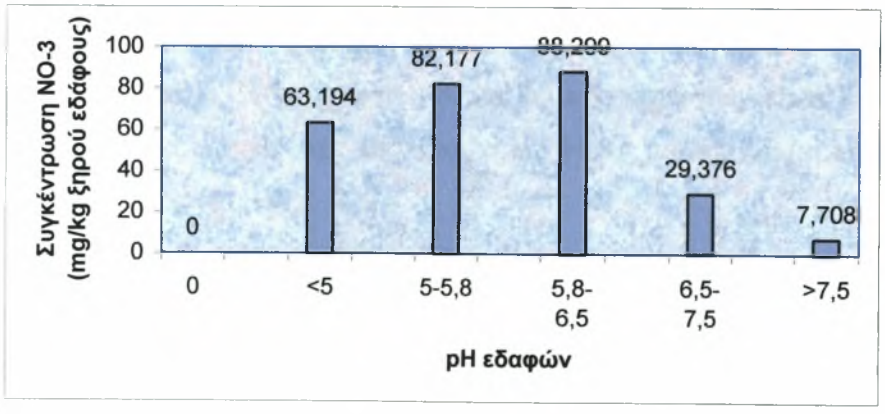
Η συσχέτιση των νιτρωδών ιόντων σε σχέση με το pH του εδάφους παρουσιάζεται στο σχήμα 8.



Σχήμα 8. Συσχέτιση συγκεντρώσεων NO^-_2 σε σχέση με το pH του εδάφους

Από τη μελέτη του σχήματος 8 προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις των νιτρωδών ιόντων παρουσιάζουν μια γραμμική αύξηση με την αύξηση των τιμών του pH του εδάφους. Αυτή η γραμμική αύξηση εκφράζεται από μια πρωτοβάθμια εξίσωση και έχει R^2=0,0716.

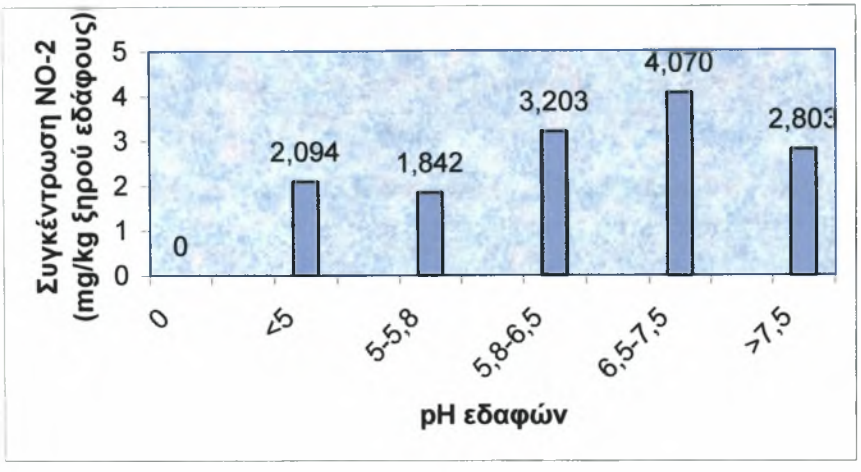
Από τη μελέτη των σχημάτων 7 και 8 προκύπτουν τα ραβδογράμματα των σχημάτων 9 και 10 με την κατηγοριοποίηση των συγκεντρώσεων των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, με βάση την ταξινόμηση των εδαφών του πίνακα 2 (κλάσεις του pH).



Σχήμα 9. Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων NO^-_3 σε σχέση με τις διάφορες κλάσεις του pH.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Από τη μελέτη του σχήματος 9 προκύπτει ότι τα μετρίως όξινα εδάφη έχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε νιτρικά ιόντα (88,3 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους) και ακολουθούν τα ισχυρώς όξινα εδάφη (82,2 mg kg^{-1} ξ.ε). Τα πολύ ισχυρώς όξινα (63,2 mg kg^{-1} ξ.ε), τα ουδέτερα (29,4 mg kg^{-1} ξ.ε) και τα ελαφρώς αλκαλικά (7,7mg kg^{-1} ξ.ε) έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις σε νιτρικά ιόντα.



Σχήμα 10. Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων NO^-_2 σε σχέση με τις διάφορες κλάσεις του pH.

Από τη μελέτη του σχήματος 10 προκύπτει ότι τα νιτρώδη ιόντα δεν σχετίζονται με τις τιμές του pH. Τα ουδέτερα εδάφη έχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε νιτρώδη ιόντα (4,07 mg kg^{-1} ξ.ε) και ακολουθούν τα μετρίως όξινα εδάφη (3,2 mg kg^{-1} ξ.ε). Μικρότερες συγκεντρώσεις σε νιτρώδη ιόντα έχουν τα ελαφρώς αλκαλικά εδάφη (2,8 mg kg^{-1} ξ.ε), τα πολύ ισχυρώς όξινα (2,1 mg kg^{-1} ξ.ε) και τέλος τα ισχυρώς όξινα εδάφη (1,8 mg kg^{-1} ξ.ε).

Οι ποσότητες των νιτρικών ιόντων που μετρήθηκαν είναι δυνατόν να μετατραπούν σε ποσότητες νιτρικών ιόντων και αζώτου στο στρέμμα καθώς και σε ποσότητες λιπάσματος τύπου 21-0-0, προκείμένου να γίνει κατανοητό το μέγεθος των συγκεντρώσεων αζώτου με τη μορφή νιτρικών ιόντων. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η θειική αμμωνία περιέχει 21 kg N στα 100 kg θειικής αμμωνίας, είναι δυνατόν να γίνουν οι κατάλληλες μετατροπές της ποσότητας N σε μορφή λιπάσματος 21-0-0 (πίνακας 11 του παραρτήματος).

Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται οι ποσότητες νιτρικών ιόντων, νιτρωδών ιόντων και αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα. Ακόμη παρουσιάζονται οι ποσότητες λιπάσματος τύπου 21-0-0. Η τιμή των νιτρικών ιόντων σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 0,62 kg $στρ^{-1}$ μέχρι 151,11 kg $στρ^{-1}$. Η μέση τιμή των νιτρικών σε

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

κιλά ανά στρέμμα είναι 24,8 kg στρ^{-1}. Η ποσότητα των νιτρωδών κυμάνθηκε από 0,02 έως 7,67 kg στρ^{-1} με μέση τιμή 1,06 kg στρ^{-1}. Η ποσότητα του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 0,14 kg στρ^{-1} μέχρι 34,1 kg στρ^{-1}. Η μέση τιμή του αζώτου σε κιλά ανά στρέμμα είναι 5,6 kg στρ^{-1}. Η ποσότητα του λιπάσματος τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 0,67 kg στρ^{-1} μέχρι 162,5 kg στρ^{-1} και η μέση τιμή της είναι 26,7 kg στρ^{-1}.

Πίνακας 7. Ποσότητες NO^-_3 εκφρασμένες σε N και λίπασμα 21-0-0 σε kg/στρέμμα.

	NO^-_3 Kg/στρέμμα	NO^-_2 Kg/στρέμμα	N Kg/στρέμμα	Λίπασμα 21-0-0 Kg/στρέμμα
Ελάχιστη τιμή	0,62	0,02	0,14	0,67
Μέγιστη τιμή	151,11	7,67	34,12	162,48
Μέση τιμή	24,81	1,06	5,6	26,67

Η φαινομενική πυκνότητα των εδαφών της Θεσσαλίας είναι περίπου 1,25g cm^{-1} εδάφους, οπότε το στρέμμα σε βάθος 30 cm έχει μάζα 375 τόνους ή 375000 kg εδάφους.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^{Ο}

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην περιοχή της Ελασσόνας εντοπίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων με μέση τιμή 1,89 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους για το έτος 2001 και 66,15 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους για το έτος 2002.

Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων ήταν 4,65 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους (2001) και 402,95 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους (2002). Οι δε μικρότερες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων ήταν 0,22 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους (2001) και 1,65 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους (2002).

Παρατηρούμε ότι οι τιμές των νιτρικών ιόντων που εντοπίστηκαν στα εδαφικά δείγματα του 2001 είναι κατά πολύ μικρότερες και λίγο έως καθόλου ανησυχητικές σε σχέση με τις μετρήσεις που έγιναν για τα δείγματα του 2002. Στα εδαφικά αυτά δείγματα (Ελασσόνα 2002) εντοπίστηκαν πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις που θα πρέπει να μας ανησυχήσουν. Μελετώντας τον πίνακα 10 του παραρτήματος που μας δίνει τα αποτελέσματα συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων για όλα τα εδαφικά δείγματα του 2002, καθώς επίσης και τον χάρτη με τις συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων, μπορούμε να εντοπίσουμε τις περιοχές με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Σε όλα τα εδαφικά δείγματα της χρονιάς 2001, μετρήθηκαν συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων χαμηλότερες από 5 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους. Φαίνεται λοιπόν ότι το 2001 δεν εντοπίστηκαν περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων στο σύνολο των εδαφικών δειγμάτων (n=20).

Αντίθετα, στα εδαφικά δείγματα της Ελασσόνας της χρονιάς 2002, μόλις το 1,3% αυτών παρουσιάζει συγκέντρωση μικρότερη από 5 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους. Ένα ποσοστό 54,7% των εδαφικών δειγμάτων έχουν υψηλές συγκεντρώσεις (έως 50 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους) ενώ το υπόλοιπο 44% των δειγμάτων έχουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις NO^{-}_{3} (>50 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους) με μέγιστη αυτή των 402,95 mg kg^{-1} ξηρού εδάφους, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Οι περιοχές με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων (Ελασσόνα 2002) βρίσκονται νοτιοανατολικά της Ελασσόνας (ή ανατολικά της Τσαριτσάνης). Μερικά από αυτά τα δείγματα είναι τα Ε02/02, Ε07/02, Ε20/02 κ.ά. Δείγματα με επικίνδυνες συγκεντρώσεις νιτρικών, συναντάμε γύρω από την περιοχή της Τσαριτσάνης και κυρίως στα νοτιοανατολικά της. Μερικά από αυτά είναι το Ε30/02, Ε26/02, Ε73/02 και πολλά ακόμη.

Τα σημεία δειγματοληψίας και η διαβάθμιση των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων απεικονίζονται σε χάρτη του παραρτήματος, όπου οι κωδικοί των δειγμάτων αντί για π.χ Ε01/02 (Ελασσόνα, εδαφικό δείγμα 1, έτος 2002) αναφέρονται ως Τ1 (τομή 1), αντί για Ε02/02 ως Τ2 και ούτω καθεξής.

Στον πίνακα 12 του παραρτήματος, φαίνονται μαζί τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων για το 2001 και το 2002.

Η τιμή των νιτρικών σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 0,08 kg $στρ^{-1}$ μέχρι 1,74 kg $στρ^{-1}$ για τα δείγματα του έτους 2001 και από 0,62 kg $στρ^{-1}$ μέχρι 151,11 kg $στρ^{-1}$ για τα εδαφικά δείγματα του 2002. Οι μέσες τιμές είναι 0,71 και 24,81 kg $στρ^{-1}$ αντίστοιχα. Η τιμή των νιτρωδών σε κιλά ανά στρέμμα κυμάνθηκε από 0,01 έως 1,47 kg $στρ^{-1}$ για το 2001 και από 0,02 έως 7,67 kg $στρ^{-1}$ για το 2002, με μέσες τιμές 0,42 και 1,06 kg $στρ^{-1}$ αντίστοιχα. Η ποσότητα του αζώτου κυμάνθηκε από 0,02 kg $στρ^{-1}$ μέχρι 0,4 kg $στρ^{-1}$ (2001) και από 0,14 kg $στρ^{-1}$ μέχρι 34,12 kg $στρ^{-1}$ (2002). Η μέση τιμή του αζώτου είναι 0,16 kg $στρ^{-1}$ και 5,6 kg $στρ^{-1}$ αντίστοιχα (για το 2001 και 2002). Τέλος, η ποσότητα αζώτου που αντιστοιχεί σε λίπασμα τύπου 21-0-0 κυμάνθηκε από 0,09 kg $στρ^{-1}$ μέχρι 1,87 kg $στρ^{-1}$ (2001) και από 0,67 kg $στρ^{-1}$ μέχρι 162,48 kg $στρ^{-1}$ (2002). Οι μέσες τιμές της ποσότητας του λιπάσματος ήταν για την χρονιά 2001 0,76 kg $στρ^{-1}$ ενώ για την χρονιά 2002 ήταν 26,67 kg $στρ^{-1}$.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Analogides, D. 1983**. Estimating Sugar Beet Response to Fertilizer Nitrogen on the Basic of Soil Nitrogen Indexes. Intern. Inst. For Sugar Beet Research. Brusels. pp. 423-443.
2. **Αναλογίδης, Δ. 1991.** Το NO^-_3-N ως Δείκτης Διαθεσιμότητας Εδαφικού Αζώτου όπως επηρεάζεται από τον Οργανικό Άνθρακα, Ολικό Άζωτο και τη σχέση C/N του Εδάφους. Πρακτικά, 2° Πανελλ. Εδαφολ. Συνέδριο. (Λάρισα 25-27 Νομβρ. 1987). Σελ. 131-144.
3. **Adams, F.**, 1965 Manganes., in Black et al eds. Ethods of Soil Analysis. Part 2. Agronomy 9: pp 1011-1018. Am. Soc. Of Agron. Inc. Madison. Wis.
4. **Bache, B.W.**, 1979. *The Encyclopaedia of Soil Science.* Eds. Fairbridge, R.W. and Finkl, C.W. Dowden, Hutchinson & Ross, Stoudsburg. pp 487-492.
5. **Barber, T.E., J.M. Walker, and E.H.Vasey, 1963.** Mechanisms of the movement of plant nutrients from the soil and fertilizer to the plant root. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* II. 204-204.
6. **Bockman O.C., 1994.** Best Agricultural Practice for the Protection of Air. *Proccedings No 360.* The Fertilizer Society, Peterborough, U.K.
7. **Bodek, I., W. Lyman, W. F. Reehl, and D. H. Rosenblatt, 1988.** Eds. *Environmental Inorganic Chemistry.* Pergamon Press. New York.
8. **Bouwman, A.F., 1996.** *Direct emission of nitrous oxide fron agricultural soils*. Nutrient Cycling in Agrosystems 46: 53-70.
9. **Bowen, H. J. M., 1979.** *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press. London.
10. **Bowen, H. J. M., 1966**. *Trace Elements in Biochemistry*. Academic Press. London.
11. **Brewer, R.F., 1966**. in H.D. Chapman (ed) *Diagnostic Criteria for Plants and Soils*, pp. 213-217. University of California. Riverside. USA.
12. **Cole, V., C. Cerri, K. Minami, A. Mosier and N. Rosenberg, 1996.** *Agricultural options for mitigation of greenhouse gas emissions*. pp 745-771 In R.T. Watson et al (eds): Climate Change. 1995. Impacts adaptations and mitigation of climate change: Scientific – technical analysis. Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

13. **Davis, R. D., 1983**. In *Heavy Metals in the Environment*. CEP Consultants. Edinburgh. pp 330-337.

14. **Department of the Environment, UK *Sewage Sludge Survey*. 1993.** Final Report. Consultants in Environmental Sciences Ltd. Gateshead.

15. **Ebens, R.J., and H.T Shacklette, 1982.** *Geochemistry of some rocks, mine spoils, stream sediments, soils, plants and waters in the western energy region of the conterminous United States.* U.S. Geol. Surv. Pap. 1237. U.S. Gov. Print Office, Washington, DC.

16. **ECETOC, 1988**. Nitrate and Drinking Water. *Techn. Report* No. 27. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Brussels.

17. **Friedland, A. J., A. H. Johnson, and T. G. Siccama, 1984**. *Water, Air and Soil Pollution.* 21: 161-170.

18. **Ibekwe, A. M., J. S. Angle, R. L. Chaney and P.Van Berkum, 1998.** Zinc and Cadmium Effects on Rhizobia and White Clover using Chelator-Buffered Nutrient Solution. *Soil Sci.Soc. Am. J.* 62: 204-211.

19. **Juergens-Gschwind S., 1989**. Ground water nitrates in other developed countries (Europe)- Relationships to land use patterns. pp 75-138 in: Follet., RF. (ed). Nitrogen Management and Ground Water Protection. Developments in Agricultural and Management – Forest Ecology 21. *Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo*.

20. **Κουκουλάκης, Π.Χ., 1995.** Βασικές αρχές της ορθολογικής λίπανσης των καλλιεργειών. *Γεωργία και Κτηνοτροφία*. Τεύχος 9. Δεκέμβριος, 1995. Σελ. 43-61. Αφιέρωμα: Λίπανση των καλλιεργειών.

21. **Minar, J., and Z. Lastuvka, 1969**.The dynamics of the accumulation of the nitrogen, phosphorus and potassium in maize and peas in the first growth phaces at constant mineral nutritions. *Biologia Plantarum*. II. 149-157.

22. **Μήτσιος, Ι.Κ., 1994.** *Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση λιπασμάτων στις καλλιέργειες.* Πανεπιστημιακή έκδοση, Βόλος.

23. **Μήτσιος, Ι.Κ. 1994**. *Εδαφολογική μελέτη και εδαφολογικός χάρτης του αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην Περιοχή του Βελεστίνου, Αθήνα 2000*. Εκδόσεις Zymel.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

24. **Μήτσιος, Ι.Κ., Π. Κουκούλακης, Χ. Πασχαλίδης, Ε. Γκατζογιάννη, Ι. Μπριασούλης, Αρ. Παπαδόπουλος, και Α. Γκέρτσης, 1996.** Ισοζύγιο αζώτου σε καλλιέργεια καλαμποκιού. *6ο Πανελλήνιο Εδαφολογικό Συνέδριο, Ναύπλιο*, 29/5-1/6 1996. Πρακτικά Τομ. Β, 552-563.

25. **Μήτσιος, Ι.Κ., 2003.** Γονιμότητα εδαφών. Πανεπιστημιακή έκδοση, Βόλος.

26. **Nair, P.K.R., and O.Talibudeen, 1973.** Dynamics of K and NO_3 concentrations in the root zone of winter wheat at Broadbalk using specific-ion electrodes. *Journal of Agriculture Science* (Camp). 81:327-337.

27. **Olson, R. V., 1965**. Iron., in Black, C. A. et al, eds. Methods of Soil Analysis. Part 2. Agronomy. 9: 966-967. *Am. Soc. of Agron.* Madison. Wis.

28. **Schlesinger, W.H., and A.E. Hartley, 1992**. A global budget for atmospheric NH_3. *Biogeochem.* 15: 191-211.

29. **Sillanpaa, M., 1982.** Micronutrients and the Nutrient Status of Soils: a Globar Study. FAO.

30. **Smith, K.A., I.P. McTaggar, and H. Tsuruta, 1997**. Emissions of N_2O and NO associated with nitrogen fertilization in intensive agriculture and the petential for mitigation. *Soil Use and Management*. No 4: (Supplement: Soils and the Greenhouse Effect). 13: 246-304.

31. **Soltanpour, P.N., S.R. Olsen, and R.J. Goos, 1982b**. Effect of nitrogen fertilization on dryland wheat on grain selenium concentration. *Soil Sci. Soc. Ame. J.* 46: 430-433.

32. **Theocharopoulos S.P., M. Karagianni-Christou, P. Gatzogianni, P. Papadopoulos, C. Paschalides, P.Dimitropoulos and G. Antonacopoulos, 1989.** An approach to measure nitrate leaching in Kopaids area in Greece. Preliminary results in: Management Systems to Reduce Impacts on Nitrates (ed. German G.C./*Elsevier Applied Sciences* and C.E.C. London and N.York.

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

Παράρτημα

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΠΙΝΑΚΑΣ 8

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΛΑΣΣΟΝΑΣ (2001)

Κωδικοί δειγμάτων	pH (1:2)	Ηλ. Αγωγιμότητα (μS/cm)	Οργανική ουσία %	Μηχανική σύσταση	NO^-_3 mg/kg ξηρού εδάφους	NO^-_2
E01/01	4,36	204	2,25	loam	0,87	2,06
E02/01	6,2	201	1,47	loam	0,47	1,63
E03/01	3,39	80,5	2,65	loam	1,65	0,75
E04/01	6,19	298	1,41	loam	3,25	0,75
E05/01	6,75	193,4	1,13	loam	2,61	1,34
E06/01	5,28	986	1,69	loam	1,02	2,70
E07/01	4,93	147,8	1,58	loam	3,20	0,67
E08/01	5,15	213	1,69	loam	3,67	0,36
E09/01	5,77	402	1,80	loam	3,42	0,75
E10/01	5,48	128	1,69	loam	0,22	3,92
E11/01	5,45	164,9	1,41	loam	1,09	0,95
E12/01	6,28	201	1,75	loam	1,56	0,25
E13/01	5,8	64,7	1,13	loam	0,69	0,83
E14/01	6	44,1	1,63	sandy clay loam	1,19	1,89
E15/01	5,96	132,6	0,85	sandy clay loam	2,13	0,93
E16/01	6,88	201	1,69	sandy clay loam	1,95	0,54
E17/01	6,41	37,8	1,52	sandy clay loam	1,52	0,66
E18/01	5,76	58,5	1,92	sandy clay loam	1,17	0,98
E19/01	6,48	157,7	1,13	sandy clay loam	1,46	0,62
E20/01	5,77	247	1,41	sandy clay loam	4,65	0,02
Μέγιστη	6,88	986	2,65	------	4,65	3,92
Ελάχιστη	3,39	37,8	0,85	------	0,22	0,02
Μέση τιμή	---	------	1,59	------	1,89	1,13

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΠΙΝΑΚΑΣ 9

ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ NO^-_3 ΚΑΙ Ν ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΤΗΣ ΕΛΑΣΣΟΝΑΣ (2001)

Κωδικοί δειγμάτων	NO^-_3 kg/στρέμμα	NO^-_2 kg/στρέμμα	N kg/στρέμμα	21-0-0 kg/στρέμμα
E01/01	0,62	0,28	0,14	0,66
E02/01	0,33	0,77	0,07	0,35
E03/01	1,20	0,25	0,27	1,29
E04/01	1,38	0,14	0,31	1,48
E05/01	0,38	1,01	0,09	0,41
E06/01	0,41	0,36	0,09	0,44
E07/01	0,08	1,47	0,02	0,09
E08/01	0,44	0,37	0,10	0,47
E09/01	1,28	0,28	0,29	1,38
E10/01	1,74	0,01	0,39	1,87
E11/01	0,26	0,31	0,06	0,28
E12/01	0,80	0,35	0,18	0,86
E13/01	0,45	0,71	0,10	0,48
E14/01	1,22	0,28	0,28	1,31
E15/01	0,18	0,61	0,04	0,19
E16/01	0,58	0,09	0,13	0,63
E17/01	0,57	0,25	0,13	0,61
E18/01	0,55	0,23	0,12	0,59
E19/01	0,98	0,50	0,22	1,05
E20/01	0,73	0,20	0,17	0,79
Μέγιστη τιμή	1,74	1,47	0,40	1,87
Ελάχιστη τιμή	0,08	0,01	0,02	0,09
Μέση τιμή	0,71	0,42	0,16	0,76

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΠΙΝΑΚΑΣ 10
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΛΑΣΣΟΝΑΣ (2002)

Κωδικοί δειγμάτων	pH (1:2)	Ηλ. Αγωγιμότητα (μS/cm)	Οργανική ουσία %	Μηχανική σύσταση	NO_3^- mg/kg ξηρού εδάφους	NO_2^-
E01/02	4,28	81,5	1,55	Sandy loam	18,57	0,70
E02/02	7,21	160,1	1,95	Sandy loam	8,86	1,65
E03/02	3,90	114,5	1,67	Sandy loam	50,00	0,40
E04/02	4,70	116,0	2,18	Sandy loam	28,03	0,60
E05/02	4,10	69,9	1,32	Sandy loam	33,78	0,80
E06/02	4,11	72,5	1,44	Sandy loam	17,72	0,40
E07/02	7,14	216,0	2,76	Loamy sand	1,65	0,20
E08/02	4,52	150,4	1,90	Loamy sand	79,33	5,71
E09/02	4,21	190,7	1,84	Sandy loam	72,87	4,30
E10/02	4,34	78,1	1,32	Sandy loam	10,01	1,45
E11/02	7,45	310,0	2,24	Sandy loam	44,24	10,81
E12/02	7,54	272,0	3,28	Sandy loam	7,71	2,80
E13/02	7,08	267,0	2,70	Sandy loam	10,01	1,00
E14/02	7,08	297,0	2,24	Sandy loam	42,99	12,06
E15/02	5,23	222,0	1,78	Sandy loam	74,37	0,50
E16/02	5,75	134,7	1,17	Sandy loam	38,57	5,52
E17/02	7,40	332,0	3,25	Sandy clay loam	8,18	2,06
E18/02	7,45	328,0	3,05	Sandy clay loam	44,18	3,51
E19/02	7,45	399,0	3,19	Sandy clay loam	6,76	1,40
E20/02	7,34	377,0	5,40	Sandy clay loam	7,36	1,80
E21/02	5,15	274,0	1,15	Sandy loam	70,22	1,30
E22/02	5,89	263,0	0,57	Sandy loam	78,73	2,35
E23/02	5,87	221,0	0,63	Sandy loam	71,32	1,15
E24/02	5,77	286,0	1,72	Sandy loam	87,84	1,85
E25/02	6,27	262,0	1,61	Sandy loam	95,20	2,85
E26/02	4,87	493,0	1,44	Sandy loam	288,44	6,21
E27/02	4,93	240,0	0,46	Sandy loam	80,08	1,55
E28/02	6,70	412,0	2,32	Sandy loam	84,82	9,22
E29/02	7,40	143,4	0,69	Sandy loam	15,87	3,15
E30/02	6,41	636,0	1,26	Loamy sand	402,95	0,35
E31/02	5,48	270,0	2,07	Sandy loam	67,87	0,30
E32/02	5,21	228,0	1,28	Sandy loam	109,77	0,25
E33/02	5,43	225,0	1,76	Sandy clay loam	34,60	0,75
E34/02	5,78	301,0	7,66	Sandy clay loam	122,90	1,00
E35/02	5,16	191,0	1,61	Sandy clay loam	45,70	1,35
E36/02	5,77	193,4	2,13	Sandy clay loam	47,75	1,05
E37/02	6,40	231,0	1,70	Sandy clay loam	38,26	3,06
E38/02	7,40	273,0	4,02	Sandy clay loam	9,04	0,65
E39/02	7,28	484,0	3,14	Sandy clay loam	135,74	5,82
E40/02	7,49	260,0	3,74	Sandy clay loam	6,96	5,06
E41/02	5,31	462,0	2,07	Sandy clay loam	211,06	6,81
E42/02	6,00	323,0	2,44	Sandy clay loam	126,50	1,65
E43/02	6,25	342,0	1,67	Sandy clay loam	145,80	2,75
E44/02	6,35	224,0	1,38	Sandy clay loam	30,28	3,15
E45/02	5,40	144,7	1,17	Sandy clay loam	52,96	2,21
E46/02	7,21	216,0	1,67	Sandy clay loam	39,44	9,61
E47/02	5,20	226,0	1,67	Sandy clay loam	83,63	1,80
E48/02	5,40	244,0	1,95	Sandy clay loam	94,94	2,20
E49/02	5,40	285,0	2,46	Sandy clay loam	57,47	1,50
E50/02	5,01	172,8	1,38	Sandy clay loam	47,00	2,60

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΠΙΝΑΚΑΣ 10 (συνέχεια)

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΛΑΣΣΟΝΑΣ (2002)

Κωδικοί δειγμάτων	pH (1:2)	Ηλ. Αγωγιμότητα (μS/cm)	Οργανική ουσία %	Μηχανική σύσταση	NO^-_3 mg/kg ξηρού εδάφους	NO^-_2
E51/02	5,70	91,8	1,32	Sandy clay loam	24,27	0,70
E52/02	7,40	269,0	2,52	Sandy clay loam	18,66	4,01
E53/02	6,32	145,4	1,86	Sandy clay loam	7,97	1,90
E54/02	6,22	305,0	2,26	Sandy clay loam	84,62	3,86
E55/02	5,36	171,5	2,79	Sandy clay loam	15,68	3,06
E56/02	5,30	226,0	1,92	Sandy clay loam	12,83	2,05
E57/02	6,40	221,0	1,92	Sandy clay loam	8,87	2,20
E58/02	6,00	144,8	1,78	Sandy clay loam	48,05	0,60
E59/02	4,68	127,5	2,59	Sandy loam	24,17	0,80
E60/02	5,83	72,0	0,17	Sandy loam	15,02	1,50
E61/02	6,39	240,0	1,28	Sandy loam	102,35	0,20
E62/02	5,34	359,0	2,30	Sandy loam	160,11	0,45
E63/02	6,65	156,3	0,69	Sandy loam	29,03	0,85
E64/02	5,00	345,0	1,55	Sandy loam	158,76	1,90
E65/02	4,86	161,4	1,26	Loamy sand	61,61	0,05
E66/02	6,60	106,0	0,06	Loamy sand	28,53	0,20
E67/02	6,41	96,5	1,38	Sandy loam	11,51	1,55
E68/02	6,10	356,0	1,04	Loamy sand	107,16	4,61
E69/02	5,60	405,0	2,47	Loamy sand	189,59	1,35
E70/02	5,85	139,5	1,90	Sandy clay loam	114,56	1,80
E71/02	6,20	206,0	2,50	Sandy loam	42,64	0,70
E72/02	7,33	88,1	1,90	Sandy loam	15,82	4,25
E73/02	6,48	417,0	2,15	Sandy loam	200,15	20,44
E74/02	6,05	150,0	1,72	Sandy loam	34,03	7,36
E75/02	4,19	84,0	1,72	Sandy loam	56,91	4,25
Μέγιστη	7,54	636,0	7,66	------	402,95	20,44
Ελάχιστη	3,90	69,9	0,06	------	1,65	0,05
Μέση τιμή	----	-----	1,97	------	66,15	2,83

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΠΙΝΑΚΑΣ 11

ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ NO^-_3 ΚΑΙ Ν ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΤΗΣ ΕΛΑΣΣΟΝΑΣ (2002)

Κωδικοί δειγμάτων	NO^-_3 kg/στρέμμα	NO^-_2 kg/στρέμμα	N kg/στρέμμα	21-0-0 kg/στρέμμα
E01/02	6,96	0,26	1,57	7,49
E02/02	3,32	0,62	0,75	3,57
E03/02	18,75	0,15	4,23	20,16
E04/02	10,51	0,23	2,37	11,30
E05/02	12,67	0,30	2,86	13,62
E06/02	6,64	0,15	1,50	7,14
E07/02	0,62	0,08	0,14	0,67
E08/02	29,75	2,14	6,72	31,99
E09/02	27,33	1,61	6,17	29,38
E10/02	3,75	0,54	0,85	4,04
E11/02	16,59	4,05	3,75	17,84
E12/02	2,89	1,05	0,65	3,11
E13/02	3,75	0,38	0,85	4,04
E14/02	16,12	4,52	3,64	17,34
E15/02	27,89	0,19	6,30	29,99
E16/02	14,46	2,07	3,27	15,55
E17/02	3,07	0,77	0,69	3,30
E18/02	16,57	1,32	3,74	17,82
E19/02	2,54	0,53	0,57	2,73
E20/02	2,76	0,68	0,62	2,97
E21/02	26,33	0,49	5,95	28,31
E22/02	29,52	0,88	6,67	31,75
E23/02	26,75	0,43	6,04	28,76
E24/02	32,94	0,69	7,44	35,42
E25/02	35,70	1,07	8,06	38,39
E26/02	108,16	2,33	24,42	116,31
E27/02	30,03	0,58	6,78	32,29
E28/02	31,81	3,46	7,18	34,20
E29/02	5,95	1,18	1,34	6,40
E30/02	151,11	0,13	34,12	162,48
E31/02	25,45	0,11	5,75	27,37
E32/02	41,16	0,09	9,30	44,26
E33/02	12,98	0,28	2,93	13,95
E34/02	46,09	0,38	10,41	49,55
E35/02	17,14	0,51	3,87	18,43
E36/02	17,91	0,39	4,04	19,25
E37/02	14,35	1,15	3,24	15,43
E38/02	3,39	0,24	0,77	3,64
E39/02	50,90	2,18	11,49	54,74
E40/02	2,61	1,90	0,59	2,81
E41/02	79,15	2,55	17,87	85,11
E42/02	47,44	0,62	10,71	51,01
E43/02	54,67	1,03	12,35	58,79
E44/02	11,36	1,18	2,56	12,21
E45/02	19,86	0,83	4,48	21,35
E46/02	14,79	3,60	3,34	15,90
E47/02	31,36	0,68	7,08	33,72
E48/02	35,60	0,83	8,04	38,28
E49/02	21,55	0,56	4,87	23,17
E50/02	17,62	0,98	3,98	18,95

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΠΙΝΑΚΑΣ 11 (συνέχεια)

ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ NO^-_3 ΚΑΙ Ν ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΤΗΣ ΕΛΑΣΣΟΝΑΣ (2002)

Κωδικοί δειγμάτων	NO^-_3 kg/στρέμμα	NO^-_2 kg/στρέμμα	N kg/στρέμμα	21-0-0 kg/στρέμμα
E51/02	9,10	0,26	2,06	9,79
E52/02	7,00	1,50	1,58	7,52
E53/02	2,99	0,71	0,67	3,21
E54/02	31,73	1,45	7,17	34,12
E55/02	5,88	1,15	1,33	6,32
E56/02	4,81	0,77	1,09	5,17
E57/02	3,33	0,83	0,75	3,58
E58/02	18,02	0,23	4,07	19,37
E59/02	9,07	0,30	2,05	9,75
E60/02	5,63	0,56	1,27	6,05
E61/02	38,38	0,08	8,67	41,27
E62/02	60,04	0,17	13,56	64,56
E63/02	10,89	0,32	2,46	11,71
E64/02	59,53	0,71	13,44	64,02
E65/02	23,10	0,02	5,22	24,84
E66/02	10,70	0,08	2,42	11,50
E67/02	4,32	0,58	0,97	4,64
E68/02	40,19	1,73	9,07	43,21
E69/02	71,10	0,51	16,05	76,45
E70/02	42,96	0,68	9,70	46,20
E71/02	15,99	0,26	3,61	17,19
E72/02	5,93	1,60	1,34	6,38
E73/02	75,06	7,67	16,95	80,71
E74/02	12,76	2,76	2,88	13,72
E75/02	21,34	1,60	4,82	22,95
Μέγιστη τιμή	151,11	7,67	34,12	162,48
Ελάχιστη τιμή	0,62	0,02	0,14	0,67
Μέση τιμή	24,81	1,06	5,60	26,67

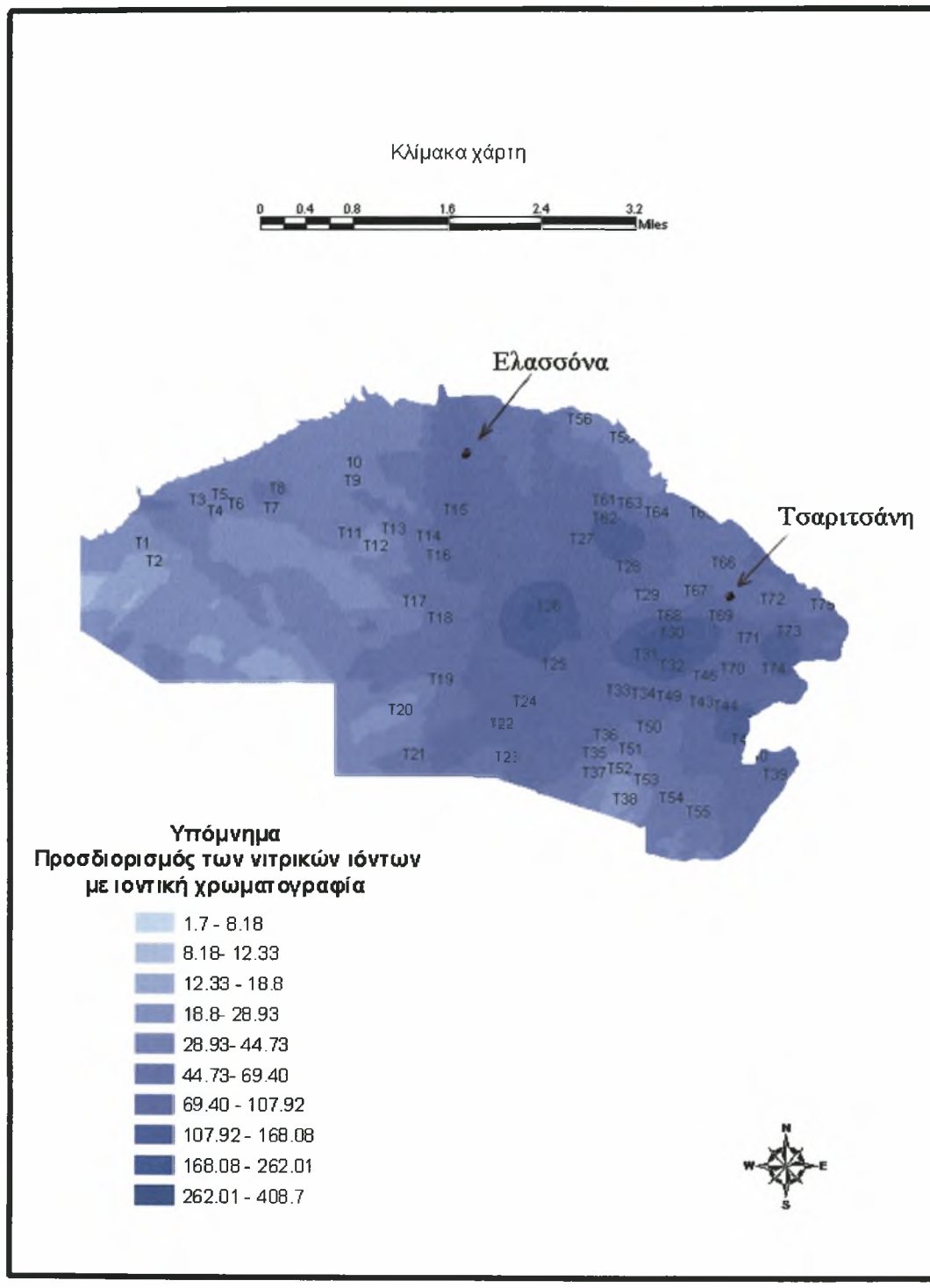
Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΠΙΝΑΚΑΣ 12
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΑ ΕΤΗ 2002 & 2001

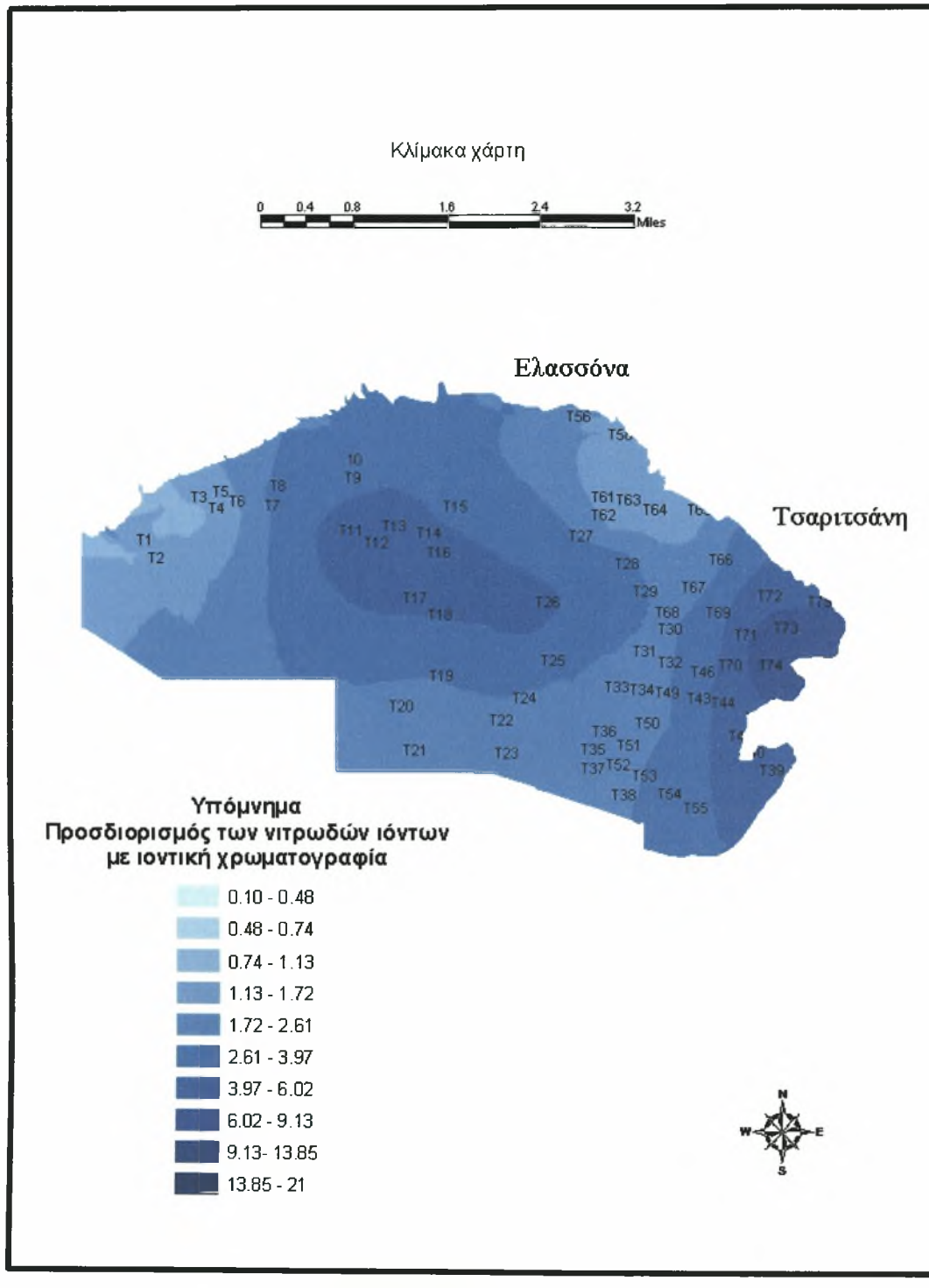
Κωδικοί δειγμάτων	NO^-_3 mg/kg ξ.ε	Κωδικοί δειγμάτων	NO^-_3 mg/kg ξ.ε	Κωδικοί δειγμάτων	NO^-_3 mg/kg ξ.ε
E01/02	18,57	E26/02	288,44	E51/02	24,27
E02/02	8,86	E27/02	80,08	E52/02	18,66
E03/02	50,00	E28/02	84,82	E53/02	7,97
E04/02	28,03	E29/02	15,87	E54/02	84,62
E05/02	33,78	E30/02	402,95	E55/02	15,68
E06/02	17,72	E31/02	67,87	E56/02	12,83
E07/02	1,65	E32/02	109,77	E57/02	8,87
E08/02	79,33	E33/02	34,60	E58/02	48,05
E09/02	72,87	E34/02	122,90	E59/02	24,17
E10/02	10,01	E35/02	45,70	E60/02	15,02
E11/02	44,24	E36/02	47,75	E61/02	102,35
E12/02	7,71	E37/02	38,26	E62/02	160,11
E13/02	10,01	E38/02	9,04	E63/02	29,03
E14/02	42,99	E39/02	135,74	E64/02	158,76
E15/02	74,37	E40/02	6,96	E65/02	61,61
E16/02	38,57	E41/02	211,06	E66/02	28,53
E17/02	8,18	E42/02	126,50	E67/02	11,51
E18/02	44,18	E43/02	145,80	E68/02	107,16
E19/02	6,76	E44/02	30,28	E69/02	189,59
E20/02	7,36	E45/02	52,96	E70/02	114,56
E21/02	70,22	E46/02	39,44	E71/02	42,64
E22/02	78,73	E47/02	83,63	E72/02	15,82
E23/02	71,32	E48/02	94,94	E73/02	200,15
E24/02	87,84	E49/02	57,47	E74/02	34,03
E25/02	95,20	E50/02	47,00	E75/02	56,91
				Μέγιστη	402,95
				Ελάχιστη	1,65
				Μέση τιμή	66,15

Κωδικοί δειγμάτων	NO^-_3 mg/kg ξ.ε
E01/01	0,87
E02/01	0,47
E03/01	1,65
E04/01	3,25
E05/01	2,61
E06/01	1,02
E07/01	3,20
E08/01	3,67
E09/01	3,42
E10/01	0,22
E11/01	1,09
E12/01	1,56
E13/01	0,69
E14/01	1,19
E15/01	2,13
E16/01	1,95
E17/01	1,52
E18/01	1,17
E19/01	1,46
E20/01	4,65
Μέγιστη	4,65
Ελάχιστη	0,22
Μέση τιμή	1,89

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7



Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7



Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
004000072192

Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly
08/12/2017 02:02:11 EET - 137.108.70.7