ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΕΥΡΩΤΑ: ΧΩΡΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ

Καραμπουρνιώτης Κωνσταντίνος

Εξεταστική επιτροπή:

Νικολαΐδης Νικόλαος (επιβλέπων καθηγητής)

Μωραΐτης Δανιήλ

Τζωράκη Ουρανία

Χανιά, 2008

Πρόλογος

Η επιλογή του εργαστηρίου 'Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών' για την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας δεν ήταν μία τυχαία απόφαση. Η συμμετοχή στις δραστηριότητες της ομάδας του Καθηγητή κ.Νικόλαου Νικολαΐδη ξεκίνησε με την επιλόγη του μαθήματος 'Μοντέλα ποιότητας επιφανειακών υδάτων' και συνεχιστήκε με την πρακτική μου άσκηση το καλοκαίρι του 2007 στο ίδιο εργαστήριο. Η άριστη συνεργασία, το πολύ ενδιαφέρον αντικείμενο έρευνας, το ευχάριστο κλίμα και οι γνώσεις που είχα την δυνατότητα να πάρω ήταν οι λόγοι που με οδήγησαν να επιλέξω το συγκεκρίμενο εργαστήριο για να εκπονήσω την διπλωματική μου εργασία.

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Νικολαϊδη για την ανάθεση αυτής της εργασίας, για τις μοναδικές εκπαιδευτικές εκδρομές και για την μετάδοση γνώσεων πάνω στο αντικείμενο έρευνας και πέρα από αυτό.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δανιήλ Μωραΐτη για την συνεχή και ουσιαστική συνεργασία καθόλη την διάρκεια των εργαστηριακών μετρήσεων και συγγραφής αυτής της εργασίας και για όλα τα Σαββατοκύριακα που με ανέχθηκε και με συμβούλεψε. Επίσης ευχαριστώ την Ράνια Τζωράκη που δέχθηκε να είναι στην εξεταστική επιτροπή μου αλλά και για την ευχάριστη συνεργασία. Επιπλέον, ευχαριστώ την Φωτεινή Σταμάτη, Barbara Casentini και Άννα Ανδρουλάκη για όλες τις απορίες που μου ελύσαν όποτε αυτές προκύψαν. Από τις ευχαριστίες μου δεν θα έλειπαν οι συμφοιτητές και πολύ καλοί φίλοι, Ευάγγελος Κουτρουμπίνας και Νικόλαος Χαλκιάς για τις αξέχαστες στιγμές που περάσαμε αυτό το διάστημα.

Τελειώνοντας, ευχαριστώ την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την υποστήριξη όλα αυτά τα χρόνια και αφιερώνω όλες τις ώρες εργασίας μου στην γιαγιά μου Αγγελική εκεί που βρίσκεται.

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσης εργασίας είναι η εξέταση των αντιδράσεων φωσφόρου και αζώτου στην λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα. Η επιλογή του θέματος έγινε με βάση την Οδηγία Πλαίσιο 2000/60 σύμφωνα με την οποία, πρέπει να προστατευθούν τα υπόγεια και επιφανειακά εδάφη από αστικούς και βιομηχανικούς ρύπους, να πραγματοποιηθεί πρόληψη περαιτέρω υπόβαθμισης των υδάτων και να εφαρμοστούν βιώσιμα διαχειριστικά σχέδια αποκατάστασης ρυπασμένων περιοχών. Κεντρικό σημείο της εργασίας είναι η τεχνική της ελεγχόμενης φυσικής αποκατάστασης, μία μεθόδος φιλική προς το περιβάλλον, της οποίας οι μηχανισμοί ερευνήθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν πειραματικά.

Σκοπός της εργασίας είναι η ανάλυση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών 7 ιζημάτων από την παρόχθια ζώνη του ποταμού Ευρώτα, η μελέτη των αντιδράσεων φωσφόρου και αζώτου μεταξύ ιζήματος και νερού, η εργαστηριακή απόδειξη ύπαρξης διεργασιών φυσικής αποκατάστασης και η ποσοτικοποίηση των διεργασιών αυτών.

Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν η μελέτη προσρόφησης συγκεκριμένης πόσοτητας φωσφόρου (1 mg/L) στα 7 ιζήματα που συλλέχθηκαν για την ποσοτικοποίηση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων σε αυτόν τον ρύπο και η μελέτη των αντιδράσεων του αζώτου σε ρυπασμένο με 5mg/L νιτρικά δείγμα και η σύγκριση του με μη ρυπασμένο χώμα. Επίσης μελετήθηκε η ικανότητα ανοργανοποίησης των δειγμάτων και το δυναμικό οξειδοαναγωγής με σκοπό την λήψη συμπερασμάτων όσον αφορά την ικανότητα των ιζημάτων να αποκαταστήσουν τις περιοχές από αζωτούχα ρυπαντικά φορτία.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν ήταν η απόδειξη ύπαρξης μηχανισμών φυσικής αποκατάστασης όπως η προσρόφηση και η απονιτροποίηση γεγονός που αναδικνύει την μέθοδο της ελεγχόμενης φυσικής αποκατάστασης ως αποτελεσματική.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ 6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ 10

2.1 Ελεγχόμενη φυσική αποκατάσταση – Ενδείξεις φυσικής αποκατάστασης στην εξεταζόμενη περιοχή 10

2.2. Μεθοδολογία εφαρμογής της ελεγχόμενης φυσικής αποκατάστασης στη λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα 14

2.3 Κύκλος του αζώτου 16

2.4. Ο κύκλος του φωσφόρου 25

2.5. Εδαφικοί ορίζοντες 31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ- ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ 34

3.1. Δειγματοληψία 34

3.2. Περιγραφή περιοχής μελέτης 37

3.2.1. Γεωγραφική θέση 37

3.2.2. Γεωμορφολογικά στοιχεία 37

3.2.3. Εδαφολογικά στοιχεία 39

3.2.4. Χρήσεις γης 41

3.2.5. Γεωλογικά στοιχεία 42

3.2.6. Υδρογεωλογικά στοιχεία 43

3.3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ 44

3.3.1. Προετοιμασία δειγμάτων 44

3.3.2. Προσδιορισμός φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του εδάφους. 44

3.3.2.1. Κοκκομετρία 44

3.3.2.2. Μέτρηση pH 45

3.3.2.3. Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) 46

3.3.2.4. Μέτρηση οργανικού άνθρακα (OM) 47

3.3.2.5. Χώνευση στερεών και μέτρηση TKN σε στερεά δείγματα 49

3.3.3. Πείραμα προσρόφησης 50

3.3.3.1. Προετοιμασία δείγμάτων- πειραματική διαδικασία 51

3.3.4. Πείραμα εκχύλισης 52

3.3.4.1. Προετοιμασία δείγματος 53

3.4.4.2. Διαδικασία χώνευσης υγρών δειγμάτων και μέτρηση TKN από πείραμα εκχύλισης νιτρικών 53

3.4.4.3. Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου και ORP (δυνατότητα οξειδοαναγωγής) 54

3.3.5. Ικανότητα ανοργανοποίησης και ανάλυση UV για τη μελέτη της ποιότητας της οργανικής ύλης του ιζήματος 56

Μέτρηση Περιεκτικότητας Ιζήματος σε Ανόργανο Άζωτο 56

Βραχυπρόθεσμη Δυνητική Ικανότητα Ανοργανοποίησης 56

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 58

4.1. Αποτελέσματα pH – ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) – οργανικής ύλης (OM)- ολικό Kjeldahl άζωτο (TKN) εδαφών 58

4.2 Αποτελέσματα κοκκομετρίας 60

4.3. Πείραμα προσρόφησης φωσφόρου (PO_4^{3-}P) 61

4.4. Πείραμα Εκχύλισης Νιτρικών (NO_3^--N) 63

4.4.1. Καμπύλες αμμωνίας 63

4.4.2. Καμπύλες Νιτρικών 64

4.4.3. Καμπύλες ολικού Kjedlahl 65

4.4.4. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πειράματος εκχύλισης 65

4.5. Δυναμικό οξειδοαναγωγής 67

4.6. Ικανότητα ανοργανοποίησης ιζημάτων 68

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ 70

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 72

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι - Όργανα μέτρησης 75

Παράρτημα 2 – Πίνακες αποτελεσμάτων 78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση του εδάφους που προκαλείται από την εναπόθεση ανθρωπογενών χημικών ή άλλων παραγόντων οδηγεί σε αλλοίωση του φυσικού περιβάλλοντος του εδάφους και κατ'επέκταση υποβάθμιση της οικολογικής κατάστασης της ευρύτερης περιοχής. Η εμφάνιση αυτού του φαινομένου είναι συσχετισμένη με το βαθμό της εκβιομηχάνισης, την ανάπτυξη και την ένταση της χρήσης χημικών στην περιοχή που εφαρμόζονται. Εδαφική ρύπανση συνήθως προκύπτει από τη θραύση υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης, εφαρμογή φυτοφαρμάκων, διήθηση των μολυσμένων επιφανειακών υδάτων στα υπόγεια στρώματα, απόρριψη πετρελαιοειδών και καυσίμων, απόπλυση των αποβλήτων από χώρους υγειονομικής ταφής ή άμεση απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων στο έδαφος. Οι πιο κοινές χημικές ουσίες που εμπλέκονται στην ρύπανση των εδαφών είναι λιπάσματα, υδρογονάνθρακες πετρελαίου, διαλύτες, παρασιτοκτόνα και βαρέα μέταλλα.

Η ανησυχία γύρω από το θέμα της ρύπανσης του εδάφους οφείλεται κυρίως σε κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, τόσο μέσω της άμεσης επαφής όσο και μέσω της έμμεσης από τη ρύπανση των υδάτινων πόρων [1]. Η χαρτογράφηση των ρυπασμένων περιοχών και η εκκαθάριση τους είναι ιδιαίτερα χρονοβόρες και δαπανηρές εργασίες, που απαιτούν εκτεταμένες γνώσεις γεωλογίας, υδρολογίας, χημείας και μαθηματικών δεξιοτήτων μοντελοποίησης.

Καθόλου απροσδόκητα, οι ρυπαντές του εδάφους μπορεί να έχουν επιβλαβείς συνέπειες για τα οικοσυστήματα [2]. Λαμβάνουν χώρα ριζικές αλλαγές στη χημεία του εδάφους οι οποίες μπορεί να προκύψουν από την παρουσία πολλών επικίνδυνων χημικών ουσιών, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις του ρυπαντή. Αυτές οι αλλαγές μπορεί να εκδηλωθούν με την μορφή αλλοίωσης του μεταβολισμού των ενδημικών μικροοργανισμών και αρθροπόδων που διαμένουν σε ένα δεδομένο εδαφικό περιβάλλον. Το αποτέλεσμα μπορεί να είναι ουσιαστική εξάλειψη ορισμένων ειδών από την τροφική αλυσίδα, η οποία με τη σειρά της έχει σημαντικές συνέπειες για τους καταναλωτές και τους ανώτερους οργανιμούς. Ακόμη και αν η χημική επίδραση στις κατώτερες μορφές ζωής είναι μικρή, τα

χαμηλότερα επίπεδα της πυραμίδας της τροφικής αλυσίδας δύναται να καταναλώσουν ποικίλες χημικές ουσίες, οι οποίες συνήθως συσσωρεύονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις για κάθε επίπεδο της τροφικής αλυσίδας. Πολλά από αυτά τα αποτελέσματα είναι πλέον γνωστά

Η Ευρωπαϊκή Ένωση συμμεριζόμενη την κατάσταση των υδάτων και γενικότερα των περιοχών με ακμάζουσα βιομηχανία και ανάπτυξη, εξέδωσε την οδηγία Πλαίσιο 2000/60/ΕΚ (WFD) σύμφωνα με την οποία θεσπίζεται ένα πλαίσιο δράσης για την βελτίωση της ποιότητας των υδάτων, τόσο των επιφανειακών και των υπογείων, όσο και των υδάτων της παράκτιας ζώνης. Ο στόχος αυτής της οδηγίας είναι:

- Η βιωσιμότητα στη διαχείριση και χρήση των υδάτων
- Η πρόληψη της περαιτέρω υποβάθμισης
- Η αναστροφή κάθε σημαντικής ανοδικής τάσης συγκέντρωσης οποιουδήποτε ρύπου στα υπόγεια ύδατα
- Η επίτευξη καλής χημικής και οικολογικής κατάστασης όλων των υδάτων
- Η εμπλοκή του ευρύτερου κοινού στην προστασία του περιβάλλοντος

Βάσει αυτής της οδηγίας απαιτείται η ανάπτυξη διαχειριστικών σχεδίων των υδάτων σε επίπεδο λεκάνης απορροή και παράκτιας ζώνης, καθώς και δράσεις αποκατάστασης για την βελτίωση της ποιότητας του νερού. Συνεπώς, πρέπει να ενσωματωθεί ο σχεδιασμός φιλικών τεχνολογιών αποκατάστασης του περιβάλλοντος με τα σχέδια διαχείρισης των υδάτων στην μελετούμενη υδρολογική λεκάνη. (Νικολαίδης Ν. κ.α., 2006)

Στις φιλικές τεχνολογίες αποκατάστασης των υπόγειων υδάτων και των εδαφών περιλαμβάνονται η φυσική αποκατάσταση, η φυτοεξυγίανση όπως επίσης και η χρήση μικροβίων στην πηγή ρύπανσης που διασπούν τους ρυπαντές [3]. Η απλή εκσκαφή είναι μία ακόμα μέθοδος, όπως επίσης και οι πιο κοστοβόρες μέθοδοι διοχέτευσης αέρα στην ρυπασμένου υπεδάφια περιοχή (soil vapor extraction ή air stripping).

Όπως προαναναφέρθηκε, μία από τις φιλικές τεχνικές αποκατάστασης υδάτικών πόρων και εδαφών είναι η ελεγχόμενη φυσική αποκατάσταση Ε.Φ.Α (monitored natural attenuation, MNA), η οποία αναφέρεται στη σχέση των διεργασιών φυσικής αποκατάστασης (σε ένα πλαίσιο μιας προσεκτικά ελεγχόμενης και επιτηρημένης προσέγγισης καθαρισμού περιοχών), με σκοπό την επίτευξη αποκατάστασης ενός συγκεκριμένου χώρου σε καθορισμένο χρονικό πλαίσιο το οποίο είναι λογικό, σε σύγκριση με αυτό που προσφέρεται από άλλες πιο δραστικές μεθόδους. Ο όρος ελεγχόμενη φυσική αποκατάσταση αλλά και η αναγνωρίση της μεθόδου ως τεχνική αποκαταστασης εδαφών από ρυπαντές οφείλεται στην Enviromental Protection Agency (EPA) των Η.Π.Α και είναι η μέθοδος που θα εφαρμοστεί στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας της οποίας στόχος είναι εξυγίανση της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα.

Συγκεκριμένα, στην παρούσα διπλωματική εργασία θα μελετηθούν μέθοδοι αποκατάστασης εδαφών, βάσει του δευτέρου σταδίου της μελέτης της Ε.Φ.Α που περιλαμβάνει την δημιουργία δικτύου δειγματοληψίας εδάφους και ιζημάτων και ανάλυση φυσικών και χημικών παραμέτρων, από δείγματα που έχουν συλλεχθεί από όλη την λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα. Στα εργαστηριακά πειράματα που θα πραγματοποιηθούν θα εξεταστούν οι αντιδράσεις φωσφόρου και αζώτου που λαμβάνουν χώρα στα εδάφη της περιοχής και η αλληλεπίδραση αυτών με το νερό του ποταμού Ευρώτα.

Οι κύριες πιέσεις στην λεκάνη απορροής του ποταμού προέρχονται από θρεπτικά που περιέχονται σε γεωργικά λιπάσματα και αστικά απόβλητα, υγρά απόβλητα ελαιουργείων, οργανικές ενώσεις που βρίσκονται στα φυτοπροστατευτικά προϊόντα και φαινόλες [18]. Στην παρούσα μελέτη διερευνηθούν μηχανισμοί της Ε.Φ.Α σε θρεπτικά συστατικά και συγκεκριμένα στο άζωτο και στον φώσφορο. Οι διεργασίες που εξετάζονται και ποσοτικοποιούνται είναι αυτές της προσρόφησης, εκχύλισης και ανοργανοποίησης στο γενικό πλαίσιο της αλληλεπίδρασης του εδάφους με το νερό. Συγκεκριμένα, η εφαρμογή της Ε.Φ.Α θα γίνει με την πειραματική μελέτη της ικανότητας προσρόφησης του φωσφόρου από συγκεκριμένα εδάφη/ιζήματα της λεκάνης απορροής του Ευρώτα σε συνθήκες διαλείποντος έργου και σταθέρης θερμοκρασίας και κινητικά πειράματα εκχύλισης νιτρικών, αμμωνίας και οργανικού αζώτου. Ουσιαστικά δηλαδή θα μελετηθούν οι

διαδικασίες φυσικής αποκατάστασης μέσω των αλληλεπιδράσεων εδάφους και υδάτων.

Η εργασία αυτή πραγματοποιείται στο πλαίσιο του προγράμματος της Ευρωπαϊκής Ένωσης LIFE – ENVIRONMENT – LIFE05NV/GR/000245 EE "Environmental Friendly Technologies for Rural Development" (EnviFriendly) και όλες οι μετρήσεις και αναλύσεις θα γίνουν στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, τομέας Περιβαλλοντικής Υδραυλικής και Γεωπεριβαλλοντικής Μηχανικής, του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείου Κρήτης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Ελεγχόμενη φυσική αποκατάσταση – Ενδείξεις φυσικής αποκατάστασης στην εξεταζόμενη περιοχή

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες και η ακμάζουσα βιομηχανική ανάπτυξη έχουν οδηγήσει σε μία παγκόσμια υποβάθμιση της ποιότητας των εδαφών και των υπογείων υδάτων. Οι Ηνωμένες Πολιτείες, παρά το γεγονός ότι παρουσιάζουν μία από τις πιο εκτεταμένες μορφές ρύπανσης εδάφους, κατέχουν ηγετική θέση στον καθορισμό και την εφαρμογή προτύπων μεθόδων για την αποκατάσταση και εξυγίανση των ρυπασμένων εδαφών.[4] Μία από αυτές τις τεχνικές που χρησιμοποιείται ευρέως στις ΗΠΑ και αναγνωρίζεται διεθνώς είναι η μέθοδος της Ελεγχόμενης Φυσικής Αποκατάστασης (Ε.Φ.Α) (Monitored Natural Attenuation - MNA) [9],[19].

Η ελεγχόμενη φυσική αποκατάσταση (Ε.Φ.Α), είναι η επίδραση των φυσικών διαδικασιών (δηλαδή αυτών που δεν απαιτούν ανθρώπινη επέμβαση) , σε ένα πλαίσιο μιας προσεκτικά ελεγχόμενης και επιτηρημένης προσέγγισης καθαρισμού περιοχών που έχει σκοπό να μειώσει την μάζα, τοξικότητα, κινητικότητα, όγκο ή συγκέντρωση των μολυσματικών παραγόντων στο χώμα ή τα υπόγεια νερά. Οι φυσικές διαδικασίες αποκατάστασης που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την επανορθωτική προσέγγιση περιλαμβάνουν ποικίλες φυσικές, χημικές και βιολογικές διαδικασίες που υπό ευνοϊκούς όρους δρουν χωρίς την ανθρώπινη παρέμβαση. Αυτές οι επιτόπιες (in situ) διαδικασίες περιλαμβάνουν την διασπορά, διάλυση, βιοαποδόμηση, ρόφηση, προσρόφηση, ακτινενεργή καταστροφή, εξάτμιση, χημική ή βιολογική σταθεροποίηση, μετασχηματισμό ή καταστροφή του ρύπου. Συνεπώς η φυσική αποκατάσταση δύναται να λάβει χώρα με του εξής τρόπους:

- Μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων
- Μείωση της κινητικότητας και διαθεσιμότητας μέσω της προσρόφησης του ρύπου στο έδαφος ή στα ιζήματα.

- Μετατροπή του ρύπου σε λιγότερο τοξική μορφή μέσω διεργασιών όπως βιοαποδόμηση ή αβιοτικές μετατροπές.

Κάτω λοιπόν από συγκεκριμένες προϋποθέσεις, οι φυσικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα μπορούν να μετατρέψουν υπεδάφιους ρύπους σε προϊόντα που είτε είναι ακίνδυνα είτε ισχυρά ακινητοποιημένα και δεν αποτελούν πλέον απειλή για τον υδάτιον αποδέκτη [5].

Βάσει των παραπάνω και σύμφωνα με την EPA οταν χρησιμοποιείται η μέθοδος της φυσικής αποκατάστασης για επανόρθωση περιοχών πρέπει να πραγματοποιούνται εκείνες οι διαδικασίες που μειώνουν, ακινητοποιούν ή καταστρέφουν τους μολυσματικούς παράγοντες ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζουν μικρή πιθανότητα και δυνατότητα μετανάστευσης των ρυπαντών σε παρακείμενα εδάφη, υπόγειους υδροφορείς ή παράκτιες ζώνες. Επομένως, οι φυσικές διαδικασίες αποκατάστασης είναι ικανές να πετύχουν την αποκατάσταση και επανόρθωση μιας συγκεκριμένης περιοχής. Ταυτόχρονα αναμένεται ότι ο έλεγχος της πήγης και ο μακροπρόθεσμος έλεγχος της απόδοσης θα είναι θεμελιώδη συστατικά οποιασδήποτε τεχνικής επανόρθωσης που στηρίζεται πρωτίστως στις φυσικές διαδικασίες αποκατάστασης.

Η μέθοδος αυτή (Ε.Φ.Α) μπορεί να χαρακτηριστεί παθητική υπό την έννοια ότι οι φυσικές διαδικασίες επανόρθωσης εμφανίζονται και δρουν χωρίς ανθρώπινη επέμβαση, εντούτοις, η χρήση της φυσικής αποκατάστασης σε μία περιοχή δεν αποκλείει τη χρήση μιας 'ενεργού' μεθόδου επανόρθωσης. Η μέθοδος της ελεγχόμενης φυσικής αποκατάστασης περιλαμβάνει συγκεκριμένες δράσεις πάνω σε ένα πρόβλημα και δεν είναι μέθοδος αποφυγής αυτού. Είναι ένας εναλλακτικός τρόπος αποκατάστασης και επανόρθωσης που μπορεί να είναι κατάλληλος για συγκεκριμένες και καλά τεκμηριωμένες περιπτώσεις ρύπανσης περιοχών που η χρήση της καλύπτει τις νομικές και ρυθμιστικές απαιτήσεις. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια υπάρχει ακόμα μεγαλύτερη πληροφορία σχετικά με τους μηχανισμούς με τους οποίους δουλεύουν οι φυσικές διαδικασίες αποκατάστασης και με τη δυνατότητά τους να λειτουργήσουν σε διαφορετικούς τύπους προβλημάτων ρύπανσης.

Η χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου δεν σημαίνει ότι οι δράσεις και οι δαπάνες που συνδέονται με την έρευνα της περιοχής ή την επιλογή της μεθόδου (π.χ. χαρακτηρισμός περιοχών, αξιολόγηση του κινδύνου, σύγκριση των εναλλακτικών λύσεων, έλεγχος της απόδοσης) έχουν εκμηδενισθεί. Αυτά τα στοιχεία της έρευνας και του καθορισμού του προβλήματος πρέπει ακόμα να εξεταστούν ανεξάρτητα από την επανορθωτική προσέγγιση που επιλέγεται. Κατά συνέπεια η τεχνική της ελεγχόμενης φυσικής αποκατάστασης δεν θεωρείται εξαρχής ως πιθανή ή προκαθορισμένη επανορθωτική μέθοδος. Η μέθοδος αυτή είναι μόνο μία επιλογή που πρέπει να αξιολογηθεί με άλλες εφαρμόσιμες μεθόδους αποκατάστασης. Δεδομένου ότι υπάρχουν συχνά ποικίλες διαθέσιμες μέθοδοι για την επίτευξη των στόχων της επανόρθωσης επί οποιουδήποτε δεδομένου προβλήματος, η Ε.Φ.Α μπορεί να αξιολογηθεί και να συγκριθεί με άλλες βιώσιμες μεθόδους επανόρθωσης (συμπεριλαμβανομένων όλων των καινοτόμων τεχνολογιών) κατά την διάρκεια των σταδίων μελέτης που οδηγούν στην επιλογή μίας επανορθωτικής μεθόδου.

Όπως με οποιαδήποτε εναλλακτική επανορθωτική λύση, η Ε.Φ.Α πρέπει να επιλεχτεί μόνο όταν ικανοποιεί όλα τα σχετικά κριτήρια επιλογής της και μόνο όταν δύναται να επιτύχει τους επιθυμητούς στόχους επανόρθωσης της επιλεγμένης περιοχής μέσα σε ένα χρονικό πλαίσιο που είναι λογικό έναντι αυτού που προσφέρεται με άλλες μεθόδους. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων όπου η μέθοδος MNA προτείνεται ως επανορθωτική, η χρήση της μπορεί να είναι κατάλληλη ως ένα συστατικό της συνολικής διαδικασίας, είτε από κοινού με την ενεργό επανόρθωση είτε ως ακόλουθο μέτρο. Όταν επιλέγεται ως μόνη επανορθωτική μέθοδος ρυπασμένων περιοχών, πρέπει να χρησιμοποιείται πολύ προσεκτικά.

Η μέθοδος Ε.Φ.Α είναι κατάλληλη ως επανορθωτική προσέγγιση όπου μπορεί να καταδειχθεί ικανή στην επίτευξη των στόχων επανόρθωσης μίας περιοχής μέσα σε ένα χρονικό πλαίσιο που είναι λογικό έναντι αυτού που προσφέρεται με άλλες μεθόδους και που ικανοποιεί τα κριτήρια επιλογής μεθόδων αποκατάστασης. Η EPA θεωρεί ότι η μέθοδος αυτή είναι πιο κατάλληλη όταν

χρησιμοποιείται από κοινού με άλλα μέτρα επανόρθωσης (π.χ., έλεγχος πηγής, εξαγωγή υπογείων νερών), ή ως συνέχιση στα ενεργά μέτρα επανόρθωσης που έχουν εφαρμοστεί ήδη. Συνεπώς, δεν προτείνεται σε περιοχές όπου μπορεί να πραγματοποιηθεί μετανάστευση πλουμίου, ή θα προκαλούσε αρνητικό αντίκτυπο στους περιβαλλοντικούς πόρους. Επομένως, οι περιοχές στις οποίες τα ρυπασμένα πλούμια δεν αυξάνονται πλέον ή ελαττώνονται, θα ήταν πιο κατάλληλες ή υποψήφιες για την χρήση της μεθόδου αυτής. Όσον αφορά τον προσδιορισμό ποιου χρονικού πλαισίου είναι «λογικό» για την επίτευξη των στόχων επανόρθωσης ,σύμφωνα με την EPA ως «λογικό» χρονικό πλαίσιο για μία θεραπεία που στηρίζεται στην φυσική αποκατάσταση είναι γενικά ένα «….χρονικό πλαίσιο συγκρίσιμο με αυτό που θα μπορούσε να επιτευχθεί μέσω της ενεργού αποκατάστασης».

Πρέπει να σημειωθεί ότι το χρονικό πλαίσιο που απαιτείται για την μέθοδο Ε.Φ.Α είναι συχνά μακρύτερο από αυτό που απαιτείται για τις πιο ενεργές μεθόδους επανόρθωσης. Κατά συνέπεια, η αβεβαιότητα που συνδέεται με την συγκεκριμένη μέθοδο αυξάνεται εντυπωσιακά. Όταν καθορίζονται λογικά χρονικά πλαίσια, η αβεβαιότητα στα κατ’εκτίμηση χρονικά πλαίσια πρέπει να εξεταστεί, καθώς επίσης και η δυνατότητα να καθιερωθούν προγράμματα ελέγχου της απόδοσης ικανά να πιστοποιήσουν την αναμενόμενη απόδοση από την φυσική αποκατάσταση σε ένα συγκεκριμένο χρονικό πλαίσιο.

Συνοψίζοντας, η μέθοδος της ελεγχόμενης φυσικής αποκατάστασης έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, τα οποία πρέπει να εξεταστούν πριν χρησιμοποιηθεί ως τεχνική επανόρθωσης σε μία ρυπασμένη περιοχή. Παρακάτω παρατίθενται τα σημαντικότερα από αυτά:

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ Ε.Φ.Α:

- Φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία
- Παραγωγή λιγότερων αποβλήτων
- Μείωση της πιθανότητας μεταφοράς της ρύπανσης σε άλλη τοποθεσία
- Μείωση κινδύνου ανθρώπινης έκθεσης στους ρύπους
- Δυνατότητα αποκατάστασης ολόκληρης περιοχής ή μέρους αυτής

- Εφαρμογή σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους εξυγίανσης
- Χαμηλότερο ολικό κόστος εξυγίανσης

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ Ε.Φ.Α:

- Απαιτείται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για την πλήρη αποκατάσταση μιας περιοχής συγκριτικά με άλλες δράσεις αποκατάστασης
- Απαιτείται λεπτομερής χαρακτηρισμός της περιοχής, που είναι συνήθως περίπλοκος και δαπανηρός
- Απαιτείται εντατικό και συνεχές προγράμματα παρακολούθησης της περιοχής

2.2. Μεθοδολογία εφαρμογής της ελεγχόμενης φυσικής αποκατάστασης στη λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα

Η τεχνική της Ε.Φ.Α έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την αποκατάσταση μικρής κλίμακας ρυπασμένων πλούμιων και μολυσμένων περιοχών με βαρέα μέταλλα και έλαια [6][7], καύσιμα και χλωριωμένα διαλυτικά [8] (Wiedemeier et al., 1999) και μέχρι σήμερα δεν έχει χρησιμοποιηθεί σε επίπεδο υδρολογικής λεκάνης [9]. Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι μέρος της εφαρμογής της τεχνικής εξυγίανσης Ε.Φ.Α σε ολόκληρη την λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα που είναι στα πλαίσια του προγράμματος “Environmental Friendly Technologies for Rural Development” (EnviFriendly). Για την σωστή εφαρμογή της μεθόδου ακολουθήθηκαν συγκεκριμένα βήματα τα οποία παρατίθενται παρακάτω.

Η εφαρμογή της τεχνολογίας Ε.Φ.Α περιλαμβάνει τα εξής 3 στάδια:

- **1^{ο} Σταδιο**. Μέσα από βιβλιογραφία και δεδομένα από μετρήσεις στο πεδίο αποδεικνύεται ότι οι ρύποι μειώνονται στην μελετούμενη περιοχή.

- **2° Στάδιο.** Αποδεικνύεται ότι οι φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες που μειώνουν την ισχύ των ρύπων στο πεδίο μπορούν να ποσοτικοποιηθούν στο εργαστήριο. Αυτό το στάδιο περιλαμβάνει:
    - ✓ Δημιουργία δικτύου δειγματοληψίας εδαφών και ιζημάτων
    - ✓ Ανάλυση φυσικών και χημικών παραμέτρων των δειγμάτων

Στόχος αυτού του σταδίου είναι να δειχθεί εργαστηριακά ότι οι διεργασίες αποκατάστασης υφίστανται, καθώς επίσης και να ποσοτικοποιηθεί η μέγιστη ικανότητα και η ταχύτητα της κάθε αντίδρασης. Με αυτά τα δεδομένα θα διευκρινιστεί αν η φυσική αποκατάσταση είναι εφικτή και ότι δεν πρόκειται να σταματήσει στο μέλλον.

Αυτό το στάδιο εφαρμογής της μεθόδου MNA θα μελετηθεί και θα σχολιασθεί στην παρούσα διπλωματική εργασία σε 7 δείγματα που συλλέχθηκαν κατά μήκος του ποταμού Ευρώτα.

- **3° στάδιο.** Προσδιορισμός και αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας MNA, με χρήση μοντέλου λεκάνης απορροής HSPF [20].

Από την ολοκλήρωση και αξιολόγηση του πρώτου σταδίου της εφαρμογής της Ε.Φ.Α στην λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα, δείχθηκε ότι υπάρχουν αδιαμφισβήτητες ενδείξεις ύπαρξης μηχανισμών φυσικής αποκατάστασης στην λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα που οδηγούν στη συγκράτηση, αποδόμηση,μετατροπή ή καταστροφή των χημικών ενώσεων.([18], Υπηρεσία Εγγείων Βελτιώσεων της Νομαρχιακής Αυτοδιοίκησης Λακωνίας για τα έτη 2002-2005,[21]). Οι ενδείξεις προέκυψαν από παρατήρηση μείωσης ρυπαντών όπως NO_2-N, NO_3-N,COD, ολικών φαινολών κ.α., καθόλο το μήκος του ποταμού παρά τις σημειακές και διάχυτες πηγές ρύπανσης που θα έπρεπε να οδηγούν σε αύξηση του ρυπαντικού φορτίου. Παρατηρήθηκε επίσης είναι ότι υπάρχουν φυσικοί μηχανισμοί που συμμετέχουν στον αυτοκαθαρισμό του ποταμού και καθόλη τη διάρκεια του καλοκαιριού. ([5]; MEDPSA, 1993)

2.3 Κύκλος του αζώτου

Το άζωτο είναι ο πιο συχνά εμφανιζόμενος περιοριστικός παράγοντας στις καλλιέργειες, για αυτόν το λόγο οι περισσότερες απαιτούν την προσθήκη αζώτου. Η κατανόηση της συμπεριφοράς του αζώτου στο έδαφος είναι θεμελιώδης για την μεγιστοποίηση της αγροτικής παραγωγής και του κέρδους με ταυτόχρονη μείωση των συνεπειών που προκαλούν τα αζωτούχα λιπάσματα στο περιβάλλον. Πολλές πηγές αζώτου είναι διαθέσιμες προς χρήση, εφοδιάζοντας με αζωτούχες ενώσεις τις καλλιέργειες. Τα λιπάσματα που περιέχουν ανόργανο άζωτο, το οργανικό άζωτο από την κοπριά των ζώων και η αζωτοδέσμευση (fixation) από ελοβόρες καλλιέργειες (leguminous) μπορούν να εφοδιάσουν με επάρκεις ποσότητες αζώτου το έδαφος για ευνοϊκότερη παραγωγή.

Η απόλυτη πηγή αζώτου που χρησιμοποιείται από τα φυτά είναι το αέριο άζωτο N_2, το οποίο αποτελεί το 78% του όγκου της ατμόσφαιρας. Τα περισσότερα φυτά δεν μπορούν να μεταβολίσουν το αέριο άζωτο άμεσα σε πρωτεϊνες έτσι ξεκινάει το πρώτο στάδιο του κύκλου του αζώτου που περιλαμβάνει τον μετασχηματισμό του αερίου σε μία διαθέσιμη για το φυτό μορφή με μία από τις παρακάτω μεθόδους.

Αζωτοδέσμευση – 1ο στάδιο

Βιολογική αζωτοδέσμευση

Αζωτοδέσμευση από μικροοργανισμούς που ζουν συμβιωτικά στο ριζικό σύστημα ελοβόρων και συγκεκριμένων μη ελοβόρων φυτών (Schlesinger, 1997;Mackenzie, 1998):

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:

$$N_2 + 6\,e^- + 8H^+ \xrightarrow{\text{Nitrogenase} + \text{Fe, Mo-}} 2\,NH_3 + H_2$$

- Αζωτοδέσμευση από ελεύθερους ή μη συμβιωτικούς μικροοργανισμούς που ζούν στο έδαφος

Μη βιολογική αζωτοδέσμευση

- Αζωτοδέσμευση ως οξείδια του αζώτου από ηλεκτρικές εκκενώσεις στην ατμόσφαιρα

  κεραυνός + N_2 + O_2 → 2 NO (οξείδια του αζώτου)
- Αζωτοδέσμευση ως NH_3, NO_3^- , ή CN_2^{2-} από την παραγωγή συνθετικών αζωτούχων λιπασμάτων

Η απεριόριστη παροχή ατμοσφαιρικού αζώτου βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με τις ποικίλες σταθερές (fixed) μορφές αζώτου που βρίσκονται στο έδαφος. Καθώς το άζωτο μετατρέπεται από τις διάφορες διεργασίες που μολίς αναφέρθηκαν, πολυάριθμες μικροβιακές και χημικές διεργασίες απελευθερώνουν άζωτο στην ατμόσφαιρα. Ο κύκλος του αζώτου ανάμεσα στο σύστημα έδαφος – φυτά - ατμόσφαιρα περιλαμβάνει πολλούς μετασχηματισμούς του αζώτου ανάμεσα σε ανόργανες και οργανικές μορφές. Ο κύκλος του αζώτου μπορεί να διανεμηθεί ανάμεσα σε εισαγωγή ή προσθήκη και εξαγωγή ή απώλεια αζώτου. Εκτός από την βιομηχανική και λόγω καύσης αζωτοδέσμευση, όλοι οι άλλοι μετασχηματισμοί του αζώτου πραγματοποιούνται φυσικά, παρόλα αυτά, ο άνθρωπος μπορεί να επηρεάσει πολλές από αυτές τις διεργασίες, μέσω της διαχείρισης των δραστηριοτήτων των καλλιεργειών. Ο σκοπός της κατανόησης των αντιδράσεων του αζώτου θα οδηγήσει στην περιγραφή του χημικού και μικροβιακού κύκλου του αζώτου και στο πως ο άνθρωπος επηρεάζει ή διαχειρίζεται αυτούς τους μετασχηματισμούς για να βελτιστοποιήσει την παραγωγή.

Μορφές αζώτου στο έδαφος

Η αναλογία του ολικού αζώτου στα εδάφη κυμαίνεται από λιγότερο από 0.02% στα υπεδάφη έως περισσότερο από 2.5% στα σαπισμένα χόρτα. Η συγκέντρωση του αζώτου στα 30 εκατοστά στα περισσότερα εδάφη στην αμερική κυμαίνεται από 0.03 μέχρι 0.4%. το αζώτο στα εδάφη εμφανίζεται είτε σαν οργανικό είτε σαν ανόργανο με 95% ή περισσότερο του ολικού αζώτου στα επιφανειακά εδάφη να είναι οργανικό.

Ανοργανα μείγματα αζώτου

Οι ανόργανες μορφές του εδαφικού αζώτου περιλαμβάνουν το αμμώνιο NH_4^+, NO_2^- νιτρώδη , NO_3^- νιτρικά και οξείδια του αζώτου N_2O και το ίδιο στοιχείο άζωτο N_2 το οποίο είναι αδρανές εκτός από την εκμεταλλευση από αζωτοδεσμευτικούς και αζωτοπαραγωγούς μικροοργανισμούς.

Από την σκοπιά των εδαφικών λιπασμάτων οι ενώσεις NH_4^+,NO_2^- και NO_3^- είναι οι πιο σημαντικές ενώσεις και παράγονται κατά την αερόβια αποσύνθεση της νεκρής οργανικής ύλης του εδάφους ή από την προσθήκη αζωτούχων λιπασμάτων. Αυτές οι τρεις μορφές συνήθως αντιπροσωπέυουν το 2-5% του συνολικού εδαφικού αζώτου. Το N_2O και το NO είναι σημαντικές μορφές του αζώτου οι οποίες χάνονται στην ατμόσφαιρα κατά την διαδικασία της απονιτροποίησης.

Οργανικά μείγματα αζώτου

Το οργανικό άζωτο στο έδαφος εμφανίζεται με την μορφή πρωτεϊνών, αμινοξέων, σακχαροξέων και άλλα πολύκλοκα μείγματα αζώτου. Η αναλογία του ολικού αζώτου στο έδαφος σε αυτά τα διαφορετικά κλάσματα έχει ως εξής: ενώσεις αμινοξέων 20-40 %, αμινοσάκχαρα 5-10 % και πυριγενή παράγωγα 1% ή λιγότερο. Για το υπόλοιπο 50% που δεν περιλαμβάνεται σε αυτές τις ουσίες δεν υπάρχει μεγάλη γνώση για την χημική του σύσταση.

Οι πρωτεΐνες συνήθως συναντώνται σε συνδυασμό με αργιλικά εδάφη, λιγνίνη και άλλα υλικά ανθεκτικά στην αποσύνθεση. Υπάρχουν διαθέσιμες τεχνικές απομόνωσης των ελεύθερων αμινοξέων στο έδαφος που δεν είναι σε πεπτιδικό δεσμό ή σε συνδυασμό με οργανικά πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους. Η καταλληλότητα αυτών των υποστρωμάτων για βιολογική οξείδωση δείχνει ότι δεν θα συσσωρευτούν στο έδαφος και ότι μπορειί να είναι μία σημαντική πηγή NH_4. Σε σύγκριση με άλλες μορφές, τα ελεύθερα αμινοξέα στο έδαφος κατέχουν πολύ μικρό ποσοστό εμφάνισης.

Ανοργανοποίση του αζώτου (Mineralization) – 2 σταδιο

Η ανοργανοποίηση του αζώτου συνίσταται στην μετατροπή του οργανικού αζώτου σε NH_4^+. Αυτή η διεργασία περιλαμβάνει δύο αντιδράσεις, την αμινοποίηση (aminization) και την αμμωνιοποίηση (ammonification) η οποία λαμβάνει χώρα μέσω της δραστηριότητας των ετεροτροφικών μικροοργανισμών[10]. Αυτοί οι οργανισμοί χρειάζονται ενώσεις οργανικού άνθρακα ως πηγή ενέργειας.

Η ανοργανοποίηση αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και εμπλουτίζεται με επαρκή, αλλά όχι υπερβολική, υγρασία στο έδαφος και καλή παροχή οξυγόνου. Η αποσύνθεση συνεχίζεται κάτω από συνθήκες κορεσμού του εδάφους σε νερό, αλλά σε μικρότερο ρυθμό χωρίς να μπορεί να ολοκληρωθεί. Αερόβιες και σε μικρότερο βαθμό αναερόβιες συνθήκες αναπνοής απελεθερώνουν το περιεχόμενο άζωτο στην μορφή του NH_4^+.

Αμινοποίηση (Aminization)

Διάφορα ετεροτροφικά βακτήρια και μύκητες είναι υπεύθυνα για ένα ή περισσότερα βήματα στις αντιδράσεις που λάμβανουν χώρα κατά την διαδικασία της αποσύνθεσης. Τα βακτήρια κυριαρχούν στην αποσύνθεση των πρωτεϊνών στα ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη, με μικρή εμπλοκή και των μηκύτων, ενώ οι τελευταίοι κυριαρχούν στα όξινα εδάφη. Τα τελικά προιόντα των δραστηριοτήτων της μίας ομάδας εφοδιάζουν το υπόστρωμα για το άλλο, κ.ο.κ, έως ότου το υλικό έχει αποσυντεθεί. Ένα από τα τελικά στάδια είναι η αποσύνθεση των πρωτεϊνών και η απελευθέρωση αμινών, αμινοξέων και ουρίας.

Αμμωνιοποίηση (Ammonification)

Οι αμίνες και τα αμινοοξέα που παράγονται στο στάδιο της αμινοποίησης του οργανικού αζώτου, αποσυντίθενται από άλλους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, με ταυτόχρονη απελευθέρωση NH_4^+. Αυτό το στάδιο ονομάζεται αμμωνιοποίηση και σχηματικά έχει ως εξής:

$R\text{-}NH_2 + H_2O \rightarrow NH_3 + R\text{-}OH$ + ενέργεια

$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$

Πολυάριθμοι πληθυσμοί από αερόβια και αναερόβια βακτήρια, μήκυτες και ακτινομύκητες είναι ικανοί να απελευθερώσουν NH_4^+. Το NH_4^+ που παράγεται μπορεί να ακολουθήσει τις εξής διαδρομές:

- Μπορεί να μετασχηματιστεί σε NO_2^- και NO_3^- με την διεργασία της νιτροποίησης
- Μπορεί να απορροφηθεί άμεσα από μεγάλα φυτά
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί από ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς για την περαιτέρω αποσύνθεση των υπολοιμμάτων του οργανικού άνθρακα
- Μπορεί με αργούς ρυθμούς να ελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα ως αέριο άζωτο

Η οργανική ύλη του εδάφους περιέχει περίπου 5% άζωτο και κατά την διάρκεια μιας χρονιάς 1-4% του οργανικού αζώτου ανοργανοποιείται.

Ακινητοποίηση του αζώτου (Immobilization)

Η διαδικασία της ακινητοποίησης του αζώτου είναι η μετατροπή του ανόργανου αζώτου σε οργανικό και είναι ουσιαστικά η αντίθετη διαδικασία της ανοργανοποίησης. Αν η αποσυντεθιμένη οργανική ύλη περιέχει μικρές ποσότητες αζώτου σε σύγκριση με τον άνθρακα, οι μικροοργανισμοί θα ακινητοποιήσουν την NH_4^+ και NO_3^- στο έδαφος. Τα μικρόβια χρειάζονται άζωτο σε αναλογία C:N περίπου 8:1 συνεπώς το ανόργανο άζωτο στο έδαφος χρησιμοποιείται από τον ραγδαία αναπτυσσόμενο μικροβιακό πληθυσμό. Η ακινητοποίηση του αζώτου κατά την διάρκεια της αποσύνθεσης των γεωργικών υπολλειμάτων, μπορεί να μειώσει την συγκέντρωση της NH_4^+ ή NO_3^- στο έδαφος σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Οι μικροοργανισμοί του εδάφους συναγωνίζονται πολύ αποτελεσματικά με τα φυτά για την NH_4^- ή NO_3^- κατά την διάρκεια της ακινητοποίησης και τα φυτά εύκολα μπορεί να μείνουν ελλιπή από άζωτο. Ευτυχώς στα περισσότερα συστήματα καλλιεργειών, επαρκής ποσότητες αζωτούχων λιπασμάτων εφαρμόζονται έτσι ώστε να καλύψουν τις απώλειες λόγω της ακινητοποίησης. Μετά από την αποσύνθεση των χαμηλών σε άζωτο υπολειμμάτων, η μικροβιακή δραστηριότητα υποχωρεί και το ακινητοποιημένο άζωτο, το οποίο εμφανίζεται ως πρωτεϊνες στα μικρόβια, μπορεί και πάλι να ανοργανοποιηθεί σε NH_4^+.

Νιτροποίηση (Nitrification) – 3° στάδιο

Κάποιες ποσότητες του NH_4^+ που απελευθερώνονται κατά την διάρκεια της ανοργανοποίησης του οργανικού αζώτου μετατρέπονται σε NO_3^-, αυτή η διεργασία ονομάζεται νιτροποίηση. Η νιτροποίηση είναι μια διαδικασία που πραγματοποιείται σε δύο στάδια, αρχικά η NH_4^+ μετατρέπεται σε NO_2^- και στην συνέχεια σε NO_3^-. Η βιολογική οξείδωση της NH_4^+ σε NO_3^- παρουσιάζεται παρακάτω σχηματικά

$$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H_2O + 4H \text{ (παρουσιά Nitrosomonas)}$$

Τα βακτήρια Nitrosomonas είναι αποκλειστικά αυτοτροφικά βακτήρια που αποκομίζουν την ενέργεια τους από την οξείδωση του αζώτου και τον άνθρακα από το διοξείδιο του άνθρακα. Και άλλα αυτοτροφικά βακτήρια αλλά και ετεροτροφικά μπορούν επισης να οξειδώσουν το NH_4 και άλλες ενώσεις αζώτου (π,χ αμίνες) σε NO_2.

Στην δεύτερη αντίδραση που ακολουθεί το NO_2 οξείδωνεται σε NO_3

$2NO_2^- O_2 \rightarrow 2NO_3^-$ (παρουσία Nitrobacter)

Η οξείδωση των νιτρωδών συμβαίνει με αυτοτροφικά βακτήρια που ονομάζονται νιτροβακτήρια, να σημειωθεί ότι και ετεροτροφικά βακτήρια μπορεί να συμμετάσχουν σε αυτήν την αντίδραση.

Η πηγή της NH_4^+ μπορεί να προκύψει από την ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου ή από τα αζώτουχα λιπάσματα που περιέχουν ή συνθέτουν την NH_4^+. Το NO_2^- σε γενικές γραμμές δεν συσσωρεύται στα εδάφη, γεγονός πολύ ευχάριστο, μιάς και είναι τοξικό για τις ρίζες των φυτών. Και οι δύο αντιδράσεις απαιτούν μοριακό οξυγόνο, για αυτό το λόγο, η νιτροποίηση εμφανίζεται πολύ πιο έυκολα σε καλά αεριζομενα εδάφη. Από την μελέτη των αντιδράσεων επίσης προκύπτει ότι η νιτροποίηση 1 mole NH_4^+ παράγει 2 moles NO_2^-. Καθώς το NO_3 σχηματίζεται πολύ εύκολα και είναι πολύ κινητικό, γίνεται αντικείμενο απωλειών λόγω διαρροής στα κατώτερα εδαφικά στρώματα. Η κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν την νιτροποίηση στα εδάφη, θα παράσχει τις κατάλληλες

πληροφορίες για σωστές διαχειριστικές πρακτικές που μειώνουν αυτές τις απώλειες.

Παράγοντες που επηρεάζουν την νιτροποίηση

Οι παράγοντες που επηρεάζουντην διεργασία της νιτροποίησης στα εδάφη είναι:

- Παροχή NH_4^+ – η παροχή NH_4^+ είναι η πιο σημαντική προϋπόθεση για να λάβει χώρα η νιτροποίηση. Αν οι συνθήκες δεν ευνοούν την ανοργανοποίηση της οργανικής ύλης σε NH_4^+ η νιτροποίηση δεν πραγματοποιείται
- Πληθυσμός των νιτροποιητικών οργανισμών
- pH του εδάφους – η νιτροποίηση λαμβάνει χώρα σε ένα ευρύ φάσμα pH (4.5-10), παρόλο που το βέλτιστο είναι το 8.5.
- Αερισμός του εδάφους - τα αερόβια νιτροβακτήρια δεν παράγουν NO_3^- απουσία οξυγόνου.
- Υγρασία του εδάφου - Η ανοργανοποίηση και νιτροποίηση μειώνονται σε υγρά εδάφη με περιεχόμενο υγρασίας που ξεπερνά το 1/3 της χωρητικότητας του εδάφους.
- Θερμοκρασία - αυξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της νιτροποίησης.

Απώλειες αζώτου σε αέρια μορφή

Οι μεγαλύτερες απώλειες του αζώτου στο έδαφος πραγματοποιούνται είτε λόγω των γεωργικών δραστηριοτήτων είτε λόγω της αποστράγγισης (leaching). Παρόλα αυτά, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες ανόργανα ιόντα αζώτου μπορούν να μετατραπούν σε αέρια και να επιστρέψουν στην ατμόσφαιρα. Οι σημαντικότερες διεργασίες αυτής της μορφής είναι η απονιτροποίηση και η αεριοποίηση της NH_3.

Απονιτροποίηση (Denitrification) – 4° στάδιο

Όταν τα εδάφη είναι κορεσμένα από νερό, το οξύγονο εμποδίζεται με συνέπεια να λαμβάνει χώρα αναερόβια αποσύνθεση. Μερικοί αναερόβιοι

μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να εξασφαλίζουν το οξυγόνο τους από το NO_2^- και NO_3^- με συνοδεύσουσα απελευθέρωση αζώτου και οξειδίων του αζώτου. Η πιο πιθανή βιοχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα παρατίθεται παρακάτω:

$2HNO_3 \rightarrow 2HNO_2 \rightarrow 2NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$

Συγκεκριμένα αερόβια βακτήρια (Pseudomonas, Bacillus, Paracoccus) και μερικοί αυτότροφοι οργανισμοί (Thiobacillus denitrificans, T. Thioparus) είναι υπεύθυνοι για την απονιτροποίηση. Η πιθανότητα έναρξης της διαδικασίας της απονιτροποίησης στα εδάφη είναι πολύ μεγάλη, αλλά πρέπει να υπάρξουν οι κατάλληλες συνθήκες για να αλλάξουν οι αεροβικές μεταβολικές συνήθειες των οργανισμών σε απονιτροποιητικές, περιλαμβάνοντας την χρήση NO_3^- σαν δέκτη ηλεκτρονίων απουσία οξυγόνου.

Παράγοντες που επηρεάζουν την απονιτροποίηση

- Αποσυνθέσιμη οργανική ύλη – η ποσότητα της διαθέσιμης αποσυνθέσιμης ύλης επηρεάζει βαθύτατα την απονιτροποίηση στο έδαφος. Η σημασία της οργανικής ύλης για την απονιτροποίηση παρουσιάζεται και αναλύεται με βάσει τις εξισώσεις του διαθέσιμου άνθρακα για την μικροβιακή μείωση του NO_3^- και του N_2O του αζώτου.

$4(CH_2O) + 4NO_3^- + 4H^+ = 4CO_2 + 2N_2O + 6H_2O$

$5(CH_2O) + 4NO_3^- + 4H^+ = 5CO_2 + 2N_2O + 7H_2$

Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι 1 ppm διαθέσιμου άνθρακα απαιτείται για την παραγωγή 1.17 ppm αζώτου από το N_2O ή 0.99 ppm αζώτου από N_2. Να σημειωθεί ότι προσθήκη φρεσκών γεωργικών υπολλειμμάτων μπορει διεγείρει την απονιτροποίηση.

- Περιεχόμενο του εδάφους σε νερό – κορεσμός του εδάφους σε νερό έχει ως αποτέλεσμα ραγδαία απονιτροποίηση.
- Αερισμός – Μεγάλες απώλειες αζώτου λόγω της απονιτροποίησης είναι πιθανές με ταυτόχρονη μεγάλη απαίτηση οξύγονου και μικρό βαθμό διάχυσης αυτού στο έδαφος.

- Ποσότητα NO_3^- έδαφος – υψηλές συγκεντρώσεις NO_3^- στο έδαφος αυξάνουν τον ρυθμό της απονιτροποίησης
- Εδαφικό pH – χαμηλές τιμές pH αναστέλουν την διαδικασία της απονιτροποίησης
- Θερμοκρασία – η απονιτροποίηση είναι πολύ ευαίσθητη και στην θερμοκρασία και συγκεκριμένα αυξάνεται ραγδαία από τους 2 έως τους 25C^o, ελάχιστα από 25 εως 60 C^o και η αύξηση της αναστέλεται για μεγαλύτερες τιμές.
- Παρουσία φυτών – η απονιτροποίηση μπορεί να αυξηθεί υπό τέτοιες συνθήκες είτε γιατί τα φυτά μπορεί να καταναλώνουν το οξυγόνο που υπάρχει στις ρίζες των φυτών, είτε γιατί προσελκύουν μεγάλους πληθυσμούς μικροοργανισμών κοντά στο ριζικό τους σύστημα.

Εκτός από την μικροβιακή απονιτροποίηση πραγματοποιείται και απονιτροποίηση από χημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το NO_2^-. Παρόλο που η συγκεκριμένη ένωση συνήθως δεν συσσωρεύεται στο έδαφος υπάρχει πιθανότητα με συγκεκριμένους μηχανισμούς να συμβαλει στην απελευθέρωση αζώτου στην ατμοσφαίρα . Οι σημαντικότεροι μηχανισμοί που περιλαμβάνουν το NO_2^- είναι οι εξής:

- Αποσύνθεση της NH_4NO_2
- Αυτό – αποσύνθεση του HNO_2 σε τιμές pH μικρότερες του 5, με αποτέλεσμα την παραγωγή NO και NO_2^-
- Αλλοίωση του NO_2^- ελαττώνοντας οργανικές ενώσεις
- Αζωτοδέσμευση του NO_2^- από την οργανική ύλη και μερική μετατροπή του σε N_2 και N_2O
- Καταλυτική αντίδραση του του NO_2^- με μέταλλα όπως Cu,Fe,Mn.

Η σχετική σημασία αυτών των μηχανισμών εξαρτάται από το είδος του εδάφους και τις τεχνικές διάχειρισης του αζώτου. Πρακτικά, η απονιτροποίηση αυτού του τύπου (chemodinitrification) καταλαμβάνει ένα πολύ μικρό ποσοστό.

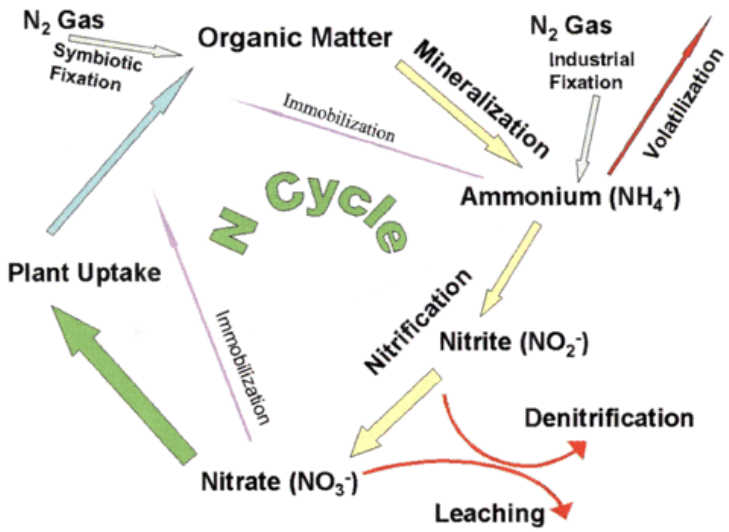
Αεριοποίηση του NH_3 (Volatilization)

Η αεριοποίηση του NH_3 είναι ένας μηχανισμός απώλειας αζώτου από το έδαφος που πραγματοποιείται με φυσικό τρόπο. Η αεριοποίηση του NH_3 εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα του NH_3 και NH_4^+ στο έδαφος, η οποία επίσης εξαρτάται από το εδαφικό pH. Η σχέση του περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+$ (pK_a 9.3)

Μεγάλες ποσότητες NH_3 εμφανίζονται σε pH > 7.5, συνεπώς οι απώλειες του NH_3 ευνοούνται από υψηλές τιμές pH ή από αντιδράσεις που περιστασιακά το αυξάνουν. Αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 45C^o ευνοεί την αεριοποίηση, ενώ και σε συνθήκες υψηλής υγρασίας στο έδαφος και συγκεκριμένα όταν το έδαφος είναι σε σημείο κορεσμού οι απώλειες του NH_3 αγγίζουν τις υψηλότερες τιμές τους.

Με την κυκλική κίνηση των παραπάνω διεργασιών ολοκληρώνεται ο κύκλος του αζώτου ο οποίος παρατίθεται σχηματικά στην εικόνα 2.:



2.1.Εικόνα- Σχηματική απεικόνιση του κύκλου του αζώτου στο έδαφος.

2.4. Ο κύκλος του φωσφόρου

Ο φώσφορος είναι από τα σημαντικότερα θρεπτικά στοιχεία στην σύγχρονη γεωργία. Η χρήση του φωσφόρου έχει αυξηθεί δραματικά τις τελευταίες δεκαετίες

λόγω της έλλειψης του από τα εδάφη. Είναι απαραίτητος για σημαντικές λειτουργίες των φυτών, η σημαντικότερη από τις οποίες είναι η αποθήκευση και μεταφορά ενέργειας στο φυτό. Οι ενώσεις Adenosine diphosphate (ADP) και Adenosine triphosphate (ATP) είναι φωσφορικές ενώσεις με υψήλες ποσότητες ενέργειας και ελέγχουν τις περισσότερες διεργασίες στα φυτά, συμπεριλαμβάνοντας την φωτοσύνθεση, αναπνοή, πρωτεϊνοσύνθεση, σύνθεση των νουκλεϊκών οξέων και μεταφορά των θρεπτικών μέσω των κυττάρων του φυτού. Είναι επίσης γνωστό ότι ο φώσφορος είναι πολύ σημαντικός για την γεωργική παραγωγική λόγω της ιδιότητας του να βοηθάει στην ανάπτυξη του ριζικού συστήματος του φυτού και την πρόωρη ανάπτυξη αυτού. Βοηθά στην ενδυνάμωση του μίσχου, προστατεύει το φυτό από ασθένειες και το ψύχος του χειμώνα.

Παρά τα προφανή οφέλη που αποφέρει ο φώσφορος στα φυτά, μπορεί εύκολα να να γίνει ρυπαντής αν διαφύγει από την τοποθεσία που εφαρμόζεται. Η κυριότερη ανησυχία είναι μετακίνηση του από το έδαφος σε ποτάμια, λίμνες, ρέμματα και τελικά στις θάλασσες και στους ωκεανούς. Συνέπεια της διαφυγής του σε υδάτινους πόρους είναι η άμβλυνση του φαινομένου του ευτροφισμού, δηλαδή εμπλουτισμός του δέκτη με θρεπτικά που οδηγούν σε υπερμεγέθη αύξηση των άλγων και μείωση του διαλυμένου οξυγόνου γεγονός που οδηγεί στον θάνατο της πανίδας του υδάτινου αποδέκτη.

Στο έδαφος, ο φώσφορος συναντάται σε διάφορες μορφές. Μπορεί να είναι μέρος οργανικών ή ανόργανων ενώσεων. Επιπλέον, η σύσταση των χημικών ενώσεων που περιέχουν φώσφορο αλλάζει στο έδαφος. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να αναλυθεί και να γίνει κατανοητός ο κύκλος του φωσφόρου στο έδαφος. Η διαθέσιμοτητα του εδαφικού φωσφόρου στα φυτά εξαρτάται από τις αντιδράσεις των διαφορετικών χημικών μορφών του φωσφόρου στο έδαφος. Η εισροή φωσφόρου στο έδαφος γίνεται κατά κύριο λόγο από την εφαρμογή φωσφορικών λιπασμάτων και οργανικών πηγών οι οποίες περιέχουν φώσφορο, όπως η κοπριά. Μικρότερες ποσότητες μπορούν να προστεθούν λόγω της απόθεσης από την ατμόσφαιρα και της διεργασίας της ιζηματογένεσις. Ο εδαφικός φώσφορος μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις μορφές: διαλυτός, ασταθής και σταθερός φώσφορος.

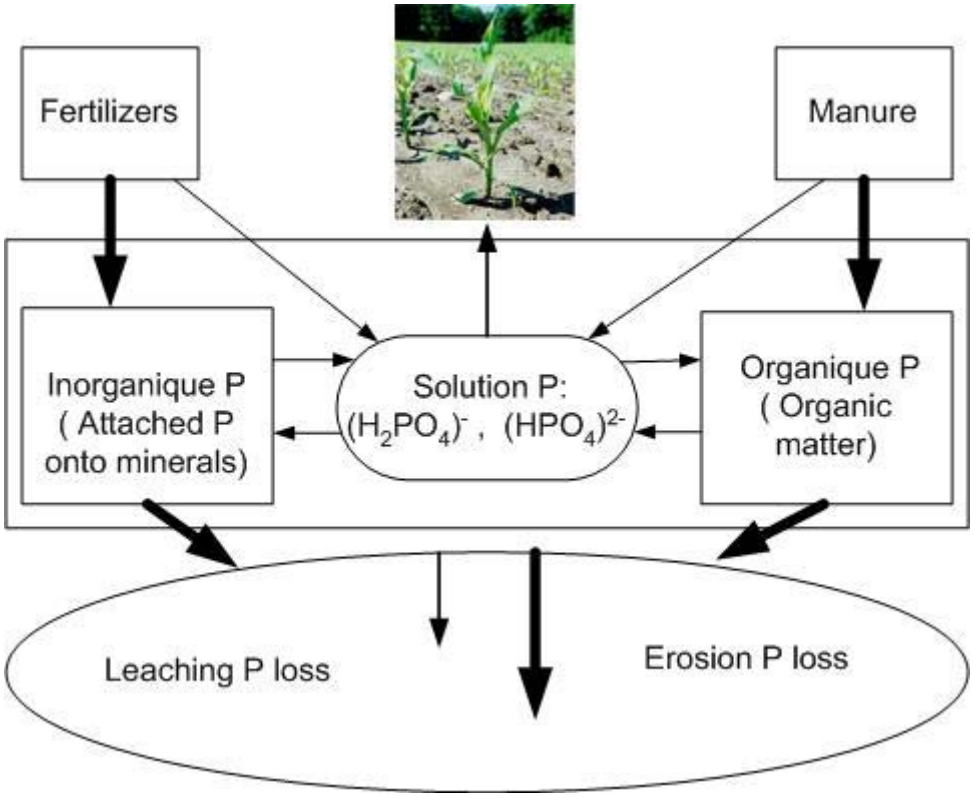
Σε γενικές γραμμές ο κύκλος του φωσφόρου μπορεί να απλοποιηθεί στην εξής σχέση:

Διαλυτός φώσφορος ←→ ασταθής φώσφορος ←→ σταθερός φώσφορος [10]

Η κατηγορία του **διαλυτού φωσφόρου** καταλαμβάνει ένα πολύ μικρό ποσοστό του συνολικού φωσφόρου στο έδαφος, αλλά είναι το κλάσμα που μπορεί απορροφηθεί από τα φυτά. Ο βιολογικά δεσμευμένος φώσφορος στους ιστούς των φυτών και των ζώων, μετά το θάνατό τους, επιστρέφει στο έδαφος μέσω της διαδικασίας της αποσύνθεσης από τους μικροοργανισμούς. Σε περίπτωση μεταφοράς του με την επιφανειακή απορροή των υδάτων, μπορεί να οδηγήσει σε άμεση διέγερση των υδρόβιων οργανισμών. Ο **ασταθής εδαφικός φώσφορος** εμφανίζεται σε μεγαλύτερες ποσότητες σε σύγκριση με τον διαλυτό ,αλλά εξακολουθεί να είναι μόνο ένα μικρό κλάσμα του συνόλου του εδάφικού φωσφόρου. Ο ασταθής φώσφορος δεν προσροφάται εύκολα από το έδαφος και μπορεί να μεταβεί στη διαλυτή φάση σχετικά γρήγορα ως αναπληρωτής του διαλυτού φωσφόρου. Ένα μέρος του ομως συγκρατείται ισχυρά από τον άργιλο του εδάφους και έτσι ένα ποσοστό από το φώσφορο παραμένει και στο έδαφος. Τέλος ο **σταθερός φώσφορος** βρίσκεται σε μη διαθέσιμη μορφή για τα φυτά και αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του συνόλου του εδαφικού φωσφόρου. Όπως συμβαίνει με τα περισσότερα θρεπτικά στοιχεία, κατά την κυκλική αυτή διαδικασία λαμβάνει χώρα έκπλυση, δηλαδή ο φώσφορος μεταφέρεται από την ξηρά στη θάλασσα και χάνεται από τα χερσαία οικοσυστήματα. Η βαθμιαία απώλεια του φωσφόρου από τα οικοσυστήματα αντισταθμίζεται πολύ αργά στη φύση με την απελευθέρωση του στοιχείου από τα φωσφορικά πετρώματα με χημικές αντιδράσεις που τον μετατρέπουν τελικά σε ασταθή και διαλυτό φώσφορο. Αυτό πραγματοποιείται, κατά κύριο λόγο, με τη διαδικασία της διάβρωσης και της αποσάθρωσης και αυξάνεται με την ηφαιστειακή δράση. Η μεγαλύτερη ποσότητα σταθερού φωσφόρου δεν θα μετασχηματιστεί ποτέ και θα παραμείνει στην σταθερή μορφή επ 'αόριστον. Ο σταθερός και ασταθής φώσφορος αναπαριστούν ανόργανα και οργανικά κλάσματα, ο οργανικός φώσφορος μέσω των διεργασιών της ανοργανοποίησης και ακινητοποίησης που είναι παρόμοιες με αυτές του κύκλου του αζώτου μετατρέπεται στην ανόργανη μορφή $H_2PO_4^-$/ HPO_4^{2}.

Ο κύκλος του φωσφόρου λοιπόν έχει ως εξής:

- Ο φώσφορος προσχωρεί στο έδαφος μέσω της διάλυσης ανόργανων ουσιών, απορρόφηση του φωσφόρου από αργιλώδης και επιφάνειες ορυκτών και από βιολογική μετατροπή του φωσφόρου από οργανική ύλη σε ανόργανη.
- Ο φώσφορος μετακινείται στα επιφανειακά ύδατα από τις αγροτικές καλλιέργειες διαμέσω της διάλυσης και διάβρωσης. Η διάλυση του φωσφόρου από την λεπτή ζώνη της επιφάνειας του εδάφους και τα αναπτυσσόμενα φυτά αποδίδει τον **διαλυτό φώσφορο**, ο οποίος είναι άμεσα διαθέσιμος στην υδρόβια χλωρίδα και πανίδα. (Sharpley et al, 1996).
- Η δίαβρωση δια μέσου της επιφανειακής απορροής μεταφέρει τον προσκολλημένο στο έδαφος φώσφορο **(ασταθής φώσφορος)** και τον κάνει επίσης διαθέσιμο στους υδρόβιους οργανισμούς. Για αυτό το λόγο, η βιοδιαθεσιμότητα του φωσφόρου περιλαμβάνει διαλυτό φώσφορο και ένα σωματιδιακό τμήμα (ασταθής φώσφορος). Μόλις ο βιοδιαθέσιμος φώσφορος μεταβεί από την γεωργία στους υδάτινους αποδέκτες μπορεί να συμβάλει στο άμβλυνση του φαινομένου του ευτροφισμού.
- Η βαθμιαία απώλεια του φωσφόρου από τα οικοσυστήματα αντισταθμίζεται πολύ αργά στη φύση με την απελευθέρωση του στοιχείου από τα φωσφορικά πετρώματα **(σταθερός φώσφορος)** με χημικές αντιδράσεις που τον μετατρέπουν τελικά σε ασταθή και διαλυτό φώσφορο.



Σχηματική αναπαράσταση του κύκλου του φωσφόρου στο έδαφος.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την διατήρηση του φωσφόρου στο έδαφος είναι οι εξής:

- Φύση και ποσότητα από ορυκτά στο έδαφος – η απορρόφηση και προσρόφηση του φωσφόρου επηρεάζεται άμεσα από το είδος του ορυκτού στο οποίο εφαρμόζονται. Εδάφη που περιέχουν αλουμίνιο (Al) και σίδηρο (Fe) έχουν την ικανότητα να προσροφούν μεγάλες ποσότητες φωσφόρου
- Εδαφικό pH – αύξηση της αλκαλικότητας του εδάφους οδηγεί σε ελάττωση της ικανότητας του εδάφους να προσροφήσει τον φώσφορο.
- Επίδραση κατιόντων – δισθενή κατιόντα επιτείνουν την δέσμευση φωσφόρου σε αντίθεση με τα μονοσθενή. Για παράδειγμα εδάφη πλούσια σε Ca^{2+} έχουν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης φωσφόρου από εδάφη που περιέχουν Na^{+}.
- Επίδραση ανιόντων – ανόργανα και οργανικά ανιόντα συναγωνίζονται με τον φώσφορο, με συνέπεια την μειωμένη προσρόφηση του εφαρμοσμένου φωσφόρου.

- Έκταση του κορεσμού του εδάφους από φώσφορο – η προσρόφηση του φωσφόρου είναι μεγαλύτερη σε εδάφη όπου μικρές ποσότητες αυτού έχουν προσροφηθεί από τα εδαφικά ορυκτά.
- Οργανική ύλη - η παρουσία οργανικών ενώσεων στα εδάφη φαίνεται να αυξάνει την διαθεσιμότητα του φωσφόρου στο έδαφος.
- Χρόνος αντίδρασης και θερμοκρασία – ο ρυθμός των περισσοτέρων χημικών και βιολογικών αντιδράσεων αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, το ίδιο φαίνεται να ισχύει και στις αντιδράσεις φωσφόρου.
- Πλημμύρες – στα περισσότερα εδάφη μετά από πλημμύρα παρατηρείται αύξηση της διαθεσιμότητας του φωσφόρου στο έδαφος, κυρίως λόγο της μετατροπής του Fe^{3+} σε Fe^{2+} και της υδρόλυσης του Al. Άλλοι μηχανισμοί που οδηγούν στην αύξηση της διαθεσιμότητας του φωσφόρου είναι η διάλυση, η υδρόλυση του Fe, η αύξηση της ανοργανοποίησης του οργανικού φωσφόρου και της διαλυτότητας του Ca.

Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι επειδή ο φώσφορος που βρίσκεται στην επιφάνεια του εδάφους είναι εκτεθειμένος σε επιφανειακή απορροή και διάβρωση πρέπει να εφαρμόζονται σωστές πρακτικές όργωσης. Όταν ο φώσφορος εφαρμόζεται επιφανειακά με τη μορφή λιπάσματος ή κοπριάς , υπάρχει πιθανότητα για μεγάλες απώλειες διαλυτού φωσφόρου κατά τη διάρκεια των επομένων ημερών μετά την εφαρμογή του, καθώς η συγκέντρωση του διαλυτού P στην επιφάνεια του εδάφους αυξάνεται ιδιαίτερα. Με τον καιρό, η πιθανότητα για περαιτέρω απώλειες διαλυτού φωσφόρου μετά την εφαρμογή του μειώνεται δραματικά. Αυτό οφείλεται στην απορρόφηση του διαλυτού φωσφόρου επιφάνεια του εδάφους από ορυκτά και οργανική ύλη, με την μορφή οξειδίων του σιδήρου και του αλουμινίου, καθώς και με αυτήν του ανθρακικού ασβεστίου σε ασβεστολιθικά εδάφη. Επιπλέον, μεγάλο μέρος του φωσφόρου μπορεί να απορροφηθεί σε ένα αδρανές μείγμα που δεν μεταβάλλεται εύκολα από τη διάβρωση, με αποτέλεσμα τη μικρότερη απώλεια των ασταθών και μη ασταθή μορφών φωσφόρου λόγω επιφανειακής απρροής [12].

Η αυξημένη αδρανοποίηση είναι άλλο ένα αποτέλεσμα της κοπριάς που εφαρμόζεται μειώνει το ενδεχόμενο απώλειας φωσφόρου με την πάροδο του

χρόνου μετά την εφαρμογή. Μέρη του οργανικού υλικού που περιέχεται στην κοπριά προσφέρει πυρήνες που προσελκύουν άργιλο και λάσπη.

Η προστιθέμενη οργανική ύλη ενεργοποιεί την μικροβιακή δραστηριότητα. Τα βακτήρια μπορούν να εκλύουν μία κολλώδη ουσία που δρα ως συγκολλητικό για τα σωματίδια του εδάφους. Η κολλώδης αυτή ουσία των μυκήτων επίσης λειτουργεί με σκοπό τη ένωση σωματιδίων και μικροοργανισμών σε μικρο-αδρανή υλικά (<0,25-mm διαμέτρου) μαζί για να σχηματίσουν μακρο-αδρανή (> 0,25-mm διαμέτρου). Περισσότερη συσσώρευση έχει ως αποτελέσματα καλύτερη διείσδυση των υδάτων, μικρότερη διάβρωση και λιγότερες επιφανειακές απορροές, συνεπώς μικρότερες απώλειες φωσφόρου.

Με την κυκλική κίνηση των προαναφερθέντων διεργασιών ολοκληρώνεται και ο κύκλος του φωσφόρου.

2.5. Εδαφικοί ορίζοντες

Είδη Εδαφών: Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι εδαφών, και κάθε ένας από τους οποίους έχει μοναδικά χαρακτηριστικά, όπως το χρώμα, την υφή, τη δομή, περιεχόμενο σε ανόργανα άλατα και βάθος. Το είδος του εδάφους σε μια περιοχή βοηθά καθορίζει και το είδος των φυτών που μπορούν να αναπτυχθούν. Υπάρχουν 12 τύποι εδαφών οι οποίοι είναι οι εξής: Alfisols, Aridisols, Entisols, Histosols, Inceptisols, Mollisols, Oxisols, Spodosols, Ultisols, Gelisols, Andisols, και Vertisols [13].

Σχηματισμός εδάφους: Το έδαφος σχηματίζεται αργά καθώς οι βράχοι (μητρικό υλικό) διαβρώνεται σε μικρά τμήματα κοντά στην επιφάνεια της γης. Organic. Η οργανική ύλη αποσαρθρώνεται και αναμιγνύεται με ανόργανα υλικά (σωματίδια από πέτρα, τα ανόργανα συστατικά και το νερό) για να δημιουργήσουν το έδαφος.

Εδαφικοί ορίζοντες (στρώματα): Το έδαφος απαρτίζεται από διαφορετικά οριζόντια στρώματα. Αυτά τα στρώματα καλούνται ορίζοντες. Κυμαίνονται από πλούσια σε οργανικές ενώσεις ανώτερα στρώματα (χούμο και φυτική γη) εως τα

υποκείμενα βραχώδη στρώματα (υπέδαφος, υπολλειμματα βράχων και υπόβαθρο)[14].

Τα περισσότερα εδάφη έχουν ευδιάκριτο προφίλ ή ακολουθία της ορίζοντιας στρωματοποίησης. . Γενικά, οι ορίζοντες προκύπτουν από τις διεργασίες της χημικής διάβρωσης, της κυκλοφορία της οργανικής ύλης στα κατώτερα εδαφικά στρώματα μέσω της καθοδικής κίνησης του νερού (έκπλυση-eluviation), την προσχώρηση της οργανικής ύλης στα κατώτερα στρώματα λόγο της προηγούμενης διεργασίας (illuviation), και τη βιολογική αποσύνθεση. Ένα τυπικό έδαφος μπορεί να παρουσιαστεί σχηματικά σε πέντε ορίζοντες οι οποίοι είναι οι: O, A, B, C και E. Οι ορίζοντες παρουσιάζονται και σχηματικά στο σχήμα 2.4. που παρατίθεται παρακάτω.

Ο ορίζοντας Ο είναι το υψηλότερο στρώμα στα περισσότερα εδάφη. Αποτελείται κυρίως από φυτικά υπολείματα, σε διάφορα στάδια της αποσύνθεσης και χούμο.

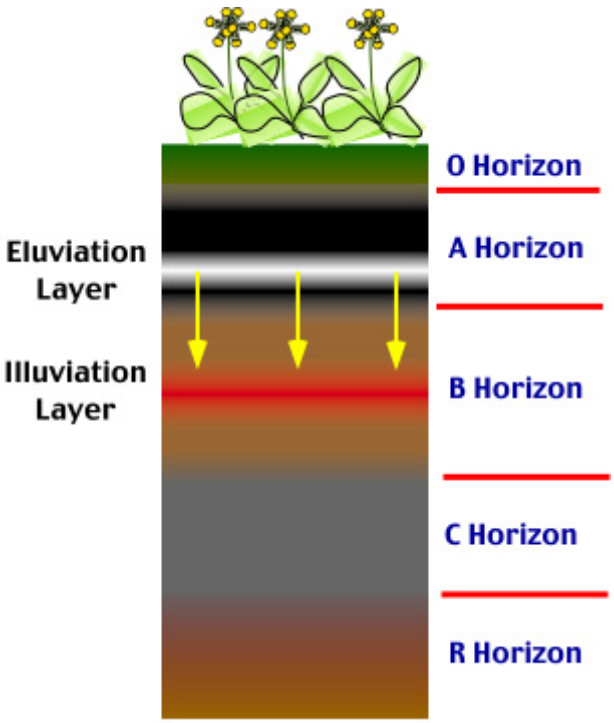
Ο ορίζοντας Α βρίσκεται κάτω από το στρώμα Ο. Αυτό το στρώμα αποτελείται κυρίως από ανόργανα σωματίδια και έχει δύο χαρακτηριστικά: είναι το στρώμα στο οποίο ο χούμος και άλλα οργανικά υλικά αναμειγνύονται με ανόργανα σωματίδια και είναι μια ζώνη μετατόπισης από την οποία λόγω έκπλυσης έχουν απομακρυνθεί λεπτότερα σωματίδια και διαλυτές ουσίες, οι οποίες μπορεί να μετακινηθούν σε χαμηλότερο στρώμα. Για αυτό το λόγο, ο ορίζοντας Α έχει συνήθως σκούρο χρώμα απαλός στην υφή. Ο ορίζοντας Α συνήθως διαφοροποιείται σε έναν πιο σκοτεινό ανώτερο ορίζοντα ή ορίζοντα οργανικής συσσώρευσης, και σε έναν κατώτερο ορίζοντα που παρουσιάζει απώλεια οργανικής ύλης λόγω της έκπλυσης σε κατώτερα στρώματα.

Το σχετικό πάχος των οριζόντων αυτών ποικίλλει πολύ σύμφωνα με την παροχή οργανικών κομματιών, το βαθμό που αυτά βρίσκονται σε αποσύνθση, την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης και έκπλυσης και την ηλικία του προφίλ [22].

Ο Β ορίζοντας είναι ένα ανόργανο εδαφικό στρώμα που επηρεάζεται έντονα από πρόσχωρηση (illuviation) ουσιών από ανώτερα στρώματα από την διεργασία της έκπλυσης. Κατά συνέπεια, αυτό το στρώμα υλικού παραλαμβάνει υλικά από τον Α ορίζοντα. Επίσης ο Β ορίζοντας έχει υψηλότερη πυκνότητα από τον Α ορίζοντα λόγω του εμπλουτισμού του σε αργιλικά υλικά. Ο Β ορίζοντας μπορεί να είναι χρωματισμένος από τα οξείδια του σιδήρου και αλουμινίου ή από ανθρακικό ασβέστιο που προσχώρησε από τον Α ορίζοντα.

Ο C ορίζοντας αποτελείται από διαβρωμένο μητρικό υλικό. Η σύσταση του υλικού αυτού μπορεί ποικίλει από σωματίδια που κυμαίνονται στο μέγεθος χώματος εως αρκετά μεγαλύτερα πετρώματα. Ο C ορίζοντας επίσης δεν έχει επηρεαστεί σημαντικά από εδαφογενετικές διαδικασίες, μετατοπίσεις, ή/και οργανικές τροποποιήσεις.

Το τελικό στρώμα σε ένα εδαφικό προφίλ ονομάζεται ορίζοντας R.Αυτό το στρώμα του εδάφους συνίσταται απλώς σε μη διαβρωμένο υπόβαθρο.



Σχήμα 2.4. Τυπικά στρώματα που συναντώνται σε ένα εδαφικό προφίλ[15]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ- ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1. Δειγματοληψία

Για την ολοκλήρωση του 2^{ου} σταδίου της μεθόδου ΜΝΑ σκοπός της οποίας είναι να μελετηθούν και να ποσοτικοποιηθούν εργαστηριακά οι φυσικοί μηχανισμοί που παρατηρήθηκαν στο πρώτο, πραγματοποιήθηκε συλλογή στοιχείων από το πεδίο σε συγκεκριμένες ρυπασμένες περιοχές. Η δειγματοληψία των εδαφών πραγματοποιήθηκε στα τελη του Νοεμβρίου και στις αρχές του Δεκεμβρίου του 2007 και η επιλογή των σημείων αυτών είναι έγινε βάσει των εξής παρατηρήσεων:

- Λόγω της αλληλεπίδρασης του υπογείου νερού με το επιφανειακό καθώς και από την μελέτη της παρόχθιας ζώνης της Σπάρτης οι κρίσιμες διεργασίες γίνονται παρόχθια του ποταμού Ευρώτα. Συνεπώς η δειγματοληψία των εδαφών αποφασίστηκε να γίνει παρόχθια.

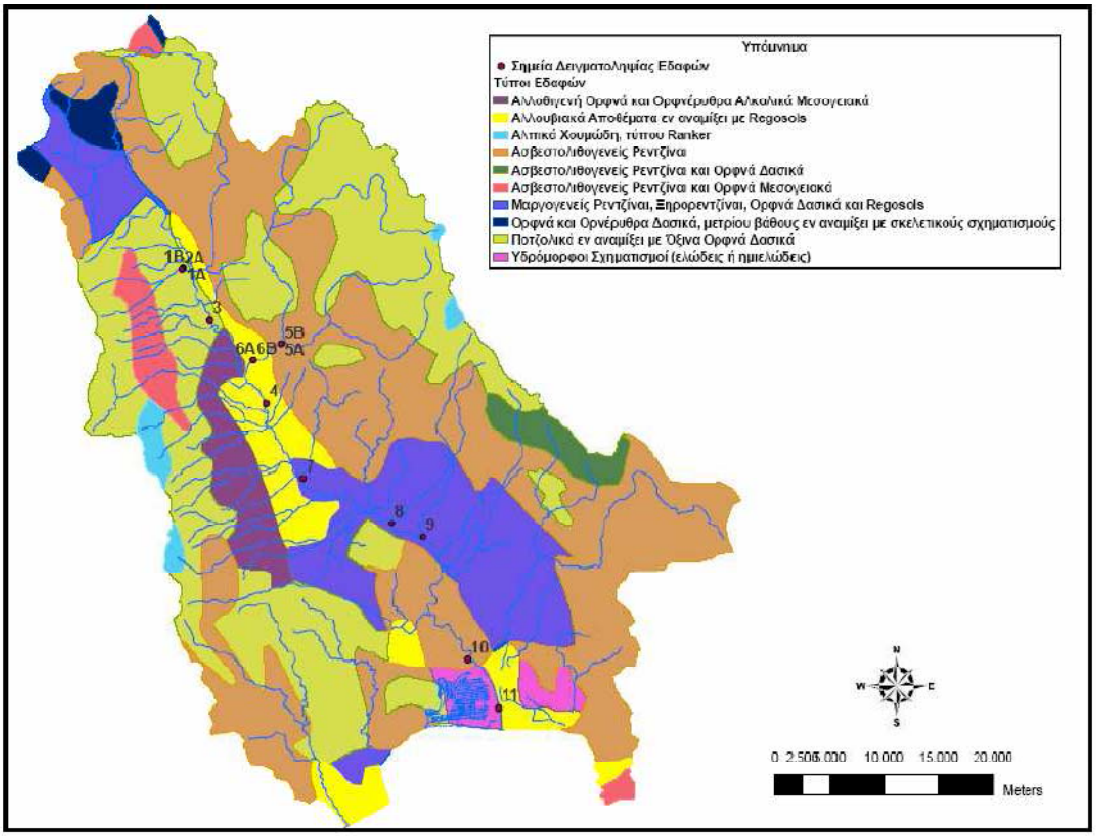
- Σύμφωνα με τον Εδαφολογικού Χάρτη της Ελλάδας (1:1.000.000, 1967) στη λεκάνη απορροής του Ευρώτα εντοπίζονται 11 διαφορετικοί τύποι εδαφών. Οι τύποι που συναντώνται κατά μήκος του ποταμού Ευρώτα είναι 6, οι οποίοι καλύπτουν το 94% των τύπων που εμφανίζονται στο σύνολο της λεκάνης απορροής του Ευρώτα.

Η δειγματοληψία περιελάμβανε, πέρα από τα δείγματα σε σακούλες και δείγματα με δειγματολήπτη σε βάθος περίπου 50cm. Συνολικά, λήφθησαν 19 δείγματα (10 πυρήνες και 9 επιφανειακά δείγματα) από 11 διαφορετικές περιοχές της λεκάνης του Ευρώτα. Κατά μήκος της παράκτιας ζώνης του Ευρώτα λήφθησαν δείγματα από την περιοχή κοντά στο Βιβάρι, τον Καραβά, τη Σπάρτη, τη Σκούρα, τον Βρονταμά, το Παλαιομονάστηρο, τη Σκάλα και τις εκβολές. Οι τύποι εδαφών σύμφωνα με τον εδαφολογικό χάρτη είναι οι 1, 5, 7, 8 και 11 δηλαδή στο σύνολο 5 διαφορετικοί τύποι. Οι τύποι αυτοί αν και είναι λιγότεροι από τους αρχικά προβλεπόμενους καλύπτουν το 89% της λεκάνης. Στον πίνακα 3.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται ορισμένα στοιχεία για τα εδάφη που επιλέχθηκαν να μελετηθούν στην

παρούσα εργασία. Επίσης στο χάρτη 3.2 παρουσιάζονται εποπτικά οι περιοχές δειγματοληψίας.

Αριθμός εδάφους	Τοποθεσία	ημερομήνια συλλογής
1α	Βαθύρεμα Καστορίου	29/11/2007
5α	Οινούντας μετά την ένωση με τον ποταμό Σοφρώνη	30/11/2007
6α	Οινούντας στην γέφυρα Κελεφίνας	30/11/2007
8α	Βρονταμάς	1/12/2007
10α	Σκάλα	1/12/2007
11	Εκβολές Ευρώτα	1/12/2007
12α	Ανώγεια ελαιουργείου μετά κατσίγαρο	1/12/2007

Πίνακας 3.1 Περιοχές μελέτης



Χάρτης 3.2: Σημεία προκαταρκτικής δειγματοληψίας εδαφών παράκτιας ζώνης στη λεκάνη απορροής του Ευρώτα

Εικόνα 3.2 Επιφανειακά δείγματα

Τα εδάφη αυτά θα μελετηθούν ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες τους, στη συνέχεια θα γίνουν για την διερεύνηση των διεργασιών φυσικής αποκατάστασης των ρυπαντών. Συγκεκριμένα θα μελετηθούν οι διεργασίες φυσικής αποκατάστασης για το άζωτο (απονιτροποίηση, προσρόφηση και εκρόφηση στο έδαφος) και τον φώσφορο (προσρόφηση και εκρόφηση στο έδαφος). Τα πειράματα θα γίνουν σε συνθήκες διαλείποντος έργου και βάσει των αποτελεσμάτων θα μελετηθεί η κινητική των αντιδράσεων και θα διευκρινιστεί τελικά αν η φυσική αποκατάσταση είναι εφικτή ή αν πρόκειται να σταματήσει στο μέλλον (Νικολαΐδης Ν. κ.ά., 2006).

3.2. Περιγραφή περιοχής μελέτης

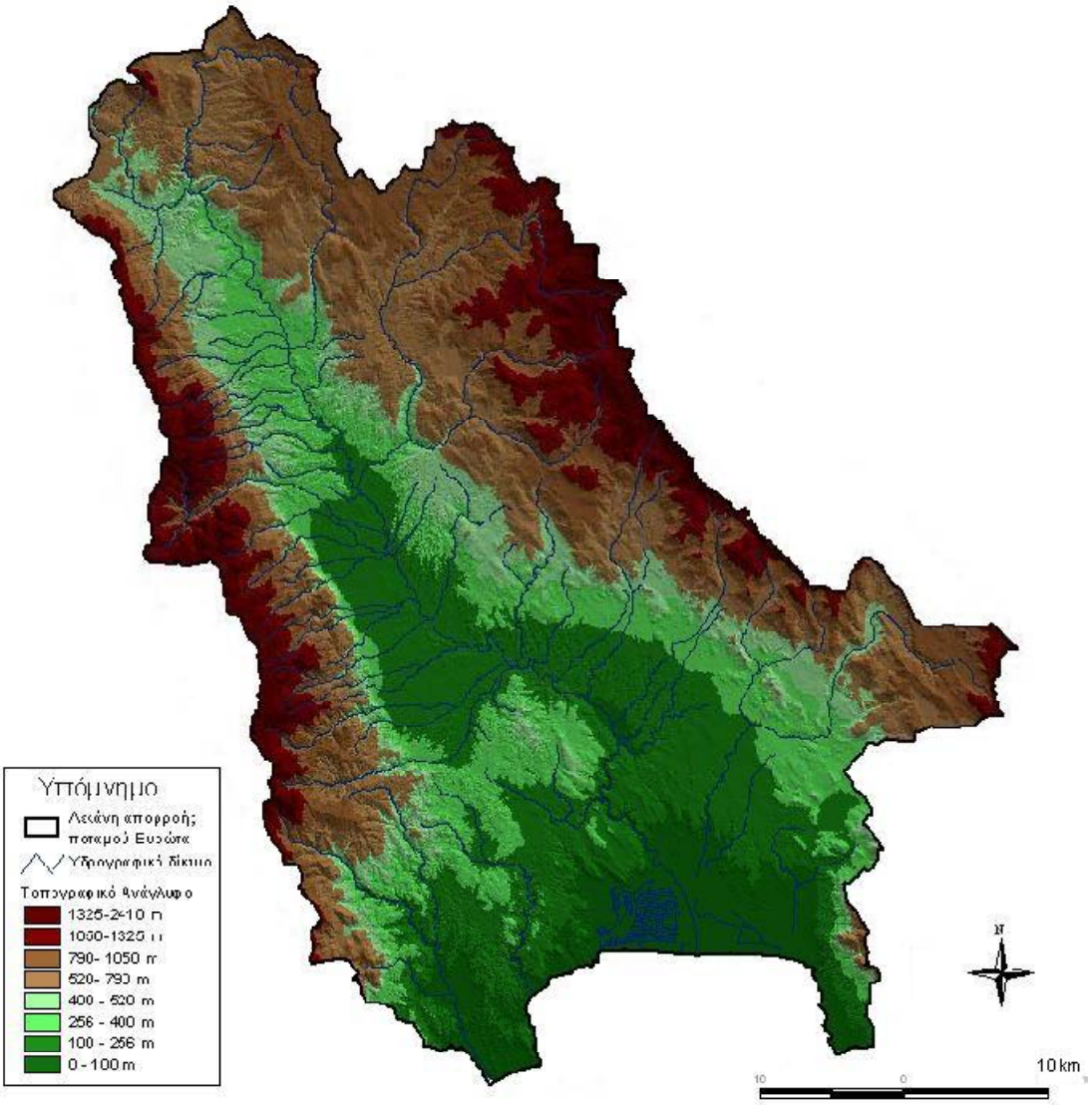
3.2.1. Γεωγραφική θέση

Η περιοχή μελέτης της παρούσας διπλωματική εργασίας είναι η λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα. Η λεκάνη βρίσκεται στο νοτιοανατολικό τμήμα της Πελοποννήσου και η συνολική της έκταση υπολογίζεται στα 2.420 km^2 . Η μεγαλύτερη έκτασή της βρίσκεται στα όρια του νομού Λακωνίας, ενώ περιλαμβάνει και μικρά τμήματα του νομού Αρκαδίας. Οι κύριοι ορεινοί όγκοι που καλύπτουν τη λεκάνη είναι αυτοί του Πάρνωνα και του Ταΰγετου οι οποίοι διασχίζονται από τον ποταμό Ευρώτα. Ο Ευρώτας πηγάζει κοντά στην Μεγαλόπολη, διασχίζει τον Νομό Λακωνίας, ενώ οι εκβολές του βρίσκονται στον μύχο του Λακωνικού κόλπου. Το μήκος του υπολογιζέται σε περίπου 82 km. Η λεκάνη απορροής συνορεύει βόρεια και βορειοανατολικά με το νομό Αρκαδίας, δυτικά με το νομό Μεσσηνίας ενώ νότια βρίσκεται ο Λακωνικός κόλπος.

3.2.2. Γεωμορφολογικά στοιχεία

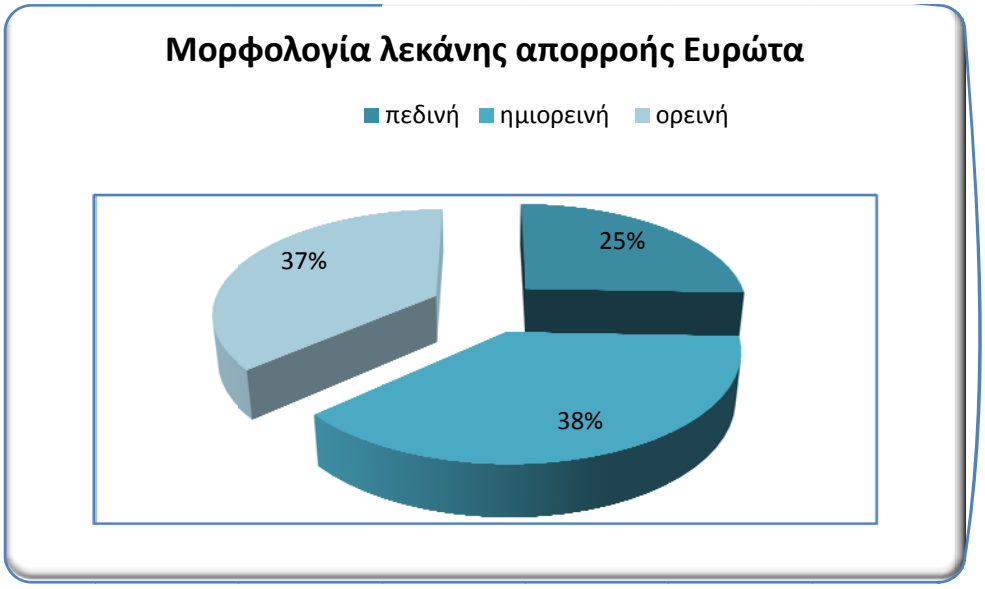
Από γεωμορφολογικής πλευράς το μεγαλύτερο τμήμα της λεκάνης είναι ορεινό και ημιορεινό. Αναλυτικά η μορφολογία της λεκάνης παρουσιάζεται στο διάγραμμα 665. Μεγάλο μέρος της λεκάνης καλύπτουν οι δύο μεγάλοι ορεινοί όγκοι τουΤαϋγέτου και του Πάρνωνα. Η υψηλότερη κορυφή του Ταϋγέτου είναι οΠροφήτης Ηλίας (2.404 m), μέρος του οποίου βρίσκεται στο Ν. Μεσσηνίας ενώ του άρνωνα είναι η Μεγάλη Τούρλα ή Μαλεβός (1.936 m), η οποία όμως βρίσκεταιβορειότερα της λεκάνης. Μέσα στη λεκάνη βρίσκονται οι δυο επόμενεςυψηλότερες κορυφές του Πάρνωνα, η Γαϊτανοράχη (1.891m) και η Μαδαρή(1.686m).

Άναμεσα από του δύο μεγάλους ορεινούς όγκους σχηματίζονται δύο πεδιάδες, η κοιλάδα της Σπάρτης και αυτή της Σκάλας. Επιπλέον, στην λεκάνη απορροής του ποταμού περιλαμβάνονται ένα μικρό κομμάτι της πεδιάδας της περιοχής των Μολάων και του Γυθείου.



Χάρτης 4-1: Ανάγλυφο της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα

Η κοιλάδα της Σπάρτης αποτελεί μια μακρόστενη κοιλάδα με ΒΔ - ΝΑ διεύθυνση εύρους 5km και μήκους περίπου 12km.Το υψόμετρο της κυμαίνεται από 160 ως και 300m και κλίσεις εδάφους, που κυμαίνονται από 2-8% με γενική διεύθυνσηαπό τον Ταΰγετο προς τον Πάρνωνα. Στο κέντρο περίπου της κοιλάδαςπαρατηρούνται λοφώδεις εξάρσεις, οι οποίες κατανέμονται γραμμικά,παράλληλα με τη γενική διεύθυνση της κοιλάδας. Η κοιλάδα διατρέχεται κατά πλάτος και στο ανατολικό της άκρο από τον ποταμό Ευρώτα και κατά μήκος από μια σειρά δευτερευόντων υδρορεμάτων παροδικής ροής με γενική διεύθυνση κάθετη προς τον Ευρώτα, στον οποίο κι εκβάλλουν. Εκτείνεται προς τα βόρεια μέχρι την πρωτεύουσα του νομού, Σπάρτη, ενώ νότια οριοθετείται από το υδατόρευμα Ρασίνα. Ανατολικά και δυτικά η περιοχή οριοθετείται από τους ορεινούς όγκους του Πάρνωνα και του Ταϋγέτου αντίστοιχα (Αντωνάκος Α., 1997).



Διάγραμμα 3.1. Μορφολογία λεκάνης απορροής ποταμού Ευρώτα

Η περιοχή της Σκάλας περιλαμβάνει μια πεδιάδα που καταλήγει στον Λακωνικό κόλπο. Οι οροσειρές φτάνουν σε υψόμετρα 200-340m δυτικά και βορειοδυτικά και μέχρι 900m ανατολικά. Οι κλίσεις στην βόρεια λοφώδη περιοχή είναι πιο μικρές από αυτές που παρουσιάζονται ανατολικά και δυτικά και παρουσιάζουν μέσο υψόμετρο 160-180m. Η περιοχή της Σκάλας μπορεί να διακριθεί σε τρεις υπο-περιοχές: (1) την περιοχή του Τρινάσσου, δυτικά του ποταμού Ευρώτα, (2) την περιοχή του Έλους, ανατολικά του ποταμού Ευρώτα, και (3) την περιοχή της Γλυκόβρυσης (Ανδριανάκη Μ., 2007)[5]

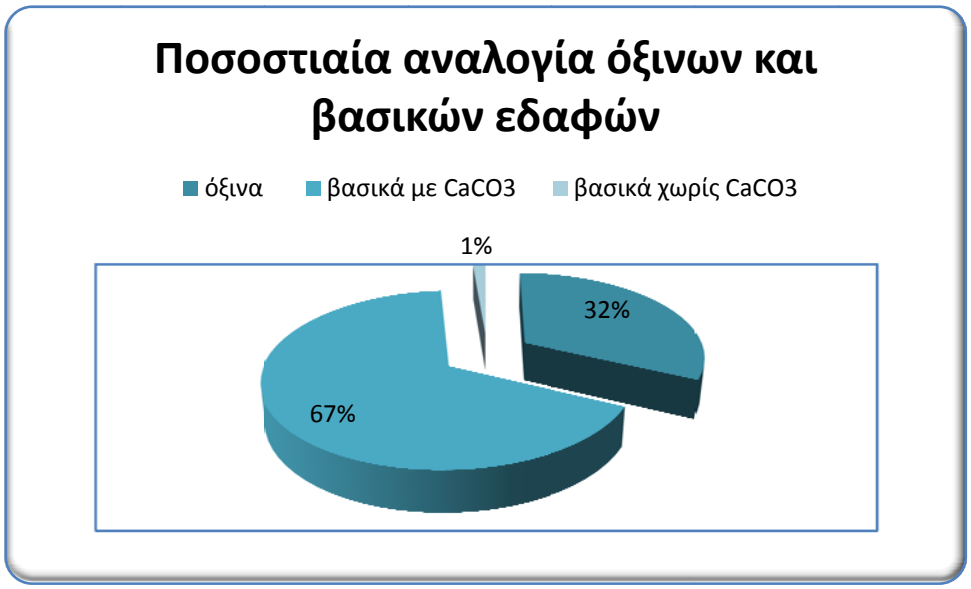
3.2.3. Εδαφολογικά στοιχεία

Στον χάρτη 4.1 παρουσιάζονται οι διάφοροι τύποι εδαφών που εντοπίζονται στην λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα. Ο χάρτης αυτός δημιουργήθηκε με της βοήθεια του προγράμματος ArcView 9.2 και αποτελεί το αποτέλεσμα της ψηφιοποίησης του Εδαφολογικού Χάρτη της Ελλάδας (1:1.000.000), ο οποίος συντάχθηκε το 1967 από στο Ινστιτούτου Εδαφολογίας και Λιπασματολογίας του ΥπουργείουΓεωργίας.

Τα εδάφη της περιοχής χωρίζονται σε στις εξής τρείς κατηγορίες:

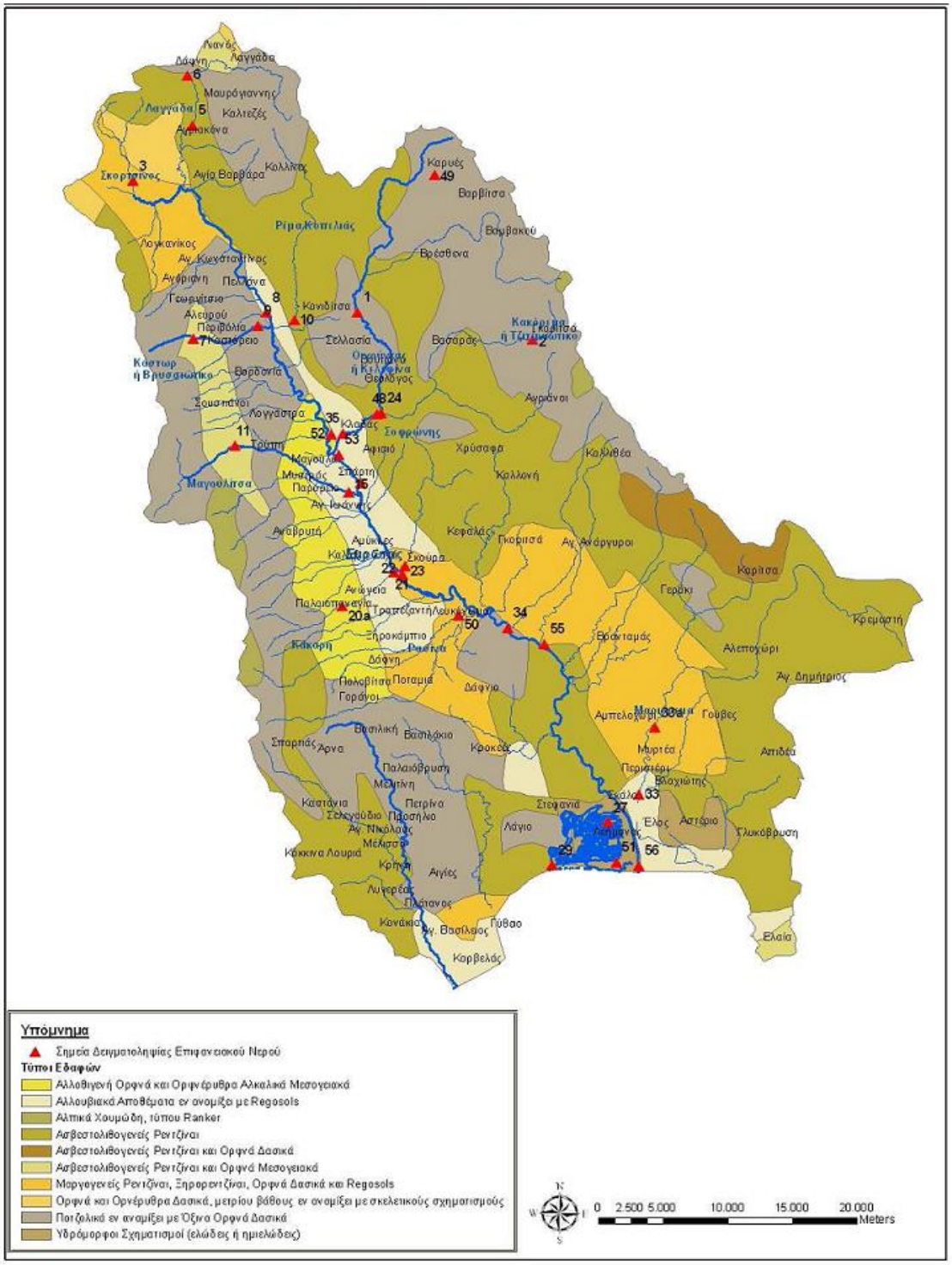
- Κορεσμένα με βάσεις που περιέχουν ελεύθερο $CaCO_3$
- Κορεσμένα με βάσεις που δεν περιέχουν ελέυθερο $CaCO_3$
- Οξινα που δεν περιέχουν $CaCO_3$

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά παρουσιάζονται εποπτικά και στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2. Ποσοστιαία αναλογία όξινων και βασικών τύπων εδαφών

Το μητρικό πέτρωμα του εδάφους, οι συνθήκες τουανάγλυφου, τα υδρολογικά χαρακτηριστικά και η βλάστηση είναι μερικοί από τους παράγοντες που διαμορφώνουν, τη φυσιογνωμία και τον χαρακτήρα των τύπων των εδαφών. Η έκταση και η επί % αναλογία της συνολικής έκτασης της λεκάνης απορροής του Ευρώτα, παρατίθενται στον Πίνακα 4-1. Παρόλα αυτά, επειδή το έδαφος είναι ένας «ζωντανός» οργανισμός δέχεται τις επιδράσεις του περιβάλλοντος αλλά και αυτές των ανθρωπογενών επεμβάσεων με αποτέλεσμα να αναμένονται έντονες διαφοροποιήσεις όσον αφορά στους τύπους των εδαφών από το 1967 μέχρι σήμερα.

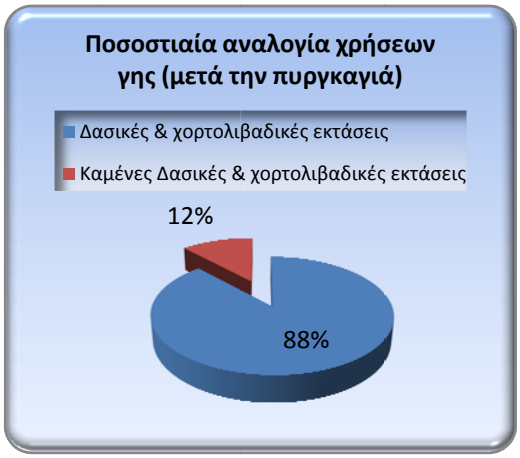


Χάρτης 4-1: Εδαφολογικός χάρτης της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα

3.2.4. Χρήσεις γης

Οι κύριες χρήσεις γης πριν την πυρκαγιά του 2007 ήταν κατά ένα ποσοστό της τάξης του 61% φυσικές επιφάνειες, δάση και λειβάδια ενώ περίπου το 37% ήταν καλλιεργήσιμες εκτάσεις και μόλις το 0,7 % αστικές εκτάσεις (Νικολαΐδης κ.ά., 2006). Στα σχήματα που

ακολουθούν παρατίθενται λεπτομερώς τα στοιχεία των χρήσεων γης πριν και μετά την πυρκαγιά που έκαψε 216 km^2 δάσους, χορτολιβαδικής έκτασης και ελαιοδέντρων στην περιοχή του πάρνωνα.



3.2.5. Γεωλογικά στοιχεία

Η γεωμορφολογική εικόνα της Πελοποννήσου και των νησιών των τριών υδατικών διαμερισμάτων της είναι αποτέλεσμα αφενός της γεωλογικής και τεκτονικής δομής και αφετέρου των εξωγενών διεργασιών που επέδρασαν επί αυτής (π.χ. κλίμα). Κυρίαρχο ρόλο στην τεκτονική της Πελοποννήσου που συνδέεται άμεσα με την υδρογεωλογική λειτουργία των επιμέρους ενοτήτων, αποτελεί η επώθηση της ζώνης Ωλονού – Πίνδου πάνω στην ζώνη Τρίπολης. Στην περιοχή της Πελοποννήσου αναπτύσσονται οι περισσότερες από τις

εξωτερικές γεωτεκτονικές ενότητες που δομούν τον Ελληνικό χώρο και συγκεκριμένα η Ζώνη Παξών ή Προαπούλιος, η Ιόνια ζώνη, η Ζώνη Γαβρόβου – Τρίπολης, Ζώνη Πίνδου και Μεταλπικοί σχηματισμοί.

Από γεωλογικής άποψης στην πεδιάδα της Σπάρτης παρουσιάζονται Πλειο-πλειστοκαινικά ιζήματα που αποτελούνται από κροκαλοπαγή, αργιλούχες και πηλούχες άμμους αλλά και μάργες. Η απόθεσή τους έλαβε χώρα σε διαδοχικά ποτάμια και λιμναία περιβάλλοντα. Αντίστοιχα, τα ολοκαινικά ιζήματα της περιοχής δομούνται από αλλουβιακά ριπίδια στα δυτικά και αποθέσεις πεδιάδας πλημμύρας ποταμού στα ανατολικά. Η περιοχή χαρακτηρίζεται από ένα καθεστώς εφελκυσμού, το οποίο εκφράζεται με κανονικά ρήγματα ΒΔ-ΝΑ διεύθυνσης και κάθετα προς αυτά.

3.2.6. Υδρογεωλογικά στοιχεία

Η λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα με έκταση 2.420 Km2 και μέσο υψόμετρο περίπου 0 – 500 m, εκτείνεται ανάμεσα στα βουνά του Ταΰγετου δυτικά και του Πάρνωνα ανατολικά, τα Αρκαδικά βουνά βόρεια και τον Λακωνικό Κόλπο νότια. Το υδρογραφικό δίκτυο του ποταμού Ευρώτα παρουσιάζει συνολικό μήκος περίπου 82 km. Στον ποταμό συμβάλλουν μια σειρά από παραποτάμους και χείμαρρους, εφήμερου κυρίως χαρακτήρα, ενώ τροφοδοτείται και από μία σειρά πηγών διαλείπουσας ή σταθερής παροχής, πολλές από τις οποίες βρίσκονται κατά μήκος της κοίτης του. Οι πηγές τροφοδοτούνται από διάφορα καρστικά συστήματα (Σκορτσίνου-Δυρραχίου, κεντρικού Ταϋγέτου, κεντρικού Πάρνωνα κλπ.). Από τις σταθερής παροχής πηγές, σημαντικότερες είναι αυτές του Σκορτσίνου (Αρκαδία), του Βιβαρίου (στην κοιλάδα της Σελλασίας) και αυτές της Κονιδίτσας (κοντά στο ομώνυμο χωριό). Χαρακτηριστικό του Ευρώτα είναι η ύπαρξη τμημάτων κατά μήκος του, που στερεύουν το καλοκαίρι, λόγω της υπεράντλησης του νερού των πηγών και του υπογείου νερού που τον τροφοδοτούν για αρδευτικούς λόγους [5].

3.3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.3.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Αρχικά τα 7 επιφανειακά δείγματα που επιλέχθηκαν για μελέτη απλώθηκαν για 24 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας με φυσική ξήρανση. Την φυσική διαδικασία της ξήρανσης ακολούθησε η ξήρανση των δειγμάτων σε φούρνο στους $40^{o}C$ για 3 ημέρες με σκοπό την ολική απομάκρυνση της απομένουσας υγρασίας από τα δείγματα.

Την διαδικασία της ξήρανσης ακολούθησε κοσκίνιση των δειγμάτων με σκόπο την κατακράτηση και διαχωρισμό υπολειμάτων από φύλλα και χάλικες διαμέτρου d>2mm. Σημειώνεται οτι πραγματοποιήθηκε ένωση και ομογενοποιήση των δειγμάτων $1B_1$ και $1B_2$ σε ένα μείγμα και αντίστοιχη ένωση των δειγμάτων $6B_1$ και $6B_2$.

3.3.2. Προσδιορισμός φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του εδάφους.

Όσον αφορά τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του εδάφους πραγματοποιήθηκε μέτρηση των εξής παραμέτρων:

- Κοκκομετριά
- pH
- ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)
- οργανικός άνθρακας (OM)
- ολικό Kjeldahl άζωτο (TKN) σε στερεά δείγματα

3.3.2.1. Κοκκομετρία

Με την μέθοδο της κοκκομετρικής ανάλυσης προσδιορίζονται οι διαστάσεων των κόκκων ενός μείγματος και μελετάται η κατανομή τους στη μάζα του συνδετικού υλικού μέσα στο οποίο περιέχονται.

Οι πληροφορίες που εξάγονται από την κοκκομετρική ανάλυση μας διευκολύνουν να προβλέψουμε τη συμπεριφορά των εδαφών, όσον αφορά τη δυνατότητα κίνησης του υπόγειου νερού (διήθηση) μέσα από τα κενά μεταξύ των κόκκων και να εκτιμήσουμε

δυνατότητα μεταφοράς ρύπων στον υπόγειο υδροφορέαστους, αλλά και την δυνατότητα προσρόφησης τους στους πόρους του δείγματος.

Για την κοκκομετρική ανάλυση στα δείγματα χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο πολυφωσφορικό νάτριο (Na_3PO_4) και η μέτρηση έγινε σύμφωνα με την μέθοδο Βουγιούκος [23] και για τα 7 δείγματα. Η διαδικασία έχει ως εξής:

- Ζύγισμα 50 gr δείγματος
- Προσθήκη του ζυγισμένου δείγματος σε ποτήρι ζέσεως 500 ml
- Προσθήκη 100 ml διαλύματος πολυφωσφορικού νατρίου (Na_3PO_4) στο ποτήρι ζέσεως
- Τοποθέτηση του δείγματος σε επωαστικό κλίβανο για 24 ώρες σε θερμοκρασία 20^oC.
- Προσθήκη του δείγματος σε ογκομετρικό κύλινδρο των 1205 ml.
- Προσθήκη απιονισμένου νερού στον ογκομετρικό κύλινδρο μέχρι την τιμή των 1140 ml.
- Ανάδευση του δείγματος 5 φορές με έμβολο
- Τοποθέτηση αερόμετρου στον ογκομετρικό κύλινδρο
- Με το πέρας 40 δευτερολέπτων από την τοποθέτηση του αερομέτρου σημειώνεται η πρώτη μέτρηση
- Η δεύτερη μέτρηση σημειώνεται μετά από δύο ώρες

3.3.2.2. Μέτρηση pH

Το pH είναι ένας εύχρηστος τρόπος έκφρασης της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου σε ένα υδατικό διάλυμα. Συγκεκριμένα, με "pH" συμβολίζεται ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου [H+] σε ένα διάλυμα. Δηλαδή: pH=-log[H+]. Το pH αποτελεί μέτρο οξύτητας ή αλκαλικότητας μιας χημικής ουσίας, εξ ου και αναφέρεται ως ενεργός οξύτητα. Για την μέτρηση του pH των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φορητό πεχάμετρο της εταιρείας Orion, 250A. Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με ειδικά ηλεκτρόδια. χρησιμοποιώντας την αρχή της ποτενσιομετρικής μέτρησης του pH, που προσδιορίζει την ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου σε ένα διάλυμα. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με την χρήση ενός ενδεικτικού ηλεκτρόδιου και ενός

ηλεκτροδίου αναφοράς. Το δυναμικό του ενδεικτικού ηλεκτροδίου εξαρτάται εκλεκτικά από την ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα. Η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια, έπειτα από βαθμονόμηση, δίνει το pH.

Η εργαστηριακή μέτρηση του pH είχε ως εξής:

- Προσθήκη 20gr από κάθε δείγμα σε beaker
- Προσθήκη 40 ml απιονισμένου νερού στα beaker
- Ανάδευση διαλυμάτων
- Στην συνέχεια τα δείγματα αφήνονται σε ηρεμία για 10 λεπτά
- Ανάδευση διαλυμάτων
- Τα δείγματα αφήνονται σε ηρεμία για 5 λεπτά
- Βαθμονόμηση του πεχαμέτρου
- Μέτρηση του pH, με προσεκτική τοποθέτηση του ηλεκτροδίου στο διάλυμα αποφεύγοντας να ακουμπήσει στο ίζημα που έχει δημιουργηθεί

3.3.2.3. Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα διαλύματος είναι μια μαθηματική έκφραση της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, το σθένος τους, την κινητικότητα τους, τη συγκέντρωση τους, τη θερμοκρασία, το ιξώδες του διαλύματος και το μέγεθος της διαφοράς δυναμικού, με την οποία γίνεται η μέτρηση. Μετριέται σε Siemens (S) και είναι το αντίστροφο της αντίστασης.

Για την μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας απαιτούνται 100 gr από κάθε δείγμα. Στα δείγματα που δεν υπήρχε επαρκής ποσότητα χρησιμοποιήθηκαν 50 gr δείγματος. Η διαδικασία έχει ως εξής:

- Ζύγιση 100 gr χώματος από κάθε δείγμα
- Τοποθέτηση των δειγμάτων σε γυάλινη φιάλη
- Προσθήκη 100 ml απιονισμένου νερού (nanopure) σε ογκομετρικό κύλινδρο

- Προσθήκη του απιονισμένου νερού στη γυάλινη φιάλη που περιέχει το δείγμα, στάγδην με ταυτόχρονα ανάδευση του μίγματος με σπάτουλα
- Η διαδικασία ολοκληρώνεται μόλις το μίγμα κορεστεί (πάστα κορεσμού) και γίνει ομογενές
- Με την ομογενοποίηση του μίγματος καταγράφεται η ποσότητα νερού που χρησιμοποιήθηκε
- Το μίγμα ηρεμεί για 2 ώρες
- Διήθηση δείγματος με την χρήση αντλίας. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται είναι 0,45 μm της εταιρείας Whatman
- Το εκχύλισμα τοποθετείται σε πλαστική φιάλη των 20 ml
- Πραγματοποιείται βαθμονόμηση του αγωγιμόμετρου
- Η διαδικασία μέτρησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ολοκληρώνεται με τοποθέτηση του ηλεκτροδίου στο εκχύλισμα και σημείωση της ένδειξης.

3.3.2.4. Μέτρηση οργανικού άνθρακα (ΟΜ)

Ο προσδιορισμός της οργανικής ύλης των δειγμάτων θα γίνει με την υπόθεση ότι οργανική ύλη εδάφους = οργανικός άνθρακας* διορθωτικός συντελεστής (Rosewell & Edwards 1988). Τα περιεχόμενα στην οργανική ύλη επηρεάζονται από το κλίμα, τις βιολογικές δραστηριότητες και τα κατά τόπους εδαφικά γνωρίσματα. Η οργανική ύλη είναι ένα πολύ σημαντικό συστατικό για την εκτίμηση της γονιμότητας, σταθερότητας, υδρολογίας και κατάστασης του εδάφους[17].

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της οργανικής ύλης των δειγμάτων, είναι η στοιχειομετρική μέθοδος της υγρής καύσης Walkey – Black [24], κατά την οποία ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται από διχρωμικό κάλιο παρουσία πυκνού θειικού οξέους. Η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που δεν ανάγεται καθορίζεται με τιτλοδότηση του δείγματος με θειικό σίδηρο και στοιχειομετρική ανάλυση. Η οργανική ύλη του εδάφους υπολογίζεται με την διαφορά μεταξύ συνολικού όγκου του προστιθέμενου διχρωμικού άλατος και του όγκου που τιτλοδοτείται μετά από την αντίδραση. Η βαθμονόμηση του θειικού σιδήρου πραγματοποιείται με ένα τυφλό διάλυμα. Η μέθοδος μετράει την ποσότητα του άνθρακα από τα κατάλοιπα των φυτών και ζώων, συμπεριλαμβάνοντας τον χούμο του εδάφους, αποκλείοντας όμως το κάρβουνο και τους

γαιάνθρακες. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα όταν το διχρωμικό κάλιο αντιδρά με τον οργανικό άνθρακα του εδάφους είναι η εξής:

$2K_2CrO_7 + 6H_2 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2Cr(SO_4)_3 + 3CO_2 + 8H_2 + 2K_2SO_4$

Η παραπάνω μέθοδος οξειδώνει περίπου το 70% του οργανικού άνθρακα που υπάρχει στο έδαφος, με συνέπεια να χρησιμοποιείται συντελεστής διόρθωσης για τα τελικά αποτελέσματα.

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής:

- Τοποθέτηση 1 gr χώματος από κάθε δείγμα σε κωνική φιάλη των 500ml
- Τοποθέτηση σε κάθε φιάλη 10 ml διχρωμικό κάλιο και σε μία φιάλη που προορίζεται για τυφλό δείγμα
- Προσθήκη 20 ml πυκνό θειικό οξύ για να μην οξειδωθεί ο σίδηρος
- Τα δείγματα αντιδρούν κάτω από τον απαγωγό για 20 λεπτά
- Προστίθενται 200 ml απιονισμένο νερό
- Προστίθενται 10 ml ορθοφωσφορικό οξύ (H_3PO_4) με σκοπό να αλλάξει απότομα ο δείκτης χρώμα
- Προσθήκη 2 ml του δείκτη διφαινυλαμίνη που αλλάζει το χρώμα του διαλύματος σε χαρακτηριστικό σκούρο μωβ μόλις πραγματοποιηθεί η εξουδετέρωση του διχρωμικού καλίου
- Τα δείγματα τιτλοδοτούνται με θειικό σίδηρο για να σημειωθεί πόσο σίδηρο καταναλώνουν. Ο σίδηρος προστίθεται στάγδην στο διάλυμα με ταυτόχρονη ανακίνηση της φιάλης
- Με την πρώτη αλλαγή χρώματος του διαλύματος από σκούρο μωβ σε πράσινο σταματά η προσθήκη θειικού σιδήρου
- Σημειώνεται η ποσότητα θειικού σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε

Στην διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν

- $FeSO_4$
- Διφαινυλαμίνη

- $K_2Cr_2O_7$
- H_3PO_4
- H_2SO_4
- Απιονισμένο νερό

Η μαθηματική εξίσωση που χρησιμοποιείται για την % ποσότητα του υπάρχοντος άνθρακα στο έδαφος είναι η εξής:

(%C)(gr) = 10*(1-B/A)*(0,3*f/Γ)

- Όπου B = ml διαλύματος θειικού σιδήρου 0,5 N που απαιτείται για την τιτλοδότηση του δείγματος που περιέχει 1 gr δείγματος
- Και όπου A = ml διαλύματος θειικού σιδήρου 0,5 N που απαιτείται για την τιτλοδότηση του τυφλού διαλύματος, το οποίο δεν περιέχει δείγμα.
- f = συντελεστής μετατροπής 1 ml διαλύματος 1N $K_2C_2O_7$ σε άνθρακα
- Γ = ποσότητα δείγματος εδάφους που χρησιμοποιήθηκε σε gr

Η επί τοις εκατό (%) περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ύλη δίνεται από τον τύπο:

(%C)*1,724 = 10*(1-B/A)*(0.3*f/Γ)*1.724

3.3.2.5. Χώνευση στερεών και μέτρηση TKN σε στερεά δείγματα

Total Kjeldahl Nitrogen ή TKN είναι το σύνολο του οργανικού αζώτου περιλαμβάνοντας, την αμμωνία, το αμμώνιο και τα νιτρικά. Είναι μέθοδος για τον ποσοτικό προσδιορισμό του αζώτου σε μία ουσία και έχει αναπτυχθεί από τον Johan Kjeldahl. Η μέθοδος έγκειται στην θέρμανση ουσίας με θειικό οξύ το οποίο αποσυνθέτει το οργανικό άζωτο. Η γενική εξίσωση για την χώνευση ενός οργανικού δείγματος είναι η εξής:

(1) Organic N + H_2SO4 → $(NH_4)SO_4 + H_2O + CO_4$ + παραπροϊόντα

(2) $(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2NH_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$

(3) $2NH_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$ (χωρίς αλλαγή χρώματος)

(4) $(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$ (με αλλαγή χρώματος)

Η πειραματική διαδικασία ακολουθεί την παρακάτω μεθοδολογία:

- Ζύγιση 0,4 gr χώματος από κάθε δείγμα και τοποθέτηση τους στο Digesdahl digestion flask των 100 ml
- Προσθήκη 5 ml πυκνού θειικού οξέος στο flask
- Προσθήκη 6-10 boiling chips για να μην φτάνει εύκολα το δείγμα σε σημείο βρασμού
- Ρύθμιση θερμοκρασίας συσκευής στους 440°C.
- Μόλις επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία, ανοίγεται η παροχή νερού, ελέγχεται αν υπάρχει αναρρόφηση στην στήλη και τοποθετείται το flask και η στήλη πάνω στην θερμαντική εστία.
- Το δείγμα βράζει για 4 λεπτά. Προσοχή δεν πρέπει να εξατμιστεί όλο το διάλυμα.
- Προστίθενται στάγδην 12 ml H_2O_2 50%
- Όταν τελειώσει όλο το υδροξείδιο μετράται 1 λεπτό για να απομακρυνθεί η περίσσεια.
- Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία απομακρύνεται η στήλη μαζί με το flask και τοποθετείται σε μαρμάρινη επιφάνεια. Μετά από 1 λεπτό απομακρύνουμε την στήλη από το flask το οποίο αφήνεται να κρυώσει με κλειστό στόμιο
- Το χωνευμένο διάλυμα στην συνέχεια αραιώνεται με απιονισμένο νερό (nanopure) μέχρι ο συνολικός όγκος στο flask να γίνει 100 ml
- Στην συνέχεια το δείγμα φιλτράρεται για την απομάκρυνση στερεών, τοποθετείται σε καθαρό δοχείο και αποθηκεύεται στο ψυγείο.

Η ανάλυση του διηθήματος γίνεται στην συσκευή DR/2010 την εταιρείας Hach

3.3.3. Πείραμα προσρόφησης

Προσρόφηση φωσφόρου (PO_4^{3-}P)

Προσρόφηση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ιόντα ή μόρια μιας ουσίας (συνήθως οργανικού ρύπου) που είναι διαλυμένη στο εδαφικό νερό συγκεντρώνονται στην

επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων. Η φυσική προσρόφηση (physical adsorption) παρατηρείται σε ευρύ φάσμα ρύπων (και ως εκ τούτου αποκαλείται μη-συγκεκριμένη), οφείλεται στην επίδραση αδύνατων ελκτικών δυνάμεων ή δυνάμεων van der Waals μεταξύ μορίων. Τα μόρια που προσροφούνται δεν προσαρτιούνται σε ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας αλλά κινούνται ελεύθερα πάνω σε αυτή. Το υλικό που προσροφάται μπορεί να εμφανίσει συμπυκνωμένη διάταξη έτσι ώστε να σχηματισθούν μοριακές στρώσεις που επικάθονται η μια πάνω στην άλλη. Η φυσική προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη: μόλις μειωθεί η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο υδατικό διάλυμα, τα προσροφημένα μόρια εγκαταλείπουν την επιφάνεια πάνω στην οποία έχουν συγκεντρωθεί και επιστρέφουν στην υδατική διάλυση (το φαινόμενο αυτό, που είναι αντίθετο της προσρόφησης, ονομάζεται desorption)

Η προσρόφηση φωσφόρου είναι μία γεωχημική διεργασία σύμφωνα με την οποία αναδεικνύεται η ικανότητα ενός ιζήματος να προσροφά των φώσφορο και αποτελεί ένα πολύ σημαντικό δείκτη για την κατάσταση της εξεταζόμενης περιοχής. Η ποσοτικοποίηση των διαδικασιών του εδάφους, όπως η προσρόφηση, χρειάζεται για την πρόβλεψη των αναμενόμενων αποτελεσμάτων των γεωργικών και βιομηχανικών χημικών στο έδαφος. Η προσρόφηση επηρεάζεται από το είδος του εδάφους και από το βάθος καθώς συνήθως ελαττώνεται όσο αυτό αυξάνεται. Η ικανότητα προσρόφησης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας δωματίου 20°C. Κάθε πείραμα έγινε με διπλά δείγματα για κάθε ανάλυση με σκοπό την εξάλειψη πειραματικών σφαλμάτων. Για πιο αξιόπιστη καταγραφή των αποτελεσμάτων υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση των δύο επαναληπτικών μετρήσεων.

3.3.3.1. Προετοιμασία δείγμάτων- πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία προσρόφησης φωσφόρου που ακολουθήθηκε έχει ως εξής:

- Ζύγιση 5 gr εδάφους από κάθε δείγμα και για τις 5 μέρες του πειράματος. Κάθε δείγμα θα έχει και επαναληπτικό για την αποφυγή πειραματικών σφαλμάτων (δηλαδή 5 gr*5 μέρες*2 επαναλήψεις = 50 gr από κάθε δείγμα)
- Προσθήκη του ζυγισμένου δείγματος σε πλαστικά φιαλίδια των 100ml
- Προσθήκη 1ml φωσφορικής ένωσης συγκέντρωσης 1ppm P.

- Προσθήκη 99 ml εκχυλιστικού διαλύματος, το οποίο είναι μία προσομοίωση των ιδιοτήτων του νερού του ποταμού Ευρώτα.
    - Η σύνθεση του προσομοιωμένου νερού έγινε με προσθήκη των παρακάτω ενώσεων σε 3 L απιονισμένου νερού
        - 0.2805gr CaF_2
        - 0.6401 gr $MgSO_47H_2O$
        - 1.2204 gr $NaHCO_3$
        - 0,75 ml HCl
    - Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε μηχανές ανάδευσης για σωστή διάλυση των στερεών ενώσεων.
- Ανάδευση των διαλυμάτων στον μηχανικό αναδευτήρα, στις 200 στροφές/λεπτό
- Ρύθμιση του pH με προσθήκη NaOH (0,2 N) περίπου στο 8.
- Τα επόμενα βήματα ακολουθήθηκαν για κάθε δείγμα με ημερολογιακή σειρά από την 1^{η} μέχρι την τελευταία μέρα. Σημειώνεται ότι το πρώτο δείγμα μετρήθηκε την πρώτη μέρα (Day 0).
- Διήθηση του διαλύματος σε πλαστικά φιαλίδια των 100ml με φίλτρα της εταιρείας Whatman των 90 μm και μικροδιήθηση του διαλύματος με φίλτρα 0,45 μm της ίδιας εταιρείας. Τα δείγματα διηθούνται ημερολογιακά και ένα κάθε μέρα.
- Ανάλυση του διηθήματος στο φασματοφωτόμετρο DR/2010 της εταιρείας Hach για μέτρηση απορρόφησης.

3.3.4. Πείραμα εκχύλισης

Εκχύλιση νιτρικών

Για την διενέργεια του 2^{ου} πειράματος επιλέχθηκε το δείγμα 5Β από την περιοχή Οινούντα μετά την ένωση της με τον ποταμό Σοφρώνη. Η επιλογή αυτού του δείγματος έγινε βάσει των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του και κυρίως λόγω της ποσότητας της οργανικής ύλης και TKN που καταγράφηκε, η οποία ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη από τα υπόλοιπα. Και αυτό το πείραμα, όπως και το πρώτο, έγινε με διπλά δείγματα για κάθε ανάλυση και η διάρκεια του ήταν 12 μέρες. Το πείραμα περιλαμβάνει την κατασκευή των καμπυλών της κινητικής για νιτρικά, αμμωνία και TKN για δύο περιπτώσεις: α) χωρίς προσθήκη αζώτου και β) με προσθηκή 5ppm αζώτου (N). Οι τελικές καμπύλες προκύπτουν από 7 μετρήσεις που

έγιναν στις 3 ώρες, 6 ώρες, 24 και 48 ώρες, 5 μέρες, 8 και 12 μέρες από την προσθήκη του εκχυλιστικού διαλύματος στη φιάλη που περιέχει το χώμα.

3.3.4.1. Προετοιμασία δείγματος

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής:

- Ζύγιση 5 gr χώματος και τοποθέτηση σε πλαστική φιάλη των 250 ml
- Προσθήκη 100 ml εκχυλιστικού διαλύματος, το οποίο είναι μία προσομοίωση των ιδιοτήτων του νερού του ποταμού Ευρώτα. Σημειώνεται ότι στα δείγματα που θα προστεθεί εξ αρχής άζωτο θα τοποθετηθούν 98 ml εκχυλιστικού διαλύματος και 2,2 ml από διάλυμα NO_3^- το οποίο από το νόμο της αραίωσης προκύπτει ότι περιέχει 5 ppm N.
- Με την προσθήκη του εκχυλιστικού διαλύματος ξεκινάει η χρονομέτρηση
- Τοποθέτηση των δειγμάτων στον μηχανικό αναδευτήρα στις 200 στροφές/λεπτό
- Μετά την συμπλήρωση του απαιτούμενου χρόνου, το δείγμα απομακρύνεται από τον αναδευτήρα και ακολουθεί διήθηση του διαλύματος σε πλαστικά φιαλίδια των 100ml με φίλτρα της εταιρείας Whatman των 0,45 μm και μικροδιήθηση με φίλτρα της ίδιας εταιρείας
- Ανάλυση του διηθήματος στο φασματοφωτόμετρο DR/2010 της εταιρείας Hach για μέτρηση νιτρικών NO_3^- και αμμωνίας NH_4^+ με βάση τις μεθόδους (NO3-N, Cadmium Reduction Method, 8039) για νιτρικό άζωτο και (NH3-N, Salicylicate Method, 10023) για το αμμωνιακό άζωτο.

Το διήθημα που προέκυψε από το πείραμα χωνεύθηκε με σκοπό τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού αζώτου, η διαδικασία χώνευσης που ακολουθήθηκε παρατίθεται παρακάτω:

3.4.4.2. Διαδικασία χώνευσης υγρών δειγμάτων και μέτρηση TKN από πείραμα εκχύλισης νιτρικών

- Προσθήκη 20 ml διηθημένου δείγματος στο Digesdahl Digestion flask των 100 ml

- Προσθήκη 4 ml πυκνού θειικού οξέος στο flask
- Προσθήκη 6-10 boiling chips για να μην φτάνει εύκολα το δείγμα σε σημείο βρασμού
- Ρύθμιση θερμοκρασίας συσκευής στους 440°C.
- Μόλις επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία, ανοίγεται η παροχή νερού, ελέγχεται αν υπάρχει αναρρόφηση στην στήλη και τοποθετείται το flask και η στήλη πάνω στην θερμαντική εστία.
- Ακολουθεί οπτική παρατήρηση μέχρι το θειικό οξύ να φτάσει σε σημείο βρασμού, οπότε και ξεκινάει χρονομέτρηση για 3 λεπτά.
- Απομακρύνεται το flask και η στήλη από την θερμαντική εστία
- Προστίθεται 1 ml H_2O_2 50%
- Το flask και η στήλη επανατοποθετούνται στην εστία
- Προστίθενται σταδιακά άλλα 2 ml H_2O_2 50%, στην συνέχεια άλλα 2 ml και στο τέλος 5ml H_2O_2 50%. Συνολική ποσότητα 10 ml
- Μόλις ολοκληρωθεί η προσθήκη του H_2O_2 χρονομετρείται 1 λεπτό για να απομακρυνθεί η περίσσεια H_2O_2
- Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία απομακρύνεται η στήλη μαζί με το flask και τοποθετείται σε μαρμάρινη επιφάνεια. Μετά από 1 λεπτό απομακρύνουμε την στήλη από το flask το οποίο αφήνεται να κρυώσει με κλειστό στόμιο
- Το χωνευμένο διάλυμα στην συνέχεια αραιώνεται με απιονισμένο νερό (nanopure) μέχρι ο συνολικός όγκος στο flask να γίνει 100 ml
- Στην συνέχεια το δείγμα φιλτράρεται, τοποθετείται σε καθαρό δοχείο και αποθηκεύεται στο ψυγείο

Η ανάλυση του διηθήματος γίνεται στην συσκευή DR/2010 την εταιρείας Hach με την μέθοδο Nessler Method, 8075.

3.4.4.3. Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου και ORP (δυνατότητα οξειδοαναγωγής)

Η ανάλυση του διαλυμένου οξυγόνου μέτρα την ποσότητα του αέριου οξυγόνου (O_2) που διαλύεται σε ένα υδατικό διάλυμα. Το οξυγόνο εισχωρεί στο νερό από την διάχυση του αέρα, από αερισμό (ταχεία κυκλοφορία), και ως απόβλητο της φωτοσύνθεσης. Το ποσό του διαλυμένου οξυγόνου σε ένα υδάτικό πόρο είναι μια ένδειξη της κατάστασης αυτού και

της ικανότητά του να υποστηρίξει ένα ισορροπημένο οικοσύστημα. Το ανώτατο ποσό του οξυγόνου που μπορεί να υπάρξει σε ένα υδατικό πόρο καλείται συγκέντρωση κορεσμού και είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία, τόσο μικρότερο το ποσό κορεσμού. Η απαλλαγή από οργανικά απόβλητα σε έναν αποδέκτη οδηγεί σε άμεση απαίτηση σε οξυγόνο. Αν υπάρχει ένα υπερβολικό ποσό οργανικής ύλης, η οξείδωση των αποβλήτων από τους μικροοργανισμούς θα καταναλώσει το οξυγόνο πιο γρήγορα απ 'ό, τι μπορεί να αναπληρωθεί. Όταν συμβαίνει αυτό, το διαλυμένο οξυγόνο εξαντλείται και οδηγεί στο θάνατο των υψηλότερων μορφών ζωής.

Η μέτρηση ORP (oxidation-reduction potential) ή δυνατότητα οξειδοαναγωγής γίνεται σε millivolts και μετρά την τάση μίας χημικής ουσίας να οξειδώσει μία άλλη χημική ουσία. Οξείδωση είναι η απώλεια ηλεκτρονίων από ένα άτομο, μόριο ή ιόν. Επίσης μπορεί να συνοδεύεται από προσθήκη οξύγονου, από το οποίο προέρχεται και η ρίζα της λέξης. Η μέτρηση ORP είναι πολύ σημαντική για ένα υδατικό διαλύμα γιατί δείχνει την ικανότητα που έχει το διάλυμα αυτό να εξουδετερώσει πιθανούς ρυπαντές που μπορεί να εισέλθουν σε αυτό.

Βάσει της συγκεκριμένης μέτρησης μπορεί να πραγματοποιηθεί εκτίμηση της απονιτροποίησης που λαμβάνει χώρα, δηλαδή της αναγωγής των νιτρικών (NO_3^-) σε νιτρώδη (NO_2^-) και οξείδια του αζώτου (N_2O). Η διεργασία της απονιτροποίηση λαμβάνει χώρα κατώ από συγκεκριμένες συνθήκες, όπως: ανοξικές συνθήκες, ύπαρξη οργανικής ύλης, αναγωγικές συνθήκες και παρουσία απονιτροποιητικών βακτηρίων.

Η διαδικασία μέτρησης του διαλυμένου οξυγόνου και ORP έγινε εργαστηριακά ως εξής:

- Τοποθέτηση 100gr δείγματος σε γιάλυνη κούπα
- Τοποθέτηση 1 L απιονισμένο νερό
- Το διάλυμα κλείνεται αεροστεγώς
- Γίνεται η αρχική μέτρηση για χρόνο 0
- Ταυτόχρονα ξεκινάει σταθερή παροχή He στο διάλυμα για την απομάκρυνση του οξυγόνου και ανάδευση στις 250 στροφές/λεπτό
- Πραγματοποιείται μετρήσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα για 4 ώρες.

3.3.5. Ικανότητα ανοργανοποίησης και ανάλυση UV για τη μελέτη της ποιότητας της οργανικής ύλης του ιζήματος

Με το συγκεκριμένο πείραμα θα γίνει προσδιορισμός της περιόκτητας του εδάφους σε ανόργανο άζωτο, της βραχυπρόθεσμης δυνητική ικανόητατα ανοργανοποίησης του αζώτου του εδάφους και ο λειτουργικός δείκτης αρωματικότητας που χρησιμοποιεί το διαλυτό οργανικό άζωτο (DON) η χρήση του οποίου στα εδάφη έχει προταθεί για την εκτίμηση της ποιότητας της οργανικής ύλης του εδάφους σε σχέση με την πηγή προέλευσης της εξωγενούς οργανικής ύλης.

Μέτρηση Περιεκτικότητας Ιζήματος σε Ανόργανο Άζωτο

- Ζύγιση 20 g χώματος από κάθε δείγμα.
- Προσθήκη 100 mL KCl 2 M
- Ανάδευση στις 225 στροφές/λεπτό για 1 ώρα στους 20 ^{o}C.
- Στη συνέχεια τα διαλύματα φιλτράρονται και μετράται η περιεκτικότητα σε NO_3^--N με τη μέθοδο Cadmium Reduction Method, 8039 και σε NH_4-N με τη μέθοδο Salicylicate Method, 10023 και γίνεται και μέτρηση TKN

Βραχυπρόθεσμη Δυνητική Ικανότητα Ανοργανοποίησης

- Ζύγιση 20 g χώματος από κάθε δείγμα.
- Προσθήκη 100 mL KCl 2 M
- Ανάδευση στις 225 στροφές/λεπτό για 7 ημέρες στους 40 ^{o}C.
- Στη συνέχεια τα διαλύματα φιλτράρονται και μετράται η περιεκτικότητα τους σε NO_3-N και NH_4-N και TKN με τις προαναφερθείσες μεθόδους. Η ικανότητα ανοργανοποίησης υπολογίζεται ως η διαφορά μεταξύ των επωασμένων και μη επωασμένων δειγμάτων (Bundy L.G. and Meisinger J.J., 1994).

UV Ανάλυση

Στα εκχυλίσματα μετρήθηκε η αρωματικότητα του αζώτου με την εφαρμογή της UV ανάλυσης, χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV mini 1240., η αρωματικότητα εκτιμήθηκε με τον υπολογισμό της ειδικής απορρόφησης UV (SUVA, Specific UV Absorbance). Η SUVA (L/mg cm) υπολογίζεται ως ο λόγος της απορρόφησης της UV ακτινοβολίας στα 280 nm (γιατί εκεί θεωρείται ότι δεν απορροφούν τα νιτρικά), προς τη συγκέντρωση του DON (mg/L) (λειτουργικός ορισμός της SUVA) του εκχυλίσματος και αποτελεί την πιο αξιόπιστη απλή μέτρηση για τον προσδιορισμό της αρωματικότητας του

οργανικού αζώτου. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της SUVA,DON τόσο πιο αρωματικός είναι ο άνθρακας, τόσο περισσότερος δηλαδή προέρχεται από φυτική ύλη. Με αυτό τον τρόπο διαπιστώνεται η ποιότητα της οργανικής ύλης του εδάφους σε σχέση με την πηγή προέλευσης της εξωγενούς οργανικής ύλης και η συμπεριφορά της ανοργανοποίησης μακροπρόθεσμα.

Η SUVA δίνεται από τους εξής τύπους:

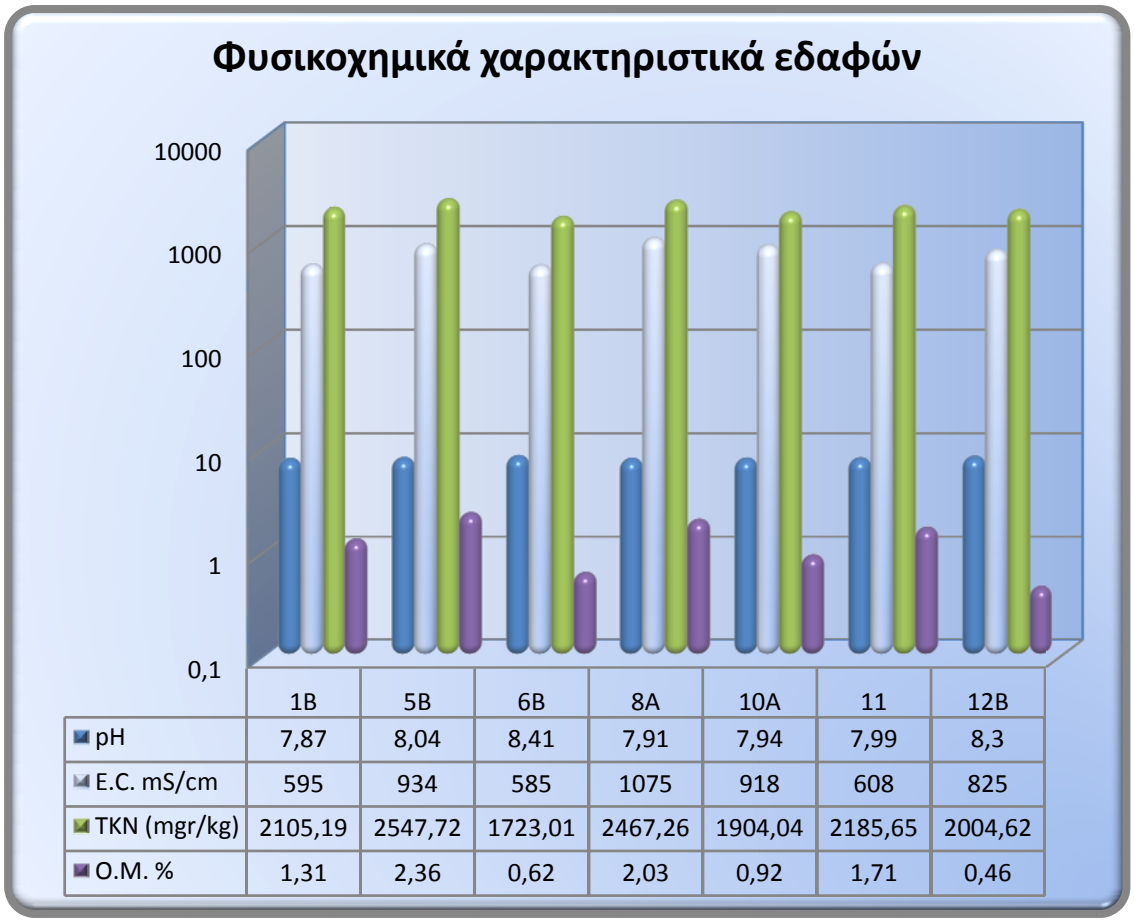
- $$SUVA,DON = \frac{abs_{280}}{0.003 * \frac{DON}{Df}}$$

- Όπου,
- abs_{280}: Απορρόφηση στα 280 nm
- Df: Παράγοντας αραίωσης (Dilution factor)
- DON: Συγκέντρωση ολικού οργανικού αζώτου της διαλυτής φάσης του δείγματος (mg/L)
- Η τιμή 0.003 υποδηλώνει τον όγκο σε L που χρησιμοποιείται για την ανάλυση. Η SUVA διαιρείται με τον όγκο, ώστε να προκύπτουν μεγαλύτερες τιμές για την καλύτερη αναγνωσιμότητα των αποτελεσμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Αποτελέσματα pH – ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) – οργανικής ύλης (OM)- ολικό Kjeldahl άζωτο (TKN) εδαφών

Τα αποτελέσματα από τις μέτρησεις που διενεργήθηκαν παρατίθενται στο ραβδόγραμμα 4.1



	1B	5B	6B	8A	10A	11	12B
pH	7,87	8,04	8,41	7,91	7,94	7,99	8,3
E.C. mS/cm	595	934	585	1075	918	608	825
TKN (mgr/kg)	2105,19	2547,72	1723,01	2467,26	1904,04	2185,65	2004,62
O.M. %	1,31	2,36	0,62	2,03	0,92	1,71	0,46

Το pH των 7 εδαφών που μελετήθηκαν κυμαίνεται ανάμεσα στις τιμές 7.5-8.5. Με βάση τον πίνακα 4.1 όλα τα εδάφη ταξινομούνται στην κατηγορία των ελαφρώς αλκαλικών εδαφών [16]. Οι συγκεκριμένες τιμές pH ευνοούν τους μηχανισμούς της νιτροποίησης, καταλληλότερες συνθήκες για την οποία είναι εδάφη με pH περίπου 8.5 και της απονιτροποίησης, η οποία για τιμές μεγαλύτερες από 6 ευνοείται ιδιαίτερα και εξελίσσεται ραγδαία [10]. Από την άλλη δεν είναι ιδιαίτερα ευνοϊκές για την προσρόφηση του φωσφόρου χωρίς όμως να είναι απαγορευτικές. Επιπλέον στις τιμές 7.5-8.5 δεν δημιουργείται πρόβλημα στους

αζωτοδεσμευτικούς οργανισμούς οι οποίοι συμμετέχουν στην δέσμευση αζώτου από την ατμόσφαιρα κάνοντας το διαθέσιμο για τα φυτά.[10].

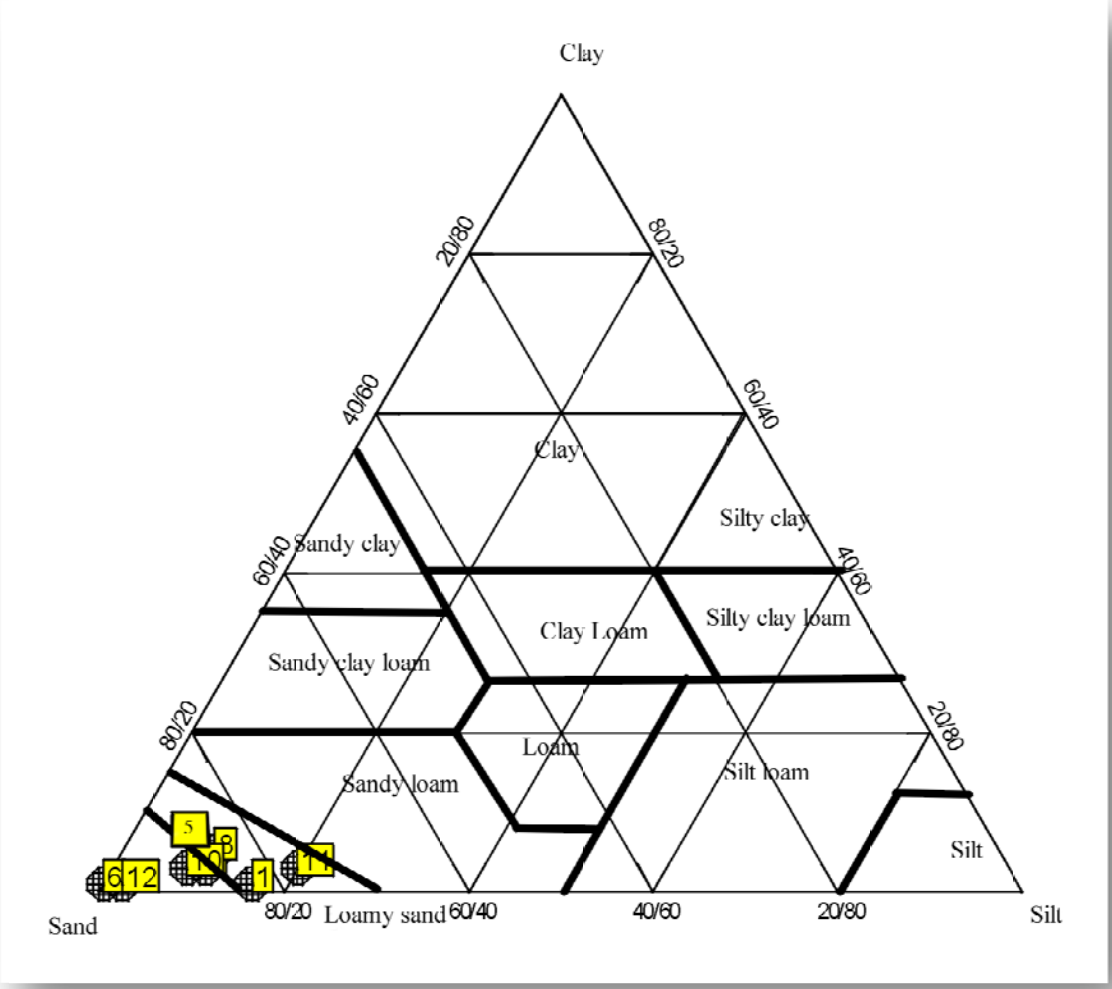
Από σύγκριση των αποτελεσμάτων παρατηρείται μία συσχέτιση της υψηλής τιμής οργανικής ύλης του δείγματος 5 με υψηλή τιμή TKN και χαμηλής τιμής οργανικής ύλης με χαμηλή τιμή TKN στο δείγμα 6. Στο ίδιο δείγμα όπως αναμενόταν παρουσιάζεται και χαμηλή τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας λόγω της λιγότερης δέσμευσης κατιόντων από την ελάχιστη οργανική ύλη ή την έλλειψη άλλων κατιόντων όπως Ca^{+},Mg,K,Na,NH_4^{-} Αυτό που επίσης παρατηρείται είναι πως το δείγμα με το υψηλότερο pH (δείγμα 6) έχει τις χαμηλότερες τιμές, ηλεκτρικής αγωγιμότητας, οργανικής ύλης και TKN. Η προηγούμενη παρατήρηση επαληθεύεται και για το δείγμα 12 που έχει υψηλό pH σε σχέση με τα άλλα δείγματα και την χαμηλότερη τιμή οργανικής ύλης. Άξιο αναφοράς είναι το δείγμα 8 που έχει πολύ υψηλές τιμές τόσο οργανικής ύλης, όσο ηλεκτρικής αγωγιμότητας και TKN.

Πίνακας 4.2. Κατάταξη των εδαφών σε κατηγορίες ανάλογα με την τιμή του pH [16]

Δείκτες Εδαφικού pH	**Χαρακτηρισμός**
4—5	Πολύ ισχυρώς όξινα
5—5,8	Ισχυρώς όξινα
5,8—6,5	Μετρίως όξινα
6,5—7,5	Ουδέτερα
7,5—8,5	Ελαφρώς αλκαλικά
>8,5	Αλκαλικά

4.2 Αποτελέσματα κοκκομετρίας

Στην εικόνα 4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης, η μεθοδολογία της οποίας παρατίθεται στο 3° κεφάλαιο.

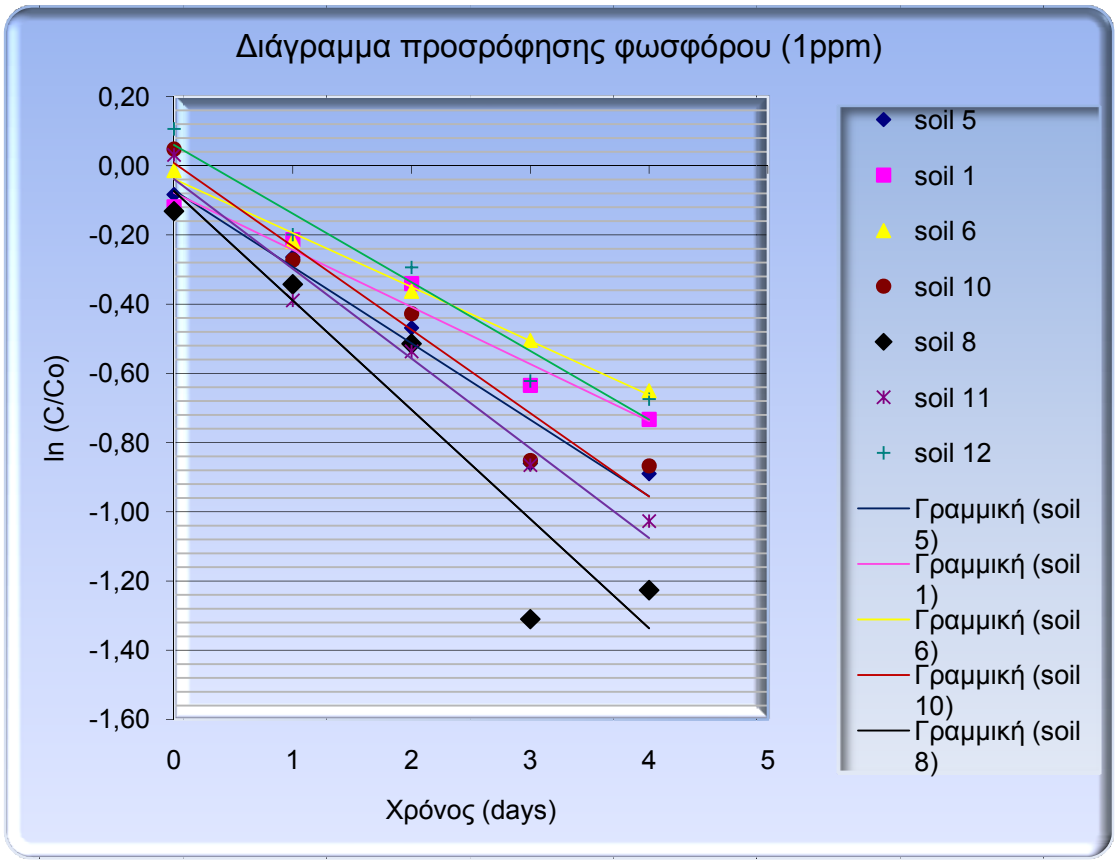


Εικόνα 4.1 τριγωνικό διάγραμμα κοκκομετρίας

Τα ιζήματα που εξετάστηκαν από την κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων κατά μήκος της παρόχθιας ζώνης του ποταμού Ευρώτα είναι κυρίως αμμώδη (6,12,10) και αμμώδη με πηλό (5,8,1,11) με ελάχιστες ποσότητες αργίλου. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής αναλύσης θα χρειαστούν για την εξαγωγή συμπερασμάτων στα πειράματα προσρόφησης και εκχύλισης.

4.3. Πείραμα προσρόφησης φωσφόρου ($PO_4^{3-}P$)

Το πείραμα που πραγματοποιήθηκε αναφέρεται στην εργαστηριακή ποσοτικοποίηση της ικανότητας των ιζημάτων να προσροφήσουν συγκεκριμένη ποσότητα φωσφόρου (1 ppm) σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Στο διάγραμμα 4.3. παρουσιάζονται εποπτικά οι καμπύλες προσρόφησης όλων των εδαφών που προέκυψαν από το κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφόρου η μεθοδολογία του οποίου παρατίθεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.



Διάγραμμα 4.3. – Προσρόφηση φωσφόρου με προσθήκη 1ppm φωσφορικών

Σύμφωνα με το διάγραμμα 3, η μεγαλύτερη κλίση παρατηρείται στο δείγμα 8. Αυτό ερμηνεύεται ως μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα του δείγματος σε ρυπαντικά φορτία φωσφόρου και αναδεικνύει την ικανότητα της περιοχής να αυτοεξυγιανθεί. Συγκεκριμένα το δείγμα 8 έχει την ικανότητα να προσροφήσει το 50% της αρχικής συγκέντρωσης του φωσφόρου σε 2 μέρες. Εκτός από το δείγμα 8 και τα υπόλοιπα δείγματα παρουσιάζουν σημαντική προσροφητική ικανότητα μιας

και σε 4 περίπου μέρες έχουν μειώσει τη συγκέντρωση του ρυπαντή κατά 50%. Στον πίνακα 4.3 παρατίθενται αναλύτικα τα αποτελέσματα για τον χρόνο ημιζωής και το χρόνο που απαιτείται για την μείωση της συγκέντρωσης του ρυπαντή κατά 95% που προέκυψαν από το διάγραμμα 4.3.

Έδαφος	t50% (days)	t95% (days)	-K (1/d)
1	4,20	18,16	0,17
5	3,14	13,56	0,22
6	4,44	19,20	0,16
8	2,19	9,49	0,32
10	2,88	12,44	0,24
11	2,67	11,55	0,26
12	3,49	15,10	0,20

Πίνακας 4.3

Τα συγκεκριμένα εδάφη έχουν χαρακτηριστεί ως ελαφρώς αλκαλικά, γεγονός που δεν ευνοεί ιδιαίτερα την προσρόφηση του φωσφόρου μιας και αύξηση της αλκαλικότητας του εδάφους οδηγεί σε μείωση της ικανότητας του να προσροφήσει τον φώσφορο [10]. Ωστόσο, λόγω της αλκαλικότητας των εδαφών ευνοείται η παρουσία αργιλικών ορυκτών και στοιχείων όπως ο σίδηρος (Fe) και το ασβέστιο (Ca), στοιχεία που έχουν την ικανότητα να προσροφούν μεγάλες ποσότητες φωσφόρου στις επιφάνειες τους. Επίσης παρατηρείται ότι εδάφη με υψήλη οργανική υλή όπως το 5, 8 και 11 παρουσιάζουν και μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα στον φώσφορο μιας και η παρουσία οργανικών ενώσεων στα εδάφη αυξάνει αυτήν την ικανότητα.

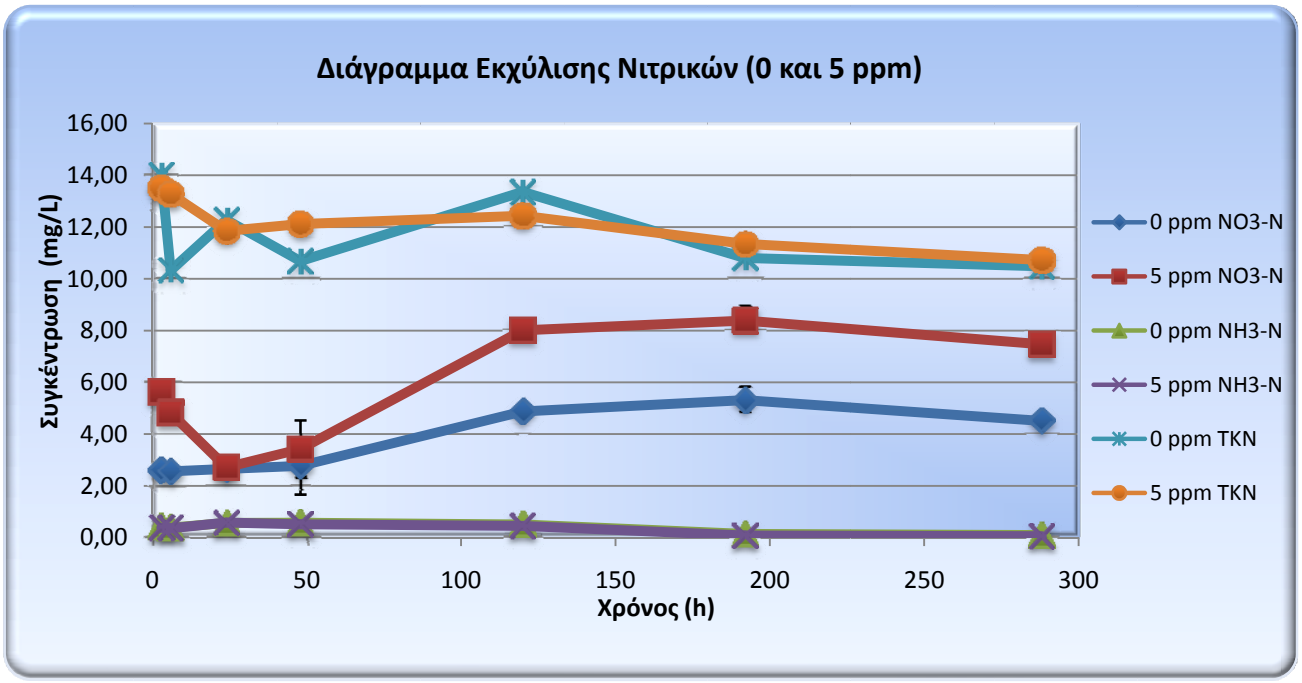
Η ποσότητα φωσφόρου που μπορεί να συγκρατήσει το εδάφος μπορεί να επιβραδυνθεί ή η ικανότητα προσρόφησης του φωσφόρου είναι άμεσα συνδενδεμένη με το είδος και τις ποσότητες από άργιλο (Mullins and Hajek, 1996),μέταλλα και οξείδια που περιέχονται σε αυτό, καθώς και οργανική ύλη. Από την κοκκομετρική ανάλυση που πραγματοποιηθήκε προκύπτει ότι τα πιο λεπτόκοκκα δείγματα 8,5 και 11 παρουσιάζουν και την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα, ενώ τα περισσότερο αμμώδη υστερούν. Τα αποτελέσματα αυτά είναι αναμενόμενα γιατί η προσρόφηση πραγματοποιείται στους πόρους του δείγματος,

συνεπώς, λεπτόκοκκα εδάφη ισοδυναμούν με μεγαλύτερη ενεργή προσροφητική ικανότητα αρά και μεγαλύτερη δυνατότητα απορρύπανσης.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί οτι κορεσμός του εδάφους με φωσφορικά οδηγεί λογικά και σε μικρότερη προσροφητική ικανότητα αυτού.

4.4. Πείραμα Εκχύλισης Νιτρικών (NO_3^--N)

Στο συγκεκριμένο πείραμα εξετάστηκε η ικανότητα εκχύλισης νιτρικών του ιζήματος 5 σε διάλυμα κάτω από δυο διαφορετικές σύνθηκες: α) σε διάλυμα χωρίς επιπλέον προσθήκη νιτρικών και β) σε διάλυμμα με προσθήκη νιτρικών 5ppm. Το πείραμα διήρκησε 12 μέρες και τα αποτελέσματα των μετρήσεων ολικού Kjeldahl αζώτου, νιτρικών και αμμωνίας του κινητικού αυτού πειράματος παρατίθενται στο διάγραμμα 4.4 που ακολουθεί. Η μεθοδολογία διεξαγωγής του πειράματος παρατίθεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.



4.4. Συνολικό διάγραμμα εκχύλισης νιτρικών NO_3^--N (0 και 5ppm)

4.4.1. Καμπύλες αμμωνίας

Με την πρώτη ματιά αυτό που παρατηρείται είναι ότι η προσθήκη 5 ppm νιτρικών στο διάλυμα δεν προκαλεί σημαντική διαφοροποίηση στην συμπεριφορά

της αμμωνίας σε σχέση με το διάλυμα χωρίς πρόσθετη ποσότητα νιτρικών. Αν ληφθεί υπόψιν και η τυπική απόκλιση που έχει υπολογιστεί για την αμμωνία στις δύο περιπτώσεις συμπεραίνεται ότι εκτός από την ίδια κλίση, οι δύο καμπύλες θα μπορούσαν να έχουν και τις ίδιες τιμές. Η καμπύλη της αμμωνίας αρχικά ξεκινάει από περίπου 0,4 mg/L NH_3-N και για τις δύο περιπτώσεις, στην συνέχεια μέχρι την επόμενη μέτρηση στις 6 ώρες παρατηρείται μικρή πτώση, ακολουθεί σχετικά μεγάλη αύξηση μέχρι τις 24 ώρες όπου η τιμή της αμμωνία αγγίζει τα 0,6 mg/L και για τα δύο διαλύματα. Από τις 24 μέχρι τις 48 ώρες η κάμπυλη έχει σταθερή οριζόντια κλίση και στην συνέχεια μέχρι την $8^{η}$ μέρα ακολουθεί μία σχετικά σταθερή μείωση της συγκέντρωσης μέχρι περίπου το 0,1mg/L, όπου και φαίνεται να σταθεροποιείται μέχρι και τις 12 ώρες.

4.4.2. Καμπύλες Νιτρικών

Σε σύγκριση με την ομοίοτητα των καμπυλών της αμμωνίας, παρατηρείται μία αναμενόμενη διαφοροποίηση των δύο καμπυλών των νιτρικών (0 και 5ppm) λόγω της προσθήκης 5ppm νιτρικών στο δεύτερο δείγμα. Παρόλα αυτά, στην μέτρηση των 3 ωρών δεν απαντάται η αναμενόμενη διαφορά στις συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων, δηλαδή 5 mg/L αλλά μόλις 3. Η καμπύλη των 0ppm έχει σταθερή κλίση μέχρι τις 48 ώρες με πολύ μικρή τάση αυξησης ενώ, στην συνέχεια παρουσιάζει μία αυξητική τάση μέχρι την $8^{η}$ μέρα όπου και η σύγκεντρωση των νιτρικών αγγίζει τα 5 mg/L. Ακολουθεί μικρή πτώση μέχρι την $12^{η}$ μέρα όπου η συγκέντρωση των νιτρικών γίνεται 4,5 mg/L. Αξίζει να σημειωθεί ότι από την $5^{η}$ μέχρι την $12^{η}$ μέρα παρατηρείται ισορροπία στο σύστημα. Σε αντίθεση με την καμπύλη 0, η καμπύλη 5 παρουσιάζει πτωτική τάση από τις 3 ώρες μέχρι τις 24 ώρες όπου και έχει τιμή 2,5mg/L συναντώντας την καμπύλη 0. Ακολουθεί μία μεγάλη αύξηση μέχρι την $5^{η}$ μέρα και έπειτα ακολουθεί μία σταθερή κλίση μέχρι τις 12 μέρες. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κλίση των δύο καμπύλων από τις 5 μέχρι τις 12 μέρες είναι πανομοιότυπη.

4.4.3. Καμπύλες ολικού Kjedlahl

Αυτό που παρατηρείται με την πρώτη ματιά είναι ότι οι δύο καμπύλες των 0 και 5 ppm παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα τόσο στις τιμές όσο και στην κλίση που έχουν σε διάφορες χρονικές περιόδους. Αρχικά στη $1^{η}$ μέτρηση (3 ώρες) έχουν την ίδια τιμή 14mg/L (140mg/Kg) όπως επίσης και στην $2^{η}$ μέτρηση. Στην συνέχεια η καμπύλη των 5ppm σταθεροποιείται μέχρι και την τελευταία μέτρηση με μία μικρή κλίση που οδηγεί την τελική συγκέντρωση στα 10,5 mg/L ίδια με την τιμή της καμπύλης των 0 ppm η οποία όμως είχε ελαφρές αυξομειώσεις στις προηγούμενες μετρήσεις.

4.4.4. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πειράματος εκχύλισης

Αυτό που παρατηρείται και στις δύο καμπύλες είναι ότι μέχρι την δεύτερη μέρα το ολικό οργανικό άζωτο ελαττώνεται. Η σταθεροποίηση και των δύο καμπύλων από την δεύτερη μέρα και μετά, υποδεικνύει ότι το οργανικό άζωτο δεν ανοργανοποιείται πλέον σε αμμωνία και στην συνέχεια σε νιτρικά, συμπερασμα που φαίνεται και από την μείωση της αμμωνίας μετά την $1^{η}$ μέρα μέχρι και την $12^{η}$ και σταθεροποίηση των δύο καμπύλων νιτρικών από την $5^{η}$ μέρα και μετά.

Εξετάζοντας τις καμπύλες αμμωνίας και νιτρικών στις οποίες δεν έχει γίνει προσθήκη νιτρικών παρατηρείται ότι, η μείωση της αμμωνίας ξεκινά την $1^{η}$ μέρα και συνεχίζεται μέχρι και την $12^{η}$. Αυτή η διεργασία συνοδεύεται από σταθερή τιμή νιτρικών μέχρι και την δεύτερη μέρα , αύξηση μέχρι την $5^{η}$ και σταθεροποίηση μέχρι την $12^{η}$ μέρα. Αν λάβουμε υπόψιν ότι οι συνθήκες δεν είναι αναερόβιες και το pH του εδάφους είναι περίπου 8 (ευνοϊκοτέρες νιτροοποιητικές συνθήκες) πραγματοποιείται νιτροποίηση, δηλαδή μετατροπή της αμμωνίας σε νιτρικά. Η μικρή συγκέντρωση της αμμωνίας που παρατηρείται στην αρχική μέτρηση των 3 ωρών δεν είναι απαραίτητα αντιπροσωπευτική της πραγματικής συγκέντρωσης της αμμωνίας αλλά οφείλεται και στην πολύ γρήγορη μετατροπή της σε νιτρικά. Για την καμπύλη της αμμωνίας των 5 ppm ισχύει ότι και για αυτήν των 0 ppm παρόλα αυτά η καμπύλη των νιτρικών δεν συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο. Αρχικά λόγω της προσθήκης νιτρικών η καμπύλη έχει μεταφερθεί σε υψηλότερες τιμές νιτρικών, όμως από την μέτρηση των 3 ωρών μέχρι και αυτήν της 1 μέρας παρατηρείται μεγάλη πτώση της συγκέντρωσης των νιτρικών σε σημείο ωστέ στην μέτρηση της 1

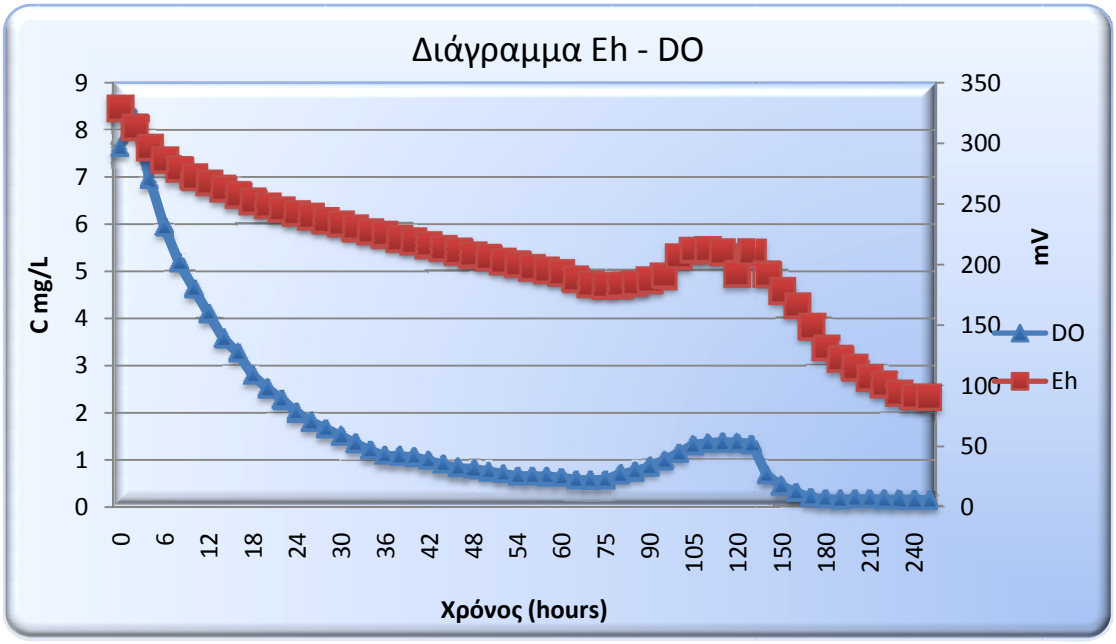
μέρας να συναντά την καμπύλη νιτρικών των 0 ppm. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε αλληλεπίδραση του ιζήματος με το διάλυμα, η οποία στρέφει την αντίδραση προς το ίζημα, δηλαδή πραγματοποιείται προσρόφηση νιτρικών. Από αυτό το χρονικό σημείο και μετά η καμπύλη νιτρικών των 5 ppm αυξάνεται και αποκτά την ίδια κλίση με αυτή των 0 ppm μετατοπισμένη κατά περίπου 3 mg/L υψηλότερα στον άξονα των y λόγω της προσθήκης νιτρικών. Συνεπώς βάσει των προηγουμένων παρατηρείται πάλι νιτροποίηση δηλαδή μετατροπή της αμμωνίας σε νιτρικά μιας και παρατηρείται και πτώση της αμμωνίας από την $1^{η}$ μέρα μέχρι και την $12^{η}$.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η απώλεια ποσότητας από τα 5 ppm νιτρικών που προστέθηκαν σε σχέση με τις μετρήσεις της καμπύλης των 0 ppm όσον αφορά τα νιτρικά. Η αναμενόμενη τελική διαφορά των νιτρικών ανάμεσα στις 2 καμπύλες είναι 5 ppm. Παραδόξως, η διαφορά είναι 3 περίπου ppm, διαφορά που παραμένει σταθερή από την $5^{η}$ μέχρι και την τελευταία μέρα. Αυτό το γεγονός μπορεί να εξηγείται από πιθανή αλληλεπίδραση του ιζήματος με το επιβαρυμένο με νιτρικά διάλυμα, στρέφοντας την αντίδραση προς την αντίθετη κατεύθυνση δηλαδή προς το ίζημα, δεδομένου όμως ότι η προσρόφηση νιτρικών δεν είναι ισχυρή, η φορά της αντίδρασης στρέφεται εκ νέου προς το διάλυμα. Συνεπώς, ο μηχανισμός που πιθανότατα απομακρύνει την συγκέντρωση των 2mg/L (20mg/kg) από το ρυπασμένο δείγμα είναι η διεργασία της απονιτροποίησης δηλαδή, μετατροπή της ανόργανου αζώτου σε αέριο άζωτο. Η συγκεκριμένη διεργασία ευνοείται από τον κορεσμό του δείγματος σε νερό, από την αύξηση προσθήκης νιτρικών NO_3^--N, από την θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος (θερμοκρασία 2-25° C ευνοεί την απονιτριοποίηση)[10] και από το αλκαλικό pH (υψυλές τιμές pH ευνοούν την απονιτροποίηση) μιας και όλοι προαναφερθέντες παράγοντες ευνοούν την παρουσία της απονιτροποίησης.

Στο παράρτημα ΙΙ παραθέτονται αναλυτικά όλα τα δεδομένα του πειράματος εκχύλισης.

4.5. Δυναμικό οξειδοαναγωγής

Στον διάγραμμα 4.6 παρατίθενται οι τιμές του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με τον χρόνο. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε για το ίζημα 5.



4.6. Διάγραμμα δυναμικού οξειδοαναγωγής και διαλυμένου οξυγόνου

Αρχικά η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μετράται στα 7,5 mg/L πριν ξεκινήσει η ανάδευση του διαλύματος, έπειτα παρατηρείται μία μίκρη αύξηση μέχρι τα 8,5 mg/L και ακολουθεί μία εκθετική μείωση του διαλυμένου οξυγόνου μέχρι την μέτρηση της μίας ώρας όπου και παρατηρείται σταθεροποίηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στην τιμή των περίπου 0,6 mg/L. Σε αυτό το χρονικό διάστημα της μίας ώρας παρατηρείται γραμμική μείωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής από την αρχική τιμή των 330mV στα 195mV. Η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) μετά από 3 ώρες όταν οι συνθήκες είναι ήδη ανοξικές είναι περίπου 100mV τιμή που δεν υποδικνύει αναγωγικές συνθήκες. Η διαφοροποίηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής από το 75^{ο} λεπτό μέχρι την 2^{η} ώρα οφείλεται σε διακοπή της παροχής αζώτου και δεν είναι ενδεικτική της κλίσης της καμπύλης που προκύπτει.

Οι ανοξικές συνθήκες που επικρατούν μετά από περίπου 1 ώρα, υποδείκνυουν ευνοϊκές συνθήκες για να λάβει χώρα η απονίτροποίηση. Ωστόσο η μέτρηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής είναι της τάξης των 195 mV στην 1 ώρα και 90 mV στην $4^{η}$ ώρα, τιμή που μαρτυρά την παρουσία μη αναγωγικών συνθηκών που δεν ευνοούν την απονιτροποίηση. Αν λάβουμε υπόψιν όμως το πειραματικό σφάλμα, τις ανοξικές συνθήκες, την μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης, το κορεσμό του ιζήματος σε νερό, την θερμοκρασία, και το pH μπορούμε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι στο ίζημα 5 λαμβάνει χώρα απονιτροποίηση.

4.6. Ικανότητα ανοργανοποίησης ιζημάτων

Στον πίνακα 4.7 παρατίθεται το δυναμικό ανοργανοποίησης του αζώτου (PMN) εκφρασμένο σε mg/kg ιζήματος και ο συντελεστής κατανομής Kd.

Έδαφος	PMN (mg/kg)	Kd (Συντελεστής κατανομής) (mg/L)
1	15,84	664
5	11,82	1078
6	0,64	13433
8	16,43	751
10	1,46	6518
11	2,69	4069
12	2,35	4266

4.7. Πίνακας ικανότητας ανοργανοποίησης

Ο υπολογισμός της ικανότητας ανοργανοποίησης των δειγμάτων υπολογίστηκε από την αφαίρεση της μετρούμενης αμμωνίας στην μία ώρα από την μετρούμενη αμμωνία της μιας εβδομάδας. Από τον πίνακα 4.7 παρατηρείται ότι όσο μεγαλύτερο είναι το δυναμικό ανοργανοποίησης του αζώτου (PMN) τόσο μικρότερος είναι ο συντελεστής κατανομής και το αντίστροφο. Η μεγαλύτερη τιμή δυναμικού ανοργανοποίησης παρατηρείται στα δείγματα 1, 5 και 8 τα οποία συλλέχθηκαν από το Βαθύρεμα Καστορίου, τον Οινούντα μετά την ένωση από τον Σοφρώνη, και από τον Βρονταμά αντίστοιχα. Συγκεκριμένα το δείγμα 8 (Βρονταμάς) συλλέχθηκε κοντά από το χωριό Βρονταμάς. Στην περιοχή, τελειώνει η πεδιάδα που εκτείνεται γύρω από τη Σπάρτη, η οποία συγκεντρώνει το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού της

περιοχής και τις κυριότερες σημειακές πηγές ρύπανσης [18]. Συνεπώς το ίζημα 8 το οποίο είναι ιδιαίτερα επιβαρυμένο παρουσιάζει το μεγαλύτερο δυναμικό ανοργανοποίησης, δηλαδή δυνατότητα μετατροπής του οργανικού ρύπου σε αμμωνία και στην συνέχεια κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες σε νιτρικά (νιτροποίηση) και τελικά απελευθέρωση του ως άερια άζωτο με την διεργασία της απονιτροποίησης. Ο συντελεστής κατανομής Kd (mg/L) του συγκεκριμένου δείγματος ο οποίος είναι μικρότερος από όλους τους συντελεστές πλην του δείγματος 1, επαληθεύει την μεγαλύτερη δυνατότητα ανοργανοποίησης αυτού του δείγματος σε σχέση με τα υπόλοιπα που έχουν πολύ υψηλό δείκτη κατανομής και πολύ μικρό δυναμικό ανοργανοποίησης του αζώτου. Να σημειωθεί επίσης ότι το έδαφος 8 έχει και την μεγαλύτερη τιμή διαλυμένου οργανικού αζώτου (DON) σε σύγκριση με τα υπόλοιπα, τιμή που επαληθεύεται και από τις αυξημένες σημειακές πιέσεις που δέχονται και την κακή χημική κατάσταση του νερού στο συγκεκριμένο σημείο. Παρόμοια χαρακτηριστικά παρουσιάζουν και τα ιζήματα 1 και 5.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συσχέτιση των αποτελεσμάτων του πειράματος αυτού με τα δεδομένα του πειράματος εκχύλισης νιτρικών που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 4.4, όσον αφορά το δείγμα 5. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι στο συγκεκριμένο πείραμα (4.6) , η μέτρηση των νιτρικών NO_3^-N της μίας εβδομάδας είναι 11,5 mg/L (57,5 mg/kg) παρόμοια τιμή με την μέτρηση των νιτρικών της καμπύλης των 0 ppm του πειράματος στις 12 μέρες η οποία είναι (45mg/kg). Αυτό υποδεικνύει ότι υπό συνθήκες μεγάλης ιοντικής ισχύος στο διάλυμα, υπάρχει η πιθανότητα εκχύλισης μεγαλύτερης ποσότητας νιτρικών από το ίζημα με αποτέλεσμα την ρύπανση του αποδέκτη.

Σημειώνεται ότι η ικανότητα ανοργανοποίησης των εδαφων 6,10,11 και 12 είναι μία τάξη μεγέθους μικρότερη από αυτή των εδαφών 1,5 και 8 γεγονός που αναδικνύει την μειωμένη δυνατότητα μετατροπής του οργανικού ρύπου σε αμμωνία στα πρώτα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη των αντιδράσεων αζώτου και φωσφόρου, σε 7 ιζήματα από την παρόχθια ζώνη του ποταμού Ευρώτα στο πλαίσιο του δευτέρου σταδίου της εφαρμογής της Ε.Φ.Α. Συγκεκριμένα με την εργαστηριακή απόδειξη και ποσοτικοποίηση των αντιδράσεων αλληλεπίδρασης μεταξύ εδάφους και νερού δείχθηκε ότι μηχανισμοί φυσικής αποκατάστασης όπως η προσρόφηση και η απονιτροποίηση υφίστανται και δύνανται να απορρυπάνουν την επιβαρυμένη κατά σημεία λεκάνη απορροής του ποταμού Ευρώτα.

Από την ανάλυση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του εδάφους συμπεραίνεται ότι το δείγμα 5 είναι το ποιο επιβαρυμένο από οργανική ύλη, έχοντας παράλληλα και την μεγαλύτερη ποσότητα ολικού οργανικού αζώτου. Τα δείγματα 6 και 12 έχουν πολύ μικρή ποσότητα τόσο οργανικής ύλης οσο και οργανικού αζώτου. Από την κοκκομετρική ανάλυση προέκυψε ότι τα εδάφη 6,10,12 είναι αμμώδη ενώ τα υπόλοιπα 1,2,8 και 11 είναι αμμώδη με πηλό. Επιπλέον ιζήματα που μελετήθηκαν είναι όλα ελαφρώς αλκαλικά.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από το κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφόρου αποδεικνύουν την παρουσία ενός βασικού μηχανισμού της τεχνικής Ε.Φ.Α., την προσρόφηση. Σε όλα τα εδάφη παρατηρείται ιδιαίτερα μεγάλη προσροφητική ικανότητα του φωσφόρου με ικανοποιητικούς ρυθμούς. Συγκεκρίμενα η μείωση του ρύπου κατά 50% στο έδαφος 8 πραγματοποιείται σε 2 μέρες και στα υπόλοιπα εδάφη σε 3-4 μέρες. Με αυτό το πείραμα αναδείχθηκε η δυνατότητα αυτοεξύγιανσης συγκεκριμένων περιοχών από ρυπαντικά φορτία που περιέχουν φώσφορο.

Τα συμπεράσματα από το κινητικό πείραμα εκχύλισης συλλέχθηκαν από την μελέτη και σύγκριση, ουσιαστικά δύο πειραμάτων. Το ένα πείραμα μελέτησε τις αντιδράσεις του αζώτου χωρίς προσθήκη ρυπαντή και το άλλο μελέτησε τις ίδιες αντιδράσεις με την προσθήκη 5 ppm NO_3^-N. Από το κινητικό αυτό πείραμα εκχύλισης νιτρικών που διενεργήθηκε στο δείγμα 5, λόγω της υψηλής ποσότητας οργανικής ύλης που περιέχει σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, συμπεραίνεται ότι

μέρος του οργανικού αζώτου μετατρέπεται ραγδαία σε ανόργανο αλλά στην συνέχεια παραμένει σχεδόν σταθερό καθόλη την διάρκεια του πειράματος και για τις δύο περιπτώσεις. Επίσης και στις δύο μελετούμενες καταστάσεις πραγματοποιείται νιτροποίηση, δηλαδή μετατροπή της ανόργανης αμμωνίας σε νιτρικά, ενώ ταυτόχρονα υποδεικνύεται η προύπαρξη νιτρικών στο ίζημα μιας και εκχυλίζονται στο διάλυμα. Η σημαντικότερη ένδειξη ύπαρξης μηχανισμού φυσικής αποκατάστασης παρατηρείται από την απώλεια 2 mg/L (20mg/kg) νιτρικών από το πείραμα προσθήκης 5ppm NO_3^--N, σε σχέση με αυτό που δεν πραγματοποιήθηκε προσθήκη, η οποία πιθανότατα οφείλεται σε απονιτρόποιηση δηλαδή μετατροπή του ανόργανου αζώτου σε αέριο N_2. Αυτή η απώλεια των 2 mg/L (20 mg/kg) NO_3^--N υποδεικνύει την ικανότητα απορρύπανσης του συγκεκριμένου εδάφους από αζωτούχα φορτία.

Με το πείραμα της ικανότητας ανοργανοποίησης των ιζημάτων αποδείχθηκε πειραματικά η ικανότητα των ιζημάτων να ολοκληρώσουν ένα στάδιο του κύκλου αντιδράσεων του αζώτου, την ανοργανοποίηση, απαραίτητο για την ολοκλήρωση του κύκλου του αζώτου και τελικά την απονιτροποίηση. Τα εδάφη 1,5 και 8 παρουσίασαν μεγαλύτερη ικανότητα ανοργανοποίησης σε σχέση με τα 6,10,11,12.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Risk Assessment Guidance for Superfund, Human Health Evaluation Manual, Office of Emergency and Remedial Response, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C. 20450

[2] Michael Hogan, Leda Patmore, Gary Latshaw and Harry Seidman Computer modelng of pesticide transport in soil for five instrumented watersheds, prepared for the U.S. Environmental Protection Agency Southeast Water laboratory, Athens, Ga. by ESL Inc., Sunnyvale, California (1973)

[3] D.A. Crossley, Roles of Microflora and fauna in soil systems, International Symposium on Pesticides in Soils, Feb. 25, 1970, University of Michigan

[4] Rainer Stegmann, Treatment of Contaminated Soil: Fundamentals, Analysis, Applications, Springer Verlag, Berlin 2001

[5] ΑΝΔΡΙΑΝΑΚΗ Μ., 2007: Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία με τίτλο Ελεγχόμενη Φυσική Αποκατάσταση Ρύπων στη Λεκάνη Απορροής του ποταμού Ευρώτα, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών - Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική , Χανιά.

[6] Hellerich, LA, NP Nikolaidis (2005) “Studies of hexavalent chromium attenuation in redox variable soils obtained from a sandy to subwetland groundwater environment”, J. Environ. Manag. 75(1), 77-88

[7] Palmer, C.D. and R.W. Puls. (1994). Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Ground Water and Soils. In U.S. Environmental Protection Agency Ground Water Issue, EPA/540/S-94/505.

[8] Wiedemeier, T. H., Rifai, H. S., Newell, C. J. and Wilson, J. T. (1999) “Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface”, Wiley, New York

[9] TNO-Nicole report, November (1999) “Monitored Natural Attenuation: Review of existing guidelines and protocols”, TNO Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation.

[10] Samuel L. Tisdale, Werner L.Nelson, James D. Beaton, John L. Havlin ‘’Soil Fertility and Fertilizers, fifth edition]

[11] Stevenson, F.J. 1986. Cycles of Soil. John Wiley & Sons, New York

[12] Khasawneh, F.E. (Ed). 1980. The role of Phosphorus in Agriculture. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America. Madison, Wisc.

[13] Pidwirny, M. (2006). "Introduction to Soils". *Fundamentals of Physical Geography*

[14] Ritter, Michael E. The Physical Environment: an Introduction to Physical Geography.

[15] "Soil Horizon letter designations*". Encyclopædia Britannica Online. (2008). Encyclopædia Britannica*

[16] Κατάταξη των εδαφών σε κατηγορίες ανάλογα με την τιμή του pH (MAFF, 1988; Rowell, 1995; Μήτσιος, 2000)

[17] The importance of soil organic matter. Alexandra Bot, Jose Benites 2005

[18] ΒΑΛΤΑ Α., 2008: Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, «Φυσική αποκατάσταση ρυπαντών και αξιολόγηση της χημικής ποιότητας των υδάτων της λεκάνης απορροής του ποταμού Ευρώτα»

[19] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY US-EPA, 2001: Monitored Natural Attenuation: USEPA Research Program - An EPA Science Advisory Board Review, EPA-SAB-EEC-01-004

[20] ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ Ν., ΚΑΛΟΓΕΡΆΚΗΣ Ν., ΤΖΩΡΑΚΗ Ο., ΣΤΑΜΑΤΗ Φ., ΑΝΔΡΙΑΝΑΚΗ Μ., ΝΙΚΟΛΟΠΟΥΛΟΥ Μ., 2006: Σχεδιασμός Τεχνολογιών Επίδειξης Τεχνολογίες φιλικές προς το περιβάλλον για αγροτική ανάπτυξη. Πρόγραμμα Life-περιβάλλον, LIFE05ENV/Gr/000245 EE (EnviFriendly).

[21] ΑΝΤΩΝΑΚΟΣ Α., 1997: Ρύπανση και μόλυνση του υπόγειου υδροφόρου της ευρύτερης περιοχής Σπάρτης από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Γεωλογίας, ΜΔΕ 'Γεωεπιστήμες & Περιβάλλον', Πάτρα 1997.

[22] ΚΕΛΕΠΕΡΤΖΗΣ Α. Ε., 2000: Εφαρμοσμένη Γεωχημεία, Μακεδονικές Εκδόσεις

[23] BOUYOUCOS, G. J. (1936), Directions for Making Mechanical Analysis of Soils by the Hydrometer Method. Soil Sci. Vol: 42 (3), Pages 225–229.

[24] WALKLEY A. and BLACK I.A., (1934), An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Sci. Vol: 37, Pages 29–38.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι - Όργανα μέτρησης

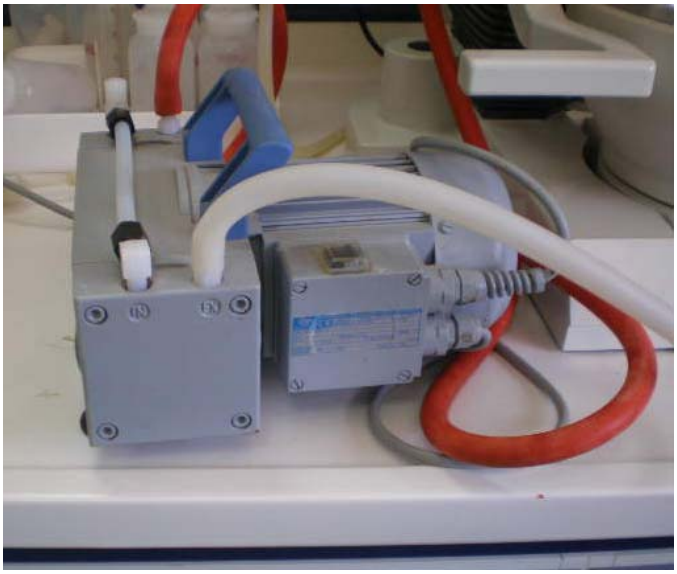
Για την εκτέλεση των εργαστηριακών πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν συγκεκριμένες συσκευές και όργανα στοιχεία των οποίων παρουσιάζονται στις εικόνες που 1 εώς 9 που παρατίθενται.

Εικόνα 1: Φορητό pH/mV/ORP/Temperature Meter, Orion, μοντέλο 250A.

Εικόνα 2: Φορητό Αγωγιμόμετρο Orion, μοντέλο 105.

Εικόνα 3: Μηχανικός Αναδευτήρας Labnet, μοντέλο Shaker Orbit 1000

Εικόνα 4: Ψηφιακή ζυγαριά ακριβείας Kern, μοντέλο ABJ 220-4M

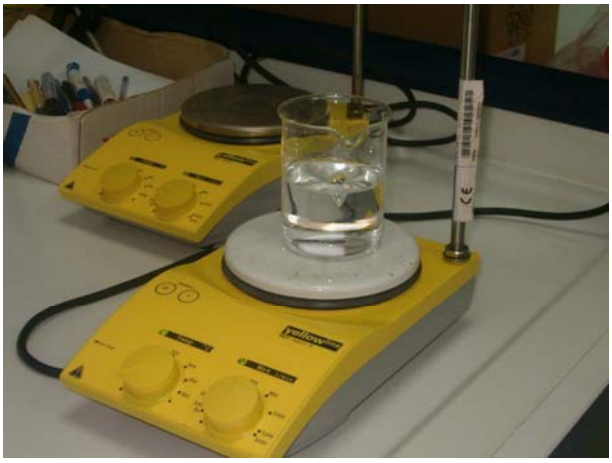


Εικόνα 5: Αντλία διήθησης ABM, μοντέλο Marktredwitz.

Εικόνα 6: Φασματοφωτόμετρο. Hach, μοντέλο DR/2010

Εικόνα 7: Συσκευή μέτρησης TKN. Hach-Digesdahl Digestion Apparatus

Εικόνα 8: Αερόμετρο.



Εικόνα 9:Μαγνητικός αναδευτήρας MR 3001 KB

Παράρτημα 2 – Πίνακες αποτελεσμάτων

Πίνακας Φυσικοχημικών Χαρακτηριστικών Ιζημάτων					
Δείγμα	**EC (mS c-1)**	**pH**	**OM %**	**TKN (mgr/Kg)**	**C/N**
1B	595	7,87	1,31	2105,19	3,61
5B	934	8,04	2,36	2547,72	5,38
6B	585	8,41	0,62	1723,01	2,10
8A	1075	7,91	2,03	2467,26	4,78
10A	918	7,94	0,92	1904,04	2,80
11	608	7,99	1,71	2185,65	4,53
12B	825	8,30	0,46	2004,62	1,33

Πίνακας 1

Πίνακας προσρόφησης φωσφορικών ριζών (C/Co)							
Χρόνος (Days)	**Έδαφος 1**	**Έδαφος 5**	**Έδαφος 6**	**Έδαφος 8**	**Έδαφος 10**	**Έδαφος 11**	**Έδαφος 12**
0	0,89	0,92	0,99	0,88	1,05	1,03	1,11
1	0,81	0,77	0,80	0,71	0,76	0,68	0,82
2	0,71	0,63	0,70	0,60	0,65	0,58	0,75
3	0,53	0,42	0,60	0,27	0,43	0,42	0,54
4	0,48	0,41	0,52	0,29	0,42	0,36	0,51

Πίνακας 2

Δεδομένα πειράματος εκχύλισης Νιτρικών (0 και 5 ppm)						
Χρόνος (hours)	Νιτρικά 0 ppm	Νιτρικά 5 ppm	TKN 0 ppm	TKN 5 ppm	Αμμωνία 0 ppm	Αμμωνία 5 ppm
3	2,62	5,64	14,01	13,50	0,44	0,38
6	2,56	4,82	10,33	13,28	0,38	0,36
24	2,66	2,71	12,28	11,85	0,57	0,58
48	2,77	3,42	10,69	12,12	0,57	0,51
120 (5d)	4,87	8,01	13,36	12,44	0,51	0,45
192 (8d)	5,31	8,39	10,81	11,35	0,14	0,08
288 (12d)	4,51	7,47	10,49	10,73	0,10	0,06

Πίνακας 3

Πίνακας Δεδομένων Ικανότητας Ανοργανοποίησης								
Έδαφος	DON (7 days) (mg/l)	Mineral N (mg/l) 1 ώρα	PMN (N-NH3) (mg/l)	PMN [(N-NO3 +N-NH3)(7days) - (N-NO3 +N-NH3)(1hr)] (mg/l)	PTSN (NO3-N+NH3-N+DON) (mg/l)	SUVA, DON, 280	OM %	TKN mg/Kg εδάφους
1	13,22	6,02	3,17	5,47	24,71	38,50	1,31	2105,19
5	15,58	6,51	2,36	8,70	30,79	58,41	2,36	2547,72
6	11,39	5,41	0,13	0,88	17,68	35,40	0,62	1723,01
8	17,37	4,35	3,29	8,36	30,08	31,58	2,03	2467,26
10	13,44	5,57	0,29	**3,35**	22,35	23,35	0,92	1904,04
11	12,83	3,96	0,54	5,78	22,57	30,29	1,71	2185,65
12	12,03	4,96	0,47	-1,14	15,85	9,90	0,46	2004,62

Πίνακας 4

Συντελεστής Κατανομής					
Έδαφος	**Kd Mineral N (ml/g) 1 ώρα**	**Kd PMN [(N-NH3)(7days)-(N-NH3)(1hr)](ml/g)**	**Kd PMN(NO3-N+NH3-N) (ml/g)**	**Kd PTSN (ml/g)**	**Kd DON 7 days (ml/g)**
1	349,99	664,38	384,59	85,21	159,27
5	391,55	1077,96	292,75	82,76	163,56
6	318,43	13432,64	1963,63	97,46	151,28
8	566,92	750,96	295,24	82,03	142,06
10	342,08	6518,45	568,97	85,19	141,69
11	552,12	4068,52	378,04	96,83	170,34
12	403,76	4266,05	-1752,68	126,44	166,58

Πίνακας 5