ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΓΙΓΝΕΣΘΑΙ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Ιωάννης Βαγιάκης

Επιβλέπων: Παρανυχιανάκης Νικόλαος

Χανιά

Ιανουάριος 2011

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διπλωματική εργασία θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον κ. Παρανυχιανάκη Νικόλαο, για την παρακολούθηση, την άριστη συνεργασία και τον πολύτιμο χρόνο που μου προσέφερε κατά την εκπόνηση της εργασίας και κυρίως γιατί μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον και επίκαιρο θέμα. Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζονται στον Δρ. Β. Τζανακάκη ο οποίος σχεδίασε, εγκατέστησε το πείραμα και πραγματοποίησε τις δειγματοληψίες στις οποίες έγιναν οι μετρήσεις που αναφέρονται στην παρούσα εργασία. Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται στα μέλη του Εργ. Γεωργικής Μηχανικής κ. Γιαννάκη Γ., κ. Τσικνιά Μ. και κ. Παπαγεωργίου Ν., καθώς και στην Δρ Δασκαλάκη Β., για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τη Λέκτορα κ. Βενιέρη Δ. και τον Καθ. Μαντζαβίνο Δ. για τη συμμετοχή, την ανάγνωση, αλλά και την αξιολόγηση της παρούσας διατριβής.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω για την υπομονή και τη δύναμη που μου έδιναν όλο αυτό το καιρό την οικογένεια μου και τους φίλους μου Αντρέα, Σάντρα και Τηλέμαχο.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία διερεύνησε την επίδραση της εφαρμογής πρωτοβάθμιας εκροής από την ΜΕΥΑ Ηρακλείου στον κύκλο του C στο έδαφος με στόχο την βελτιστοποίηση του σχεδιασμού, λειτουργίας και συντήρησης των συστημάτων βραδείας εφαρμογής αποβλήτων (ΣΒΕ). Τα κύρια πλεονεκτήματα της παραπάνω τεχνολογίας αφορούν το σχετικά χαμηλό κόστος επεξεργασίας του αποβλήτου και την ανακύκλωση νερού και θρεπτικών στοιχείων. Αναλυτικότερα στην παρούσα διατριβή διερευνήθηκαν: η μεταβολή της συγκέντρωσης του TOC, του DOM, των πρωτεϊνών, των εξοζών, καθώς και η ανοργανοποίηση του εφαρμοζόμενου οργανικού υλικού (έκλυση CO_2) για περίοδο περίπου 6 μηνών. Γενικά, δεν διαπιστώθηκαν σημαντικές διαφορές στις επιμέρους παραμέτρους που διερευνήθηκαν. Αυτό αποδίδεται κυρίως στον υψηλότερο ρυθμό ανοργανοποίησης του εφαρμοζόμενου οργανικού φορτίου που παρατηρήθηκε στις μεταχειρίσεις που δέχθηκαν επίδραση με πρωτοβάθμια εκροή που ουσιαστικά αντιστάθμισε τις διαφορές μεταξύ των δύο ποιοτήτων νερού. Επίσης, διαπιστώθηκε σημαντική επίδραση του είδους της βλάστησης στο ρυθμό έκλυσης του CO_2 ωστόσο περαιτέρω διερεύνηση απαιτείται προκειμένου να αποσαφηνιστούν οι λόγοι που οδήγησαν στην παραπάνω επίδραση.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΓΙΓΝΕΣΘΑΙ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ 9

1.1 Γενικά 9

1.2 Ο Βιογεωχημικός Κύκλος του Άνθρακα στο Έδαφος 9

1.3 ΣΒΕ - Αναδρομή στη Σχετική Βιβλιογραφία 12

1.3.1 Ιστορική εξέλιξη 13

1.3.2 Συστήματα βραδείας εφαρμογής (ΣΒΕ) 15

1.3.3 Προέλευση και χαρακτηριστικά των αστικών υγρών αποβλήτων 17

1.3.4 Απαιτούμενη προ-επεξεργασία 18

1.3.5 Ρυθμός εφαρμογής υδραυλικού φορτίου στα ΣΒΕ 20

1.3.6 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων στα ΣΒΕ και επιπτώσεις στο έδαφος 21

1.3.7 Ο ρυθμός ανοργανοποίησης του οργανικού C στο έδαφος στα ΣΒΕ 25

1.3.8 Ολικός και Διαλυτός άνθρακας (TOC, DOM) 27

1.4 Στόχοι - Αντικείμενα Εργασίας 28

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ 29

2.1 Στοιχεία πειράματος 29

2.2 Πρωτόκολλο μετρήσεων 30

2.3 Στατιστική επεξεργασία 31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ 33

3.1 Ρυθμός εφαρμογής αποβλήτου 33

3.2 Αποτελέσματα από τις αναλύσεις του εδάφους 34

3.3 Επίδραση του βάθους του εδάφους στη συγκέντρωση οργανικών ενώσεων 35

3.4 Επίδραση της ποιότητας νερού στη συγκέντρωση οργανικών ενώσεων 38

3.5 Επίδραση της βλάστησης στη συγκέντρωση οργανικών ενώσεων 40

3.6 Ανοργανοποίηση οργανικού άνθρακα του αποβλήτου στο έδαφος 42

3.6.1 Επίδραση της βλάστησης στη συγκέντρωση οργανικών ενώσεων 42

3.6.2 Επίδραση της ποιότητας νερού στη συγκέντρωση οργανικών ενώσεων..... 44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 48

ΠΙΝΑΚΕΣ, ΕΙΚΟΝΕΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΑ

Πίνακας 1 Τυπική σύνθεση ανεπεξέργαστων και επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων 20

Πίνακας 2 Μέσος όρος της ανά μήνα μέσης ημερήσιας τιμής της εξατμισοδιαπνοής αναφοράς (ETr) σταθμού του υδατικού διαμερίσματος της Κρήτης, που εκτιμίθηκε με τη μέθοδο FAO Penman-Montein (P-M) 21

Εικόνα 1.1 Μια απλουστευμένη αναπαράσταση του κύκλου του C 12

Εικόνα 2.1 Γλάστρες με ευκάλυπτο που εμφανίζονται τα τενσιόμετρα και οι δειγματολήπτες εδαφικού διαλύματος 29

Εικόνα 2.2 Γλάστρες με καλάμι κατά τη διάρκεια του πειράματος 30

Σχήμα 1.1 Σχηματική παράσταση επεξεργασίας λυμάτων με την μέθοδο βραδείας εφαρμογής 15

Σχήμα 3.1 Ο ρυθμός εφαρμογής συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια του πειράματος. 33

Σχήμα 3.2 Το φορτίο C συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια του πειράματος 34

Σχήμα 3.3 Μεταβολή της συγκέντρωσης των εξοζών σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει του βάθους και του χρόνου 36

Σχήμα 3.4 Μεταβολή της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει του βάθους και του χρόνου 37

Σχήμα 3.5 Μεταβολή της συγκέντρωσης του DOM σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει του βάθους και του χρόνου 37

Σχήμα 3.6 Μεταβολή της συγκέντρωσης των εξοζών σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει της ποιότητας νερού και του χρόνου 38

Σχήμα 3.7 Μεταβολή της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει της ποιότητας νερού και του χρόνου 39

Σχήμα 3.8 Μεταβολή της συγκέντρωσης του DOM σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει της ποιότητας νερού και του χρόνου 40

Σχήμα 3.9 Μεταβολή της συγκέντρωσης των εξοζών σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει της βλάστησης και του χρόνου 41

Σχήμα 3.10 Μεταβολή της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει της βλάστησης και του χρόνου 41

Σχήμα 3.11 Μεταβολή της συγκέντρωσης του DOM σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει της βλάστησης και του χρόνου 42

Σχήμα 3.12 Επίδραση της ποιότητας νερού στην έκλυση CO2 (αθροιστικές τιμές) σε έδαφος που είχε *E. camaldulensis* συναρτήσει του χρόνου 43
Σχήμα 3.13 Επίδραση της ποιότητας νερού στην έκλυση CO2 (αθροιστικές τιμές) σε έδαφος που είχε *A. donax* συναρτήσει του χρόνου..... 43
Σχήμα 3.14 Επίδραση του είδους του φυτού στην έκλυση CO_2 (αθροιστικές τιμές) σε έδαφος που δεχόταν καθαρό νερό συναρτήσει του χρόνου 45
Σχήμα 3.15 Επίδραση του είδους του φυτού στην έκλυση CO2 (αθροιστικές τιμές) σε έδαφος που δεχόταν εκροή υγρών αποβλήτων συναρτήσει του χρόνου 45
Σχήμα 3.16 Επίδραση του είδους του φυτού στην έκλυση CO2 (αθροιστικές τιμές) σε έδαφος που δεχόταν εκροή υγρών αποβλήτων συναρτήσει του χρόνου 46

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΓΙΓΝΕΣΘΑΙ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

1.1 Γενικά

Η συνεχής αύξηση του πληθυσμού, η ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών, οι περιοδικές ξηρασίες και η άνιση κατανομή των υδάτινων πόρων έχουν οδηγήσει στην αναζήτηση νέων πηγών υδάτινων αποθεμάτων. Η χρήση των επαρκώς επεξεργασμένων εκροών υγρών αποβλήτων, τα οποία προέρχονται από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων, συγκεντρώνει όλο και περισσότερο ενδιαφέρον ως ένας σημαντικός εναλλακτικός υδάτινος πόρος (Metcalf & Eddy, 2007). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια στην εφαρμογή εδαφικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, γνωστά και ως συστήματα επεξεργασίας με βραδεία εφαρμογή (ΣΒΕ). Σε αυτά τα συστήματα προεπεξεργασμένα υγρά απόβλητα εφαρμόζονται στο έδαφος με προϋπάρχουσα βλάστηση με σκοπό την επεξεργασία και επαναχρησιμοποίησης τους διαμέσου φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο σύστημα έδαφος-φυτό-νερό-ατμόσφαιρα. Τα ΣΒΕ αποτελούν μια βιώσιμη εναλλακτική πρόταση στη διαχείριση των υγρών αποβλήτων ιδιαίτερα εκεί που η κατασκευή των συμβατικών μονάδων επεξεργασίας λυμάτων δεν είναι εφικτή (π.χ. μικρές πόλεις) ή άλλες επιλογές διάθεσης δεν είναι διαθέσιμες. Λόγω των χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων τους και του χαμηλού κόστους λειτουργίας και συντήρησης, τα ΣΒΕ θεωρούνται ιδανική τεχνολογία κυρίως για μικρές αγροτικές κοινωνίες, για μικρούς οικισμούς και για μικρές βιομηχανικές μονάδες.

1.2 Ο Βιογεωχημικός Κύκλος του Άνθρακα στο Έδαφος

Ο κύκλος του άνθρακα (C) στη Γη είναι η ιστορία της ζωής στον πλανήτη. Αυτό γιατί συμπεριλαμβάνεται παντού, καθώς υπάρχει στο έδαφος, παίζει σημαντικό ρόλο στα φυτά, στην ζωή των ζώων καθώς και των ανθρώπων. Τα παραπάνω ουσιαστικά εξηγούν το αυξημένο ενδιαφέρον για την κατανόηση των διεργασιών που καθορίζουν την φύση του.

Ο κύκλος του C έχει πολλά κοινά χαρακτηριστικά με άλλους βιογεωχημικούς κύκλους, αλλά περισσότερο μοιάζει με τη ροή ενέργειας μέσα σε ένα οικοσύστημα. Γενικά είναι ένα πλήρες, καλά ρυθμιζόμενο σύστημα με αρκετούς μηχανισμούς

ανάδρασης, ώστε να εξασφαλίζεται ο πλήρης εφοδιασμός σε C για την ανάπτυξη των οργανισμών. Στον κύκλο αυτό συμμετέχουν το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) της ατμόσφαιρας, τα ηφαίστεια με τα αέρια τους, τα ανθρακικά πετρώματα, το πετρέλαιο, οι γαιάνθρακες, οι ωκεανοί με τους ζωντανούς οργανισμούς τους, το φυτοπλαγκτόν, τα βακτήρια, τα φυτά και τα ζώα της ξηράς. Ο οργανικός εδαφικός C είναι σημαντικός για τη λειτουργία των οικοσυστημάτων και των αγροτικών οικοσυστημάτων. Αυτό γιατί έχει μεγάλη επιρροή στην φυσική δομή του εδάφους, στην ικανότητα του εδάφους να αποθηκεύει νερό και στην ικανότητα του εδάφους να δημιουργεί συμπλέγματα με ì εταλλικά ιόντα και θρεπτικά συστατικά. Απώλεια λοιπόν, του εδαφικού οργανικού C επιφέρει μείωση της γονιμότητας, υποβάθμιση του εδάφους, ακόμη και ερημοποίηση.

Ο C είναι μέρος της οργανικής ουσίας του εδάφους (SOM), το οποίο περιλαμβάνει και άλλα σημαντικά στοιχεία όπως το ασβέστιο (Ca), το υδρογόνο (H), το οξυγόνο (O_2) και το άζωτο (N). Η πρωταρχική πηγή του SOM είναι τα φυτά ενώ τα ζώα είναι δευτερεύουσα πηγή. Ορισμένες μορφές της πανίδας, και ειδικότερα οι γαιοσκώληκες, οι τερμίτες, τα μυρμήγκια και τα σκαθάρια παίζουν σημαντικό ρόλο στην ενσωμάτωση και την κυκλοφορία των οργανικών υπολειμμάτων. Τα φυτά διαμέσου της διεργασίας της φωτοσύνθεσης συνθέτουν οργανικό υλικό το οποίο χρησιμοποιούν για τη σύνθεση όλων των απαραίτητων υποστρωμάτων. Καταβολικές διεργασίες έχουν ως αποτέλεσμα το CO_2 να επιστρέφει πίσω στην ατμόσφαιρα.

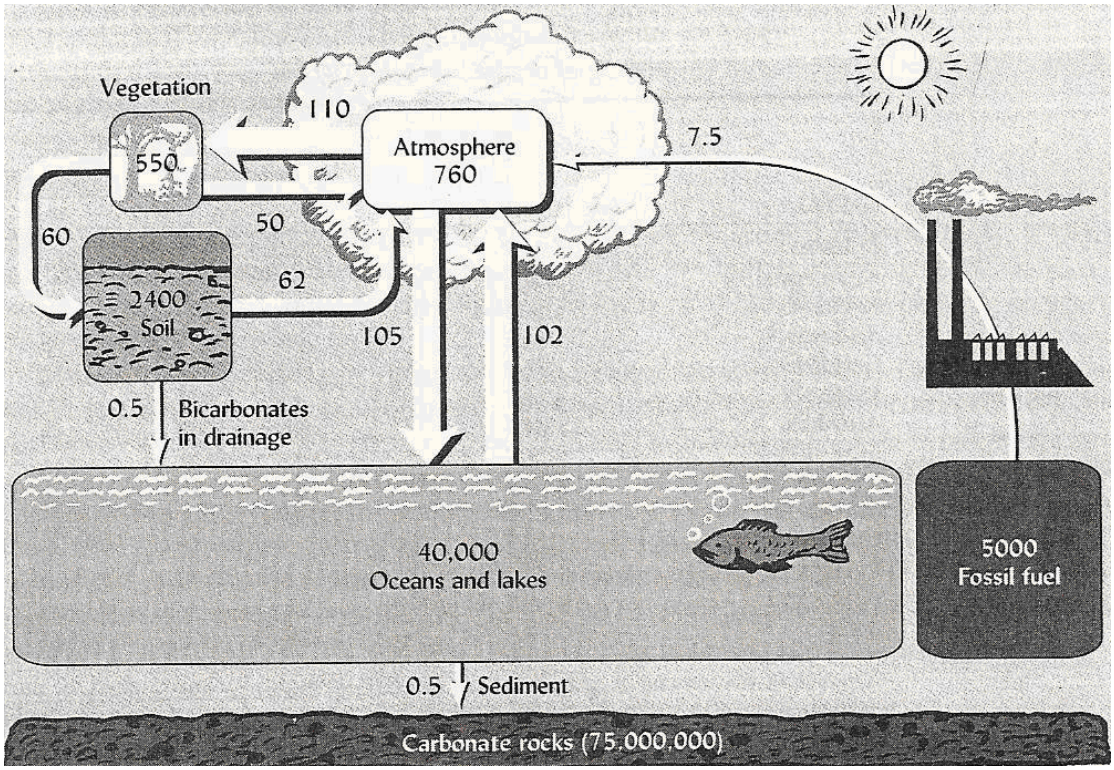
Το εναπομείναν οργανικό υλικό αποθηκεύεται προσωρινά σαν συστατικό της βλάστησης, το περισσότερο από οποίο τελικά προστίθεται στο έδαφος σαν υπόλειμμα καλλιέργειας ή σαν απόθεση της ρίζας. Ο εναπομείναν στο εδαφικό σύστημα C έχει μεγαλύτερη σημασία για την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων από τον C που έχει αφομοιωθεί από τους μικροοργανισμούς, δεδομένου ότι παραμένει στο σύστημα και είναι διαθέσιμος για μεταφορά ή διάσπαση και μετά το θάνατο των μικροοργανισμών. Στην περίπτωση όπου μερικά φυτά φαγωθούν από ζώα ή ανθρώπους, τότε περίπου η μισή ποσότητα C θα επιστρέψει στην ατμόσφαιρα σαν CO_2. Η ποσότητα του C που δεν επιστρέφει στη ατμόσφαιρα καταλήγει τελικά στο έδαφος υπό τη μορφή σωματικών αποβλήτων ή σωματικών ιστών. Μετά την απόθεση τους επί ή εντός του εδάφους, οι φυτικοί ή ζωικοί ιστοί μεταβολίζονται από του οργανισμούς του εδάφους, οι οποίοι σταδιακά επιστρέφουν τον άνθρακα στην ατμόσφαιρα σαν CO_2. Το CO_2 αντιδρά με το έδαφος και παράγει το ανθρακικό οξύ (H_2CO_3), τα ανθρακικά και δισανθρακικά όπως το ασβέστιο (Ca), το κάλιο (K), το

μαγνήσιο (Mg) και το νάτριο (Na). Τα δισανθρακικά είναι ευκόλως διαλυτά και μπορεί να αφαιρεθούν μέσω της αποστράγγισης. Τα ανθρακικά όπως ο ασβεστίτης ($CaCO_3$), είναι λιγότερο διαλυτά και τείνουν να συσσωρεύονται στο έδαφος κάτω από αλκαλικές συνθήκες. Ο μικροβιακός μεταβολισμός του εδάφους παράγει οργανικές ενώσεις με μεγάλη σταθερότητα τόση ώστε δεκαετίες ή ακόμη και αιώνες πρέπει να περάσουν ώστε ο C αυτός να επιστρέψει στην ατμόσφαιρα σαν CO_2. Η αντοχή τους στην αποσύνθεση επιτρέπει τη συσσώρευση του οργανικού υλικού στο έδαφος. Παγκοσμίως, ανά πάσα στιγμή, περίπου 2400*10^15gr άνθρακα είναι υποθηκευμένα στο εδαφικό προφίλ σαν οργανικό εδαφικό υλικό (SOM), το ένα τρίτο από τον οποίο βρίσκεται σε βάθος λιγότερο από 1m. Μια επιπλέον ποσότητα μάζας 940*10^15gr είναι αποθηκευμένη σαν εδαφικά ανθρακικά τα οποία μπορούν να ελευθερώσουν CO_2 μετά από αποσάθρωση. Συνολικά σχεδόν διπλάσια ποσότητα C είναι αποθηκευμένη στο χώμα από ότι στην βλάστηση και την ατμόσφαιρα. Φυσικά δεν είναι κατανεμημένος ισόποσα μεταξύ όλων των τύπων εδαφών. (Brady, N. C., and Weil, R. R. 1999). Μια κοινή βιοχημική διαδικασία είναι η ανοργανοποίηση του οργανικού C, η οποία συντελείται στο εδαφικό σύστημα, εξ' αιτίας της μικροβιακής δραστηριότητας, προκειμένου να λάβουν οι μικροοργανισμοί την απαραίτητη ενέργεια και τον αναγκαίο C ώστε να διαμορφώσουν το νέο κυτταρικό υλικό. Σ' ένα καλά αεριζόμενο έδαφος όλες οι ενώσεις που βρίσκονται στα φυτικά υπολείμματα θα οξειδωθούν. Δεδομένου ότι το οργανικό κλάσμα των φυτικών υλικών αποτελείται από C και H η οξείδωση των οργανικών ενώσεων στο έδαφος μπορεί να γραφεί ως :

$$R—(C, 4H) + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + energy\ (478\ kJ/mol\ C)$$

(Brady, N. C., Weil, R. R., 1999).

Σύμφωνα με τα μέχρι τώρα δεδομένα ένας μεγάλος αριθμός εδαφικών, περιβαλλοντικών και διαχειριστικών παραγόντων έχει επιπτώσεις στη μικροβιακή δραστηριότητα και ως εκ τούτου στα ποσοστά ανοργανοποίησης της διαθέσιμης εδαφικής οργανικής ουσίας. Οι παράγοντες αυτοί περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία του εδάφους, το pH, την υγρασία του εδάφους, την παροχή οξυγόνου, τη δομή και την υφή του εδάφους, τις διαθέσιμες θρεπτικές ουσίες, την αναλογία C/N, το είδος και τη φύση του προστιθέμενου οργανικού C, τη φύση της γηγενής μικροχλωρίδας, καθώς και τη μέθοδο εφαρμογής.



Εικόνα 1.1 :Μια απλουστευμένη αναπαράσταση του κύκλου του C δίνοντας έμφαση στις συγκεντρώσεις του που αλληλεπιδρούν με την ατμόσφαιρα. Οι αριθμοί στα κουτιά δηλώνουν τα Pg = 10^15gr του C που είναι αποθηκευμένα στις κύριες ‘’μονάδες’’. Οι αριθμοί στα βέλη δείχνουν τις ποσότητες του άνθρακα που μετακινούνται μεταξύ των μονάδων. Να σημειωθεί εδώ ότι στο χώμα περιέχεται όσος άνθρακας υπάρχει συνολικά σε βλάστηση και ατμόσφαιρα. Ανισομέρειες που προκαλούνται από ανθρώπινες δραστηριότητες μπορεί κανείς να παρατηρήσει στην ροή του άνθρακα στην ατμόσφαιρα από την καύση ορυκτών καυσίμων (7.5) και από το γεγονός ότι περισσότερος άνθρακας φεύγει (62 + 0.5) από ότι εισέρχεται (60) στο έδαφος. Οι ανισορροπίες αυτές εν μέρει αντισταθμίστηκαν από την απορρόφηση του CO2 στους ωκεανούς. Τέλος αποτέλεσμα είναι ότι ένα συνολικό 221.5 Pg/yr εισέρχεται στην ατμόσφαιρα ενώ μόνο 215 Pg/yr του C μετακινείται. Πηγή: (Brady and Weil, 1999).

1.3 ΣΒΕ - Αναδρομή στη Σχετική Βιβλιογραφία

Τα ΣΒΕ έχουν περάσει διάφορα στάδια εξέλιξης κατά τη διάρκεια της μεγάλης ιστορίας τους (US.EPA, 1979). Με το πέρασμα του χρόνου, η κατανόηση των βασικών διεργασιών που καθορίζουν την απομάκρυνση, τη μεταφορά και το γίγνεσθαι των ρύπων αλλά και των παθογόνων μικροοργανισμών παρείχε πολύτιμες πληροφορίες για την ανάπτυξη των βασικών αρχών σχεδιασμού, λειτουργίας και συντήρησης τους. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες τα ΣΒΕ έχουν κερδίσει την ευρεία αποδοχή ως εναλλακτική τεχνολογία διαχείρισης αστικών και όχι μόνο υγρών αποβλήτων ιδιαίτερα σε μικρούς οικισμούς (<10.000 ι.κ.) ή απομονωμένες κατοικίες και ομάδες κατοικιών. Την τρέχουσα περίοδο, τα ΣΒΕ σχεδιάζονται και λειτουργούν

ως συστήματα επαναχρησιμοποίησης στοχεύοντας στη βελτιστοποιήση της χρήσης νερού και θρεπτικών στοιχείων που περιέχονται στις εκροές υγρών αποβλήτων στη φυτική παραγωγή (Paranychianakis et al., 2006). Κριτήρια τα οποία δημιουργήθηκαν εστιάζουν πρωτίστως στην προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος.

1.3.1 Ιστορική εξέλιξη

Κατά τη διάρκεια των περασμένων αιώνων αναπτύχθηκε ένας μεγάλος αριθμός ερευνητικών έργων και εφαρμογών σχετικά με την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του νερού ως συνέπεια των αυξανόμενων αναγκών για την εξασφάλιση υδάτινων πόρων (Metcalf & Eddy, 2007).

Η διάθεση υγρών αποβλήτων στο έδαφος, γνωστή και ως 'επεξεργασία εδάφους', έχει μακρά ιστορία, όπως φαίνεται από τα περίτεχνα αποχετευτικά συστήματα που υπήρχαν σε αρχαία ανάκτορα και πόλεις του Μινωικού Πολιτισμού από το 2600 π.Χ (Angelakis and Spyridakis, 1996). Υπάρχουν ενδείξεις για χρήση υγρών αποβλήτων στην άρδευση γεωργικής γης από την εποχή του αρχαίου ελληνικού πολιτισμού στην Κρήτη, την Αθήνα, την Κύπρο και τη Σπάρτη, περίπου 4000 χρόνια πριν (Angelakis et al., 2005). Παρόλο που από το 1530 μ.Χ. περίπου, χρησιμοποιούνταν εκροές υγρών αποβλήτων σε κάποιες περιοχές την Ευρώπης για άρδευση (Γερμανία, Σκωτία), μόνο μετά τα μέσα του 1800 μ.Χ. η πρακτική της επεξεργασίας εδάφους διαδόθηκε ευρέως. Εκείνη την εποχή, παρουσιάστηκαν στην Αγγλία μεγάλες επιδημίες χολέρας με αποτέλεσμα να γίνει επιτακτική η ανάγκη για εξυγίανση των αποβλήτων (Gehrard, 1909). Η ελεγχόμενη εφαρμογή των υγρών αποβλήτων στις καλλιέργειες, γνωστή ως "sewage farming", (ο παλαιότερος όρος που υπάρχει στη βιβλιογραφία) αποτέλεσε μια σχετικά κοινή πρακτική που αναγνωρίζεται ως η πρώτη προσπάθεια του σύγχρονου ανθρώπου για την προστασία της δημόσιας υγείας και για τον έλεγχο της ρύπανσης των υδάτων. Αυτή η τεχνολογία αναπτύχθηκε κυρίως από το 1850 εως το 1890 στην Αγγλία (Folsom, 1876; Stanbridge, 1976), ενώ την ίδια περίοδο τα πρώτα ΣΒΕ στο έδαφος γνωστά ως slow rate systems (SRS) εμφανίζονταν στο Ηνωμένο Βασίλειο, τη Γαλλία και τη Γερμανία (Reed et al., 1995; U.S. EPA, 1979).

Στις Η.Π.Α. οι πρώτες αναφορές για την σημασία των ΣΒΕ έγιναν από τον Rafter (1899) στο τέλος τους 19ου αιώνα. Σε μια από αυτές, ο Rafter κατέγραψε πάνω 143 μονάδες ΣΒΕ στις Η.Π.Α και τον Καναδά. Στις αρχές του 20ου αιώνα, παρατηρήθηκε μείωση εφαρμογής τέτοιων συστημάτων στην Ευρώπη εξαιτίας τη μεγάλης

απαιτούμενης έκτασης και του υψηλού κόστους λειτουργίας τους. Συγχρόνως άρχισε η στροφή της επιστημονικής κοινότητας προς τα μηχανικά συστήματα επεξεργασίας. Η αμφισβήτηση των γήινων συστημάτων αποδόθηκε κυρίως στο ότι οι εναλλακτικές τεχνολογίες επεξεργασίας, επιτύγχαναν την ικανοποιητική επεξεργασία των αποβλήτων που ήταν σύμφωνη με το νομοθετικό πλαίσιο αυτής της περιόδου. Παρ' όλα αυτά στα επόμενα χρόνια η ανακάλυψη του ρόλου των βακτηρίων στην επεξεργασία και η έξαρση των ασθενειών επανέφεραν σταδιακά και πάλι τα γήινα συστήματα στο προσκήνιο.

Την περίοδο 1920 έως 1960, τα ΣΒΕ συνέχισαν να εφαρμόζονται στις Η.Π.Α αλλά με μειωμένο ρυθμό. Ο Hutchins το 1939, σε εργασία του για το Υπουργείο Γεωργίας των Η.Π.Α., αναφέρει 125 κοινότητες στις οποίες γινόταν εφαρμογή των οικιακών αποβλήτων στη γεωργία. Ωστόσο από το 1934 έως το 1937, 11 κοινότητες διέκοψαν την εφαρμογή των αποβλήτων στο έδαφος εξαιτίας της ακαταλληλότητας του εδάφους, της έλλειψης των απαιτούμενων παροχών ή της ανεπάρκειας των διαθέσιμων γεωργικών εκτάσεων. Το 1973, περίπου 36 έτη μετά την εργασία του Hutchins (1939), το 84% αυτών των συστημάτων παρέμενε ακόμη σε λειτουργία. Από αυτά που είχαν αναστείλει την λειτουργία τους, τα περισσότερα κατέληξαν σε αυτό εξαιτίας της πληθυσμιακής αύξησης και της επέκτασης των αστικών κέντρων. Σχετικά πρόσφατες προσπάθειες καταγραφής των ΣΒΕ ανέφεραν ότι μέχρι το 1973 υπήρχαν 3400 γήινα συστήματα, το 10 με 20% επί του συνόλου των συστημάτων στις Η.Π.Α., ενώ υπό κατασκευή ήταν ακόμη 1650. Οι Reed and Crites (1984), αναφέρουν ότι μέχρι το 1984 λειτουργούσαν στην επικράτεια των Η.Π.Α. 1200 ΣΒΕ. Με βάση τα τελευταία επιτεύγματα στην τεχνολογία των γήινων συστημάτων, προβλέπεται αύξηση της εφαρμογής τους πάνω από το 50%.

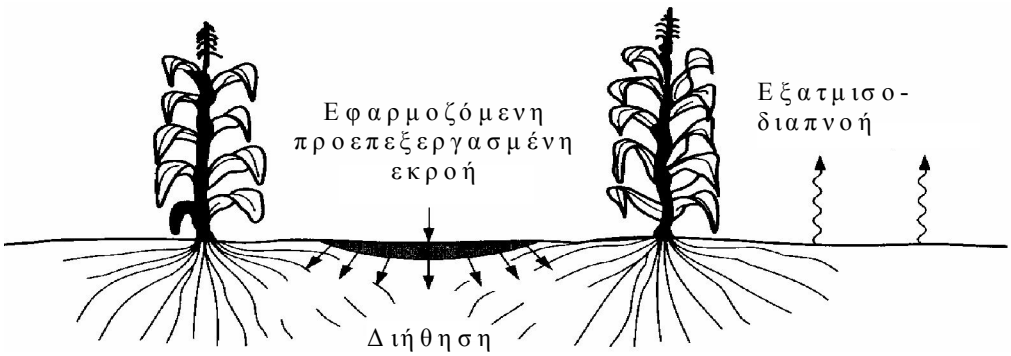
Τη δεκαετία του 1950 στις Η.Π.Α αναθερμάνθηκε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω της εμφάνισης περιβαλλοντικών προβλημάτων (ευτροφισμός κ.α.), της αύξησης των φαινομένων πτώσης του επιπέδου των υπογείων υδροφορέων, της διείσδυσης του αλμυρού νερού στους υδροφορείς και της μείωσης της καλής ποιότητας του διαθέσιμου νερού, κυρίως στις δυτικές και ξηρές πολιτείες. Μέχρι τότε, λειτούργησαν 15 εκατομμύρια σηπτικών δεξαμενών για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Επίσης, ήταν γνωστή η συσσωρευτική ικανότητα του εδάφους οπότε τέθηκε εκ νέου το ζήτημα για την αναγκαιότητα εκπόνησης μακρόπνοων μελετών για τον ορισμό περιοριστικών παραγόντων ανάκτησης και

επαναχρησιμοποίησης των εκροών, κάτι που έγινε από τα Πανεπιστήμια της Καλιφόρνιας στο Berkley και του Los Angeles.

Μέχρι το 1964 εκτιμήθηκε ότι σε όλες τις Η.Π.Α λειτουργούσαν 2200 γήινα συστήματα επεξεργασίας (Hill et al., 1964). Σύμφωνα με τους Sopper and Cardos (1973) τα ΣΒΕ ανέκαμψαν τη δεκαετία του 1960 στην πολιτεία της Πενσυλβάνια και απασχόλησαν ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα από το 1970 έως το 1980.

1.3.2 Συστήματα βραδείας εφαρμογής (ΣΒΕ)

Τα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με βραδεία εφαρμογή στο έδαφος (ΣΒΕ) θεωρούνται στις μέρες μας ως τα επικρατέστερα μεταξύ των υπολοίπων φυσικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Σε αυτά τα συστήματα ο 'καθαρισμός' του εφαρμοζόμενου αποβλήτου γίνεται μέσω φυσικών, χημικών και βιολογικών μηχανισμών/διεργασιών οι οποίοι/ες συμβαίνουν ταυτόχρονα στο σύστημα εδάφους-νερού. Στους σημαντικότερους μηχανισμούς/διεργασίες συμπεριλαμβάνονται η διήθηση, η προσρόφηση στο έδαφος, η αποδόμηση των οργανικών ενώσεων, η νιτροποίηση, η εξάχνωση του αμμωνιακού αζώτου, η απονιτροποίηση, η χημική κατακρήμνιση και η πρόσληψη από τα φυτά. Η βλάστηση παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση των συστημάτων επεξεργασίας εδάφους μέσω της επίδρασης της, στο εφαρμοζόμενο υδραυλικό φορτίο (ύψος των υγρών αποβλήτων που εφαρμόζεται στο σύστημα), στην ποσότητας των προσλαμβανόμενων θρεπτικών συστατικών, στην ποσότητας και την κατανομής της παραγόμενης βιομάζας, της μικροβιακής κοινότητας (διάρθρωση πληθυσμών και δραστηριότητες) καθώς και άλλων λειτουργιών. Το εφαρμοζόμενο απόβλητο είτε διαπνέεται ή διηθείται στο έδαφος και κατεισδύει σε βαθύτερους γεωλογικούς σχηματισμούς (Σχ. 1.1).



Σχήμα 1.1: Σχηματική παράσταση επεξεργασίας λυμάτων με την μέθοδο βραδείας εφαρμογής (Angelakis, 1989)

Τα ΣΒΕ συνεπάγονται την εφαρμογή προ-επεξεργασμένων αποβλήτων σε εδάφη με βλάστηση προκειμένου να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις γιά άρδευση και/ή λίπανση. Ανάλογα με τους στόχους του σχεδιασμού τα συστήματα μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

- **Τύπου Α**: τα συστήματα αυτά έχουν σχεδιαστεί με στόχο την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων μέσω καλλιεργειών ή βλάστησης (συμπεριλαμβανομένων των δασικών εκτάσεων και των βοσκοτόπων). Ο υπολογισμός του υδραυλικού φορτίου εφαρμογής των υγρών απόβλητων βασίζεται στην ικανοποίηση των εξατμισοδιαπνευστικών αναγκών της δεδομένης καλλιέργειας και άλλων απωλειών ή και άλλων αναγκών (έκπλυση αλάτων και άλλων). Η εφαρμογή των υγρών αποβλήτων στο έδαφος μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας μια ποικιλία εφαρμογών στις οποίες συμπεριλαμβάνονται η υπεπιφανειακή εφαρμογή, επιφανειακές μέθοδοι (κατάκλυση, αυλάκια) και ο καταιονισμός.
- **Τύπου Β**: τα συστήματα αυτά είναι σχεδιασμένα με βάση τον περιοριστικό παράγοντα σχεδιασμού. Σε αυτά τα συστήματα εφαρμόζεται ο μέγιστος δυνατός ρυθμός υδραυλικού φορτίου στη μικρότερη δυνατή έκταση, διασφαλίζοντας όμως την οριακή ανάπτυξη της χρησιμοποιούμενης βλάστησης. Περιοριστικοί παράγοντες σχεδιασμού που καθορίζουν το ύψος του υδραυλικού φορτίου που εφαρμόζεται στο έδαφος είναι συνήθως η υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους, η συσσώρευση του Ν στο έδαφος ή και η παρουσία διαφόρων άλλων ρυπαντών. Τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε υγρές περιοχές.
- **Τύπου Γ**: τα συστήματα αυτά έχουν σχεδιαστεί για την εφαρμογή λυμάτων σε κλίνες με τη μέθοδο της πλημμύρας και τη συλλογή του φιλτραρισμένου διηθήματος από ένα εκτεταμένο υπεδάφιο στραγγιστικό δίκτυο. Τα συστήματα τύπου Γ είναι αποτελεσματικά στην απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών από τα λύματα που διηθούνται, τα οποία εν τέλει απορρίπτονται σε επιφανειακά ύδατα ή χρησιμοποιούνται για άλλους σκοπούς. Αυτού του τύπου συστήματα είναι κατάλληλα για υψηλής αξίας περιοχές όπως περιοχές γύρω από αστικά κέντρα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για επεξεργασία λυμάτων ακόμη και την χειμερινή περίοδο. Τέλος τα συστήματα αυτά με κατάλληλες τροποποιήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διάφορους τύπους αποβλήτων όπως τα

βιομηχανικά απόβλητα και τα απόβλητα από χοιροστάσια ή γαλακτοκομεία (Jayawardane et al., 1997).

Το μεγαλύτερο μέρος της επεξεργασίας λαμβάνει χώρα στους ανώτερους εδαφικούς ορίζοντες και στην ακόρεστη ζώνη, καθώς το έδαφος έχει την ικανότητα να αφομοιώνει τον άνθρακα και το άζωτο. Επιπλέον το οργανικό υλικό και τα θρεπτικά συστατικά που παρέχονται μπορούν να έχουν ευεργετικές επιδράσεις στα οικοσυστήματα αν εφαρμόζονται σε ισορροπημένες αναλογίες Στο πείραμα μας χρησιμοποιήσαμε συστήματα Τύπου Α. Τα συστήματα αυτά είναι ικανά να επεξεργαστούν αποτελεσματικά τα λύματα σ' ένα ευρύ φάσμα κλιματικών συνθηκών, οι οποίες κυμαίνονται από πολύ θερμά ως πολύ ξηρά κλίματα (Al-Jamal et al., 2002).

1.3.3. Προέλευση και χαρακτηριστικά των αστικών υγρών αποβλήτων

Τα συστατικά των αποβλήτων που προέρχονται από τις δραστηριότητες μίας κοινωνίας ποικίλλουν. Τα αστικά απόβλητα προέρχονται κυρίως από κατοικίες, από εμπορικές, ερευνητικές και άλλες παρόμοιες εγκαταστάσεις. Επίσης, είναι δυνατόν να προέρχονται από υγρά απόβλητα διήθησης/εισροών τα οποία άμεσα ή έμμεσα εισέρχονται στο σύστημα αποχέτευσης. Κατά την διήθηση τα εξωτερικά υγρά εισέρχονται στο αποχετευτικό δίκτυο από τυχαία θραύσματα, τρύπες διαρροής κ.α. Εισροή είναι το νερό της καταιγίδας το οποίο και αυτό εισέρχεται στο αποχετευτικό δίκτυο προερχόμενο από σωλήνες σύνδεσης, λούκια, κτήρια και υπόγειες σωληνώσεις, ή από τα φρεάτια. Τα συστατικά των αποβλήτων ποικίλλουν επίσης, ανάλογα με τις τοπικές συνθήκες και την χρονική περίοδο και έχουν συγκεκριμένα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά (Πίνακας 1.1).

Τα πιο σημαντικά φυσικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων τα οποία καθορίζουν και τον τρόπο επεξεργασίας τους είναι τα ολικά στερεά, η οσμή, η θερμοκρασία, το χρώμα, η πυκνότητα, και η θολότητα. Τα συστατικά των υγρών αποβλήτων έχουν χημική υπόσταση και αποτελούν το οργανικό και ανόργανο μέρος των αποβλήτων και τα αέρια. Το οργανικό μέρος των αποβλήτων αποτελεί περίπου το 75% των αιωρούμενων στερεών (SS), και το 40% των στερεών που μπορούν να φιλτραριστούν. Τα οργανικά συστατικά συντίθενται κυρίως από τον συνδυασμό του C, του H, και του O2, μαζί με το N σε ορισμένες περιπτώσεις. Στοιχεία όπως ο φώσφορος (P), το θείο (S), και ο σίδηρος (Fe), επίσης έχουν βρεθεί στο οργανικό μέρος των αποβλήτων. Συγκεκριμένα, η οργανική ουσία αποτελείται από, πρωτεΐνες, υδρογονάνθρακες, λιπίδια, ουρία και από ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών

συνθετικών οργανικών μορίων, που απαντώνται όμως σε μικρές ποσότητες. Μεταξύ των ανόργανων συστατικών των υγρών αποβλήτων περιλαμβάνονται τα αμμωνιακά ιόντα, τα ορθοφωσφορικά (PO_4^{-3}, HPO_4^{-2}, $H_2PO_4^-$ H_3PO_4), το θείο, τοξικά ανόργανα στοιχεία (κυρίως Cu, Pb, Ag, Cr, Ar, B και K, Ni, S, κ.α.), βαρέα μέταλλα (Ni, Pb, Cr, Zn, Cu, Fe και Hg) τα οποία απαντώνται σε μικρές συγκεντρώσεις και τα χλωριούχα.

Η συγκέντρωση των ιόντων του υδρογόνου (pH) αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα της χημικής κατάστασης των υγρών αποβλήτων. Είναι γνωστό ότι πλήθος φυσικοχημικών και βιοχημικών διεργασιών πραγματοποιούνται σε ένα μικρό εύρος τιμών του pH και η μεταβολή τους σε μη επιθυμητά επίπεδα αφενός προκαλεί σοβαρές διαταραχές στο οικοσύστημα, αφετέρου καθιστά δύσκολη την επεξεργασία των αποβλήτων σε όλα σχεδόν τα στάδια.

Η αλκαλικότητα οφείλεται στην παρουσία ιόντων CO_3^{-2}, ή OH^- και HCO_3^- που βρίσκονται ενωμένα με το Ca, Mg, Na, ή K. Η παρουσία των παραπάνω ιόντων στα αστικά απόβλητα οφείλεται στο πόσιμο νερό και στις εισροές στο αποχετευτικό δίκτυο. Η αλκαλικότητα είναι μία σημαντική παράμετρος διότι ρυθμίζει το pH των αποβλήτων επηρεάζοντας έτσι τις βιοχημικές διεργασίες. Κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων η αλκαλικότητα επιδρά στην βιολογική απομάκρυνση των νιτρικών, στη διαφυγή της αμμωνίας στην ατμόσφαιρα, και στην χημική επεξεργασία.

Τα αέρια, που έχουν βρεθεί σε ανεπεξέργαστα αστικά υγρά απόβλητα, είναι το N, το O_2, CO_2, H_2S, NH_3, και CH_4. Τα τρία πρώτα είναι αέρια της ατμόσφαιρας και απαντώνται σε όλα τα «νερά» που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα. Τα επόμενα τρία παράγονται κατά την αποσύνθεση της οργανικής ουσίας.

Το «βιολογικό» μέρος των αποβλήτων περιλαμβάνει κυρίως βακτήρια, μύκητες, άλγη, πρωτόζωα και ιούς, τα οποία αποτελούν το «ζωντανό» μέρος των αποβλήτων. Παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας της δραστηριότητας τους και της επίδρασης τους στον άνθρωπο.

1.3.4. Απαιτούμενη προ-επεξεργασία

Πριν από την εφαρμογή των αποβλήτων στο έδαφος απαιτείται ένα ελάχιστο επίπεδο επεξεργασίας προκειμένου να αποφευχθούν προβλήματα στη μεταφορά, στην εφαρμογή τους στο σύστημα, να μειωθούν οι πιθανότητες έκλυσης οσμών, να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα των ΣΒΕ και να ελαχιστοποιηθεί συνολικά ο κίνδυνος για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον. Το επίπεδο προ-επεξεργασίας που θα ‘χει

δεχθεί το απόβλητο πρέπει να ‘ναι απλό και οικονομικά αποδοτικό. Η πιο κοινή επεξεργασία των λυμάτων που χρησιμοποιείται για άρδευση σε πολλές χώρες είναι η δευτεροβάθμια (βιολογική) επεξεργασία (Lado and Ben-Hur, 2009). Άλλες κοινές πρακτικές συμπεριλαμβάνουν την αφαίρεση των μεγάλων στερεών, των χόρτων και τη μείωση του οργανικού υλικού. Λίμνες έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πριν την εφαρμογή τους σε ΣΒΕ (Al-Jamal et al., 2002; Reed et al., 1995). Οι λίμνες παρέχουν υψηλό επίπεδο επεξεργασίας όσον αφορά την απομάκρυνση C, N και παθογόνων. Επίσης αποτελούν μονάδες αποθήκευσης όταν οι κλιματικές συνθήκες είναι ακατάλληλες για τη λειτουργία των ΣΒΕ ή έχει διακοπεί η εφαρμογή λυμάτων προκειμένου να γίνει συντήρηση του συστήματος. Μια ακόμη αποτελεσματική διαδικασία για την προεπεξεργασία λυμάτων αποτελούν οι σηπτικές δεξαμενές. Οι Tzanakakis et al. (2003) διαπίστωσαν ότι σε μια σηπτική δεξαμενή οι χρόνοι παραμονής κυμαίνονται από 12 μέχρι 24 hr για αστικά λύματα και υπάρχει μείωση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) και των ολικών κολοβακτηρίδιων (TC) κατά μέσο όρο σε ποσοστά 40%, 53%, και 83% αντίστοιχα. Κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το βαθμό προεπεξεργασίας είναι: α) η προσβασιμότητα του κοινού στην επιλεγμένη περιοχή εγκατάστασης του ΣΒΕ , β) ο βαθμός παρακολούθησης της λειτουργίας των ΣΒΕ, γ) ο προορισμός της παραγόμενης βιομάζας της εγκατεστημένης καλλιέργειας και δ) ο βαθμός επεξεργασίας του υγρού απόβλητου στο ΣΒΕ (π.χ. απομάκρυνση οργανικού C, N ή παθογόνων). Στην περίπτωση καλλιεργειών στις οποίες γίνεται άρδευση με επεξεργασμένα λύματα η βιολογική επεξεργασία κρίνεται απαραίτητη. Επίσης, σε καλλιέργειες των οποίων οι καρποί τρώγονται ωμοί εκτός της βιολογικής επεξεργασίας πρέπει να γίνεται και αυστηρός έλεγχος για τα παθογόνα. Στα λύματα τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών , όπως τα λύματα τροφίμων, θα πρέπει να υπάρξει ειδική προεπεξεργασία προκειμένου να μειωθούν οι συγκεντρώσεις στα αποδεκτά επίπεδα εξαλείφοντας έτσι τυχόν περιβαλλοντικούς κινδύνους. Τέλος η αναλογία BOD/N θα πρέπει να είναι μέσα στα αποδεκτά όρια. Τυπική σύνθεση αστικών αποβλήτων πριν αλλά και μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία, όταν δηλαδή είναι έτοιμο για εφαρμογή στο έδαφος, παρουσιάζεται στον Πίνακα 1:

Πίνακας 1: Τυπική σύνθεση ανεπεξέργαστων και επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων (Metcalf & Eddy, 2007)		
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ mg/l	ΣΥΓΚΈΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΡΩΤΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ mg/l
Ολικά στερεά	720	720
Πτητικά στερεά	220	220
Αιωρούμενα στερεά	210	84
BOD_5	190	129
COD	430	430
TN	40	40
NH4-N	25	25
NO3-N	< 1	< 1
TP	7	7
TC	10^10-10^12	10^10-10^12
FC	10^8 - 10^10	10^8 - 10^10

1.3.5. Ρυθμός εφαρμογής υδραυλικού φορτίου στα ΣΒΕ

Σύμφωνα με τον τύπο Α των ΣΒΕ, ο ρυθμός εφαρμογής του υδραυλικού φορτίου, L_w βασίζεται στις εξατμισοδιαπνευτικές ανάγκες της χρησιμοποιούμενης φυτικής βλάστησης. Έτσι, ο υπολογισμός του L_w είναι δυνατόν να γίνει με χρήση της γενικής εξίσωσης ισοζυγίου νερού στο θεωρούμενο χρόνο μιας δεδομένης έκτασης του συστήματος (Crites *et al.*, 2000), δηλαδή:

$$L_w = ET - P_{eff} + W$$

Όπου

ET= ρυθμός εξατμισοδιαπνοής, mm/mo.

$ET = k_c \cdot ET_o$

k_c= φυτικός συντελεστής.

ET_o = ρυθμός της εξατμισοδιαπνοής αναφοράς, mm.

P_{eff} αποτελεσματική ατμοσφαιρική κατακρήμνιση, mm/mo

W = βαθιά κατείσδυση, mm/mo.

Ο ρυθμός εξατμισοδιαπνοής (ET) εξαρτάται από τους κλιματικούς παράγοντες (ένταση ηλιακής ακτινοβολίας , ταχύτητα ανέμου, υγρασία και θερμοκρασία αέρα),

και το είδος της βλάστησης (το καλλιεργούμενο είδος και την ποικιλία, το στάδιο ανάπτυξης της καλλιέργειας, το ύψος των φυτών, το βαθμός κάλυψης του εδάφους, την επέκταση της ριζόσφαιρας,) Τυπικοί ρυθμοί ET για την περιοχή της Κρήτης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Μέσος όρος της ανά μήνα μέσης ημερήσιας τιμής της εξατμισοδιαπνοής αναφοράς (ET_0) σταθμού του υδατικού διαμερίσματος της Κρήτης, που εκτιμήθηκε με τη μέθοδο FAO Penman-Monteith (P-M)

Μήνας	ETr (mm)
Ιαν.	1,51
Φεβρ.	1,91
Μαρτ.	2,57
Απρ.	3,48
Μάιος	4,54
Ιουν.	5,73
Ιουλ.	6,32
Αυγ.	5,75
Σεπτ.	4,21
Οκτ.	2,60
Νοεμ.	1,79
Δεκ.	1,56

1.3.6. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων στα ΣΒΕ και επιπτώσεις στο έδαφος

Αν και τα λύματα που χρησιμοποιούνται για άρδευση έχουν υποστεί πρωτοβάθμια επεξεργασία εν τούτοις διαφέρουν από το γλυκό νερό. Στα επεξεργασμένα λύματα η αλατότητα, η συγκέντρωση Na, το pH, η συγκέντρωση θρεπτικών στοιχείων, η διαλυτή οργανική ουσία (DOM) και τα TSS βρίσκονται σε συγκεντρώσεις υψηλότερες σε σχέση με το γλυκό νερό (Feigin et al., 1991; Halliwell et al., 2001; Ben-Hur, 2004). Όπως προαναφέρθηκε, η επεξεργασία του αποβλήτου στα ΣΒΕ διενεργείται στο σύστημα ΄΄φυτό-έδαφος-νερό-ατμόσφαιρα΄΄ μέσω φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Ωστόσο, η εφαρμογή αποβλήτων στο έδαφος μπορεί να επιφέρει μεταβολές στις χημικές και φυσικές ιδιότητες του εδάφους όπως: (i) αύξηση της συγκέντρωσης της οργανικής ουσίας, (ii) συσσώρευση θρεπτικών στοιχείων (κυρίως N και φωσφόρου-P), (iii) αύξηση της αλατότητας του εδάφους, (jv) υποβάθμιση της δομής του εδάφους από ενδεχόμενη διασπορά της αργίλου εξ αιτίας

της συσσώρευσης του νατρίου (Na^+) στο έδαφος και (v) μεταβολές στο πορώδες και την πυκνότητα του εδάφους (Lado and Ben-Hur, 2009). Γενικά, η αποτροπή της υποβάθμισης της ποιότητας του εδάφους ή ακόμα και η βελτίωση της κατά την λειτουργία των ΣΒΕ είναι καθοριστικής σημασίας συμβάλλοντας στην διατήρηση της απόδοσης αυτών των συστημάτων και στην αποφυγή ανεπιθύμητων περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Τα ΣΒΕ παρέχουν υψηλό επίπεδο επεξεργασίας του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων έως και 99% ανάλογα με την ποιότητα των υγρών αποβλήτων, τη διαχείρισή τους στο σύστημα, το έδαφος, και τις κλιματικές συνθήκες. Παράλληλα, σε αυτά τα συστήματα παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία σε βάθος χρόνου οφειλόμενο κυρίως στην οργανική ουσία των υγρών αποβλήτων και την διεύρυνση των μικροβιακών πληθυσμών στο έδαφος από την παρουσία διαθέσιμων C και N. Συγκεκριμένα, μετά την εφαρμογή των υγρών αποβλήτων στο έδαφος, φυσικοχημικές διεργασίες, όπως φίλτρανση, καθίζηση, εγκλωβισμός και προσρόφηση, συμβάλουν στην συγκράτηση της οργανικής ύλης κυρίως στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους. Ακολουθεί η βιολογική αποδόμηση και η οξείδωση της οργανικής ουσίας σε ευνοϊκές συνθήκες αερισμού και η παραγωγή απλούστερων οργανικών ενώσεων ή ανόργανων (λεπτομέρειες αναφέρονται παρακάτω). Ωστόσο, ένα μέρος της οργανικής ουσίας είναι δυνατόν να εγκλωβιστεί στο πορώδες του εδάφους, κυρίως στους μικρούς πόρους (<0.2 ì m), χωρίς να υποστεί αποδόμηση εξ αιτίας την περιορισμένης προσβασιμότητας της από τους μικροοργανισμούς (Marschner and Kalbitz, 2002). Το ύψος του οργανικού φορτίου που εφαρμόζεται σε ένα ΣΒΕ μπορεί να διαφέρει αρκετά, ανάλογα την προέλευση των υγρών αποβλήτων, το επίπεδο προ-επεξεργασίας και το εφαρμοζόμενο υδραυλικό φορτίο. Τυπικές τιμές οργανικού φορτίου σε LTS κυμαίνονται από 50 έως 100 kg BOD/ha d, αλλά μπορεί να είναι και ψηλότερες δηλαδή να φτάνουν τα 330 kg BOD/ha d στην περίπτωση που τα λύματα προέρχονται από την επεξεργασία τροφίμων ή άλλων βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Γενικά, σε υγρά απόβλητα με μεγάλη περιεκτικότητα σε εύκολα βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες, όπως υδατάνθρακες και πρωτεΐνες, η οργανική ουσία δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την εκτέλεση των ΣΒΕ, εφόσον εφαρμόζεται κυκλική εφαρμογή των υγρών αποβλήτων στο έδαφος, με την οποία εξασφαλίζεται επαναφορά των αερόβιων συνθηκών στο έδαφος (Paranychianakis et al., 2006).

Ωστόσο, συνιστάται τα οργανικά φορτία να μην υπερβαίνουν τα 500 kg BOD / ha.d (Reed *et al.*, 1995).

Τα αστικά υγρά απόβλητα περιέχουν συνήθως σημαντικές ποσότητες θρεπτικών στοιχείων (N, P, K κ.α.), αλλά μόνο το N και ο P θεωρούνται περιοριστικοί παράγοντες κατά την εφαρμογή των ΣΒΕ, εξ αιτίας της επίδρασής τους στο περιβάλλον. Στα υγρά απόβλητα ο P και το N απαντώνται στην οργανική ουσία (οργανικό N ή P) ή με τη μορφή αλάτων και ελεύθερων ιόντων. Μέσα στο έδαφος, τα θρεπτικά που είναι ενσωματωμένα στην οργανική ουσία ελευθερώνονται στο εδαφικό διάλυμα μετά τη βιολογική αποδόμηση της και μαζί με τα προϋπάρχοντα εμπλέκονται στις διεργασίες της νιτροποίησης και απονιτροποίηση (αφορά το αμμωνιακό N), προσροφούνται στα εδαφικά σωματίδια ή/και κατακρημνίζονται ως ανθρακικό ασβέστιο παρουσία ασβεστίου στο έδαφος (αφορά τα φωσφορικά ιόντα) και προσλαμβάνονται από τη βλάστηση ευνοώντας την ανάπτυξη της και αυξάνοντας την παραγόμενη βιομάζα. Ωστόσο, ένα μέρος τους είναι δυνατόν να παραμείνει στο εδαφικό διάλυμα ως εν δυνάμει ρυπαντής απειλώντας την ποιότητα των υπόγειων και επιφανειακών νερών. Αποφυγή συσσώρευσης νιτρικών ή φωσφορικών ή ελαχιστοποίησης τους στο εδαφικό διάλυμα επιτυγχάνεται συνήθως με ένα συνδυασμό επιλογών που περιλαμβάνει: α) κατάλληλη επιλογή της βλάστησης, β) εφαρμογή των κατάλληλων καλλιεργητικών πρακτικών, γ) εντατικοποίηση της προεπεξεργασίας ή ακόμα και δ) ρύθμιση του εφαρμοζόμενου υδραυλικού φορτίου (Tzanakakis et al., 2009). Ο ρόλος της βλάστησης είναι καθοριστικός στο κυκλοφορία των θρεπτικών μέσα στα ΣΒΕ κυρίως μέσου του καθορισμού του εφαρμοζόμενου υδραυλικού φορτίου (άρα και του προστιθέμενου φορτίου των θρεπτικών στο σύστημα) και της ποσότητας των προσλαμβανόμενων θρεπτικών από το έδαφος. Το ποσοστό των θρεπτικών που προσλαμβάνεται από την βλάστηση στα ΣΒΕ ποικίλει σημαντικά μεταξύ των φυτικών ειδών και των καλλιεργητικών πρακτικών και εξαρτάται από την παραγόμενη βιομάζα, την κατανομή της στα υπέργεια όργανα και τη συγκέντρωση θρεπτικών σε αυτά (Woodard et al., 2002; Adeli et al., 2003). Γι’ αυτό, η παραγόμενη βιομάζα και η περιεκτικότητα των ιστών σε θρεπτικά συστατικά στα φυτά είναι σημαντικοί παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπ’ όψη κατά την επιλογή των φυτών για να έχουμε μέγιστα ποσοστά απομάκρυνσης θρεπτικών. Σε εργασία των Tzanakakis et al. (2009), στην οποία εφαρμόστηκαν προεπεξεργασμένα αστικά υγρά απόβλητα σε τέσσερα φυτικά είδη, αναφέρονται διαφορετικές ποσότητες παραγόμενης βιομάζας μεταξύ ενός είδους

ευκαλύπτου (*E. camaldulensis),* ακακίας (*A. cyanophylla*), λεύκας (*P. nigra*), και γιγάντιου καλαμιού (*A. donax)*. Μεταξύ των ειδών του ευκαλύπτου και του γιγάντιου καλαμιού, διαπίστωσαν ότι διανέμονται μεγαλύτερα ποσοστά βιομάζας στα φύλλα του *E. camaldulensis* από ότι στο *A. donax*. Και τα δύο φυτά πάντως κατά τη διάρκεια του εν λόγο πειράματος έδειξαν υψηλά ποσοστά N στα φύλλα, ενώ σε ποσοστά P ο *E. camaldulensis* υπερείχε του *A. donax*. Στο ίδιο πείραμα αναφέρθηκαν ποσοστά απομάκρυνσης N για το *A. donax* (27%) και για τον *E. camaldulensis* (25%). Σε κάθε περίπτωση η ποσότητα των θρεπτικών που προσλαμβάνεται από τη βλάστηση συνήθως δεν αρκεί για την απομάκρυνση του συνόλου των θρεπτικών και όπως αναφέρθηκε και παραπάνω επιπρόσθετες πρακτικές διαχείρισης των υγρών αποβλήτων θα πρέπει να εφαρμόζονται κατά την λειτουργία των ΣΒΕ.

Τα υγρά απόβλητα περιέχουν σημαντικές ποσότητες αλάτων και η εφαρμογή τους στο έδαφος συνήθως προκαλεί αύξηση της αλατότητας του (Crites et al., 2000). Η αυξημένη αλατότητα στο έδαφος επιδρά αρνητικά στην ανάπτυξη της βλάστησης μέσω της ανάπτυξης της οσμωτικής πίεσης και της διαταραχής της ομοιοστασίας των θρεπτικών στοιχείων (Paranychianakis and Chartzoulakis, 2005). Αύξηση της αλατότητας του εδάφους δύναται να επιδράσει αρνητικά το μέγεθος της μικροβιακής βιομάζας, απαραίτητης για την πραγματοποίηση σημαντικών διεργασιών στο έδαφος υπεύθυνων για την «κυκλοφορία» στο έδαφος των θρεπτικών και άλλων συστατικών των υγρών αποβλήτων. Η αυξημένη αλατότητα του εδάφους από την εφαρμογή υγρών αποβλήτων συνήθως συνοδεύεται από αύξηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε Na^+ το οποίο, εκτός από την επίδραση του στην μικροβιακή βιομάζα, είναι δυνατόν να προκαλέσει διασπορά της αργίλου οδηγώντας σε μερική ή ολική καταστροφή της δομής του εδάφους, αλλαγή του πορώδους (ελάττωση του ποσοστού των μεγάλων πόρων) και των φυσικών χαρακτηριστικών του εδάφους. Αυτά συνήθως προκαλούν μείωση της υδραυλικής αγωγιμότητας του εδάφους και της διηθητικότητας του, δημιουργώντας συνθήκες «ασφυξίας» στο έδαφος με αρνητικές επιπτώσεις στην μικροβιακή δραστηριότητα ενώ παράλληλα αυξάνεται και ο κίνδυνος για επιφανειακή απορροή του αποβλήτου. Ωστόσο, η σχετικά υψηλή αλατότητα των υγρών αποβλήτων είναι δυνατόν να επιδράσει προστατευτικά έναντια στην παρουσία του Na^+ και των συνεπειών του στη δομή του εδάφους (Lado and Ben-Hur, 2009). Από το σύνολο των αλάτων και ιόντων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα, η παρουσία K^+ , Mg^{2+} και Ca^{2+} βοηθάει περισσότερο ώστε να μετριαστεί η επίδραση του Na^+ στο έδαφος (Levy et al., 1986; Hillel, 1998). Ωστόσο, οι Metzger et

al. (1983) παρατήρησαν ότι 8-26% του διαλυτού Ca^{2+} και Mg^{2+} στα υγρά απόβλητα είναι δυνατόν να δεσμευτούν από τα διαλυτά οργανικά μόρια (Lado and Ben-Hur, 2009).

1.3.7. Ο ρυθμός ανοργανοποίησης του οργανικού C στο έδαφος στα ΣΒΕ

Στα αστικά υγρά απόβλητα ο οργανικός C υπάρχει κυρίως στις πρωτεΐνες, στους υδρογονάνθρακες, στα λιπίδια, και στην ουρία, τα οποία απαντώνται σε διαλυτή μορφή, κολλοειδή μορφή και εντός των αιωρούμενων στερεών. Στα ΣΒΕ ο οργανικός C του εδάφους δύναται να προέρχεται από τις παραπάνω οργανικές ενώσεις ωστόσο ένα σημαντικό μέρος του δύναται να είναι φυτικής και μικροβιακής προέλευσης (φυτικά υπολείμματα σε διάφορα στάδια αποδόμησης, ζωντανοί ή νεκροί μικροοργανισμοί, ριζικές και μικροβιακές εκκρίσεις όπως πρωτεΐνες, αμινοξέα κ.α.). Σε κάθε περίπτωση, ì έσα στο εδαφικό περιβάλλον, ο οργανικός C υφίστανται την βιολογική αποδόμηση/ανοργανοποίηση από ετερότροφους μικροοργανισμούς (λαμβάνουν C και ενέργεια από τη διάσπαση των οργανικών ενώσεων), κυρίως βακτήρια, υπό την επίδραση των μικροβιακών ενζύμων, με τελικό προϊόν το CO2 και ανόργανα στοιχεία. Η ανοργανοποίση του οργανικού C στο έδαφος δύναται να πραγματοποιηθεί σε αερόβιες, αναερόβιες, ανοξικές διεργασίες ή συνδυασμό αυτών, ωστόσο, κατά την διήθηση των υγρών αποβλήτων στο έδαφος επιθυμητή είναι επικράτηση των αερόβιων συνθηκών (ακόρεστες συνθήκες υγρασίας στο έδαφος). Σε αυτές τις συνθήκες επιτυγχάνεται υψηλότερος ρυθμός ανοργανοποίησης του C και αυξάνεται το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου (Angelakis, 2001). Η μικροβιακή αποδόμηση η οποία αποτελεί τον μοναδικό μηχανισμό απομάκρυνσης του οργανικού C από ένα ΣΒΕ ελέγχεται κυρίως από την ποιότητα των οργανικών υλικών (αναλογία C/N), την υγρασία, τον αερισμό, τη δομή, την υφή, την αλατότητα, και το pH του εδάφους (Crites *et al.*, 2000).

Προηγούμενες εργασίες αναφέρουν αύξηση στο ρυθμό ανοργανοποίησης του οργανικού C σε εδάφη στα οποία εφαρμόστηκαν αστικά υγρά απόβλητα (Fuentes et al., 2002), κοπριά ζωικής προέλευσης (Nyamangara et al., 2009), φυτικά υπολείμματα (Nyamangara et al., 2009) και λάσπη αστικών υγρών αποβλήτων (Fernandez et al., 2007) η οποία αποδίδεται στην αύξηση της μικροβιακής βιομάζας από τα διαθέσιμα φορτία C και N (Fuentes et al., 2002; Degens et al., 2000). Σε γενικές γραμμές, η μικροβιακή βιομάζα που υπάρχει στο έδαφος, η δραστηριότητα των ενζύμων που συμμετέχουν στον κύκλο του άνθρακα (xylanase, invertase, β-glucosidase, και

cellobiohydrolase) και των θρεπτικών συστατικών (urease, deaminase, *N*-acetylglucosamidase, phosphomonoesterase) αυξάνονται μετά την εφαρμογή υγρών αποβλήτων στο έδαφος κυρίως λόγω του εμπλουτισμού του εδάφους με C και N. Η εφαρμογή των υγρών αποβλήτων στο έδαφος αυξάνει τον αριθμό των βακτηρίων, των ακτινομυκήτων, και των μυκήτων σε σχέση με το έδαφος στο οποίο δεν έχει δεχθεί εφαρμογή. Ομοίως, η περιεκτικότητα σε ATP και οι δραστηριότητες της β-glucosidase, της β-acetylglucosaminidase, και της proteinase ήταν υψηλότερες στα εδάφη τα οποία είχαν υποστεί εφαρμογή υγρών αποβλήτων (Paranychianakis et al., 2006).

Η δυσμενής επίδρασης της αλατότητας στο ρυθμό ανοργανοποίησης του C αποδίδεται τόσο στην τοξική επίδραση της μικροβιακής βιομάζας του εδάφους που προκαλείται από αυξημένα επίπεδα Cl^- και Na^+, καθώς και στη μείωση του οσμωτικού δυναμικού. Αντιφάσεις βρέθηκαν στη βιβλιογραφία σχετικά με τις επιπτώσεις της αλατότητας στην εδαφική μικροβιακή βιομάζα που πιθανώς οφείλονται στις διαφορές στα επίπεδα αλατότητας που εφαρμόζονται, στις πειραματικές συνθήκες και στις μεθόδους που χρησιμοποιούνται. Αν και δεν είναι δυνατόν να διαχωριστούν οι επιδράσεις της αλατότητας από εκείνες του Na^+, η εκθετική μείωση του ποσού της μικροβιακής βιομάζας δείχνει ότι μικρές αυξήσεις στην αλατότητα του εδάφους μπορεί να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στο ρυθμό αποδόμησης της οργανικής ύλης στο έδαφος. Η αύξηση στο έδαφος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) από 0 έως 50 dS/m μείωσε το ποσό μικροβιακής βιομάζας από 600 C mg/kg εδάφους σε περίπου 200 C mg/kg εδάφους, αλλά μετά το όριο αυτό δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω μείωση της μικροβιακής βιομάζας (Paranychianakis et al., 2006). Οι Pathak and Rao (1998) ανέφεραν ότι η ανοργανοποίηση του C μειώθηκε από 39-16% της προστιθέμενης οργανικής ουσίας, όταν η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) του εδάφους αυξήθηκε σε 9,7 dS/m. Αντίθετα, η αύξηση του νατρίου (Na) από 2-88,8% δεν είχε καμία επίδραση στην ανοργανοποίηση του C (Paranychianakis et al., 2006).

Το δυναμικό του οργανικού C σε έδαφος με βλάστηση μπορεί να τροποποιηθεί ως συνέπεια των επεξεργασμένων λυμάτων που δέχεται ως άρδευση. Παρατηρήθηκε αύξηση στη συγκέντρωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) στο έδαφος ύστερα από άρδευση με προ-επεξεργασμένο απόβλητο. Το κλάσμα του DOC αποτελεί ένα σημαντικό δείκτη της ποιότητας του εδάφους (Silveira, 2005) και μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο ως φορέας μετάλλων και ρύπων στο έδαφος

λόγο της μεγάλης κινητικότητας του. Σε γενικές γραμμές αλλαγές στην εδαφική περιεκτικότητα του TC παρατηρήθηκαν, σε εδάφη που αρδεύτηκαν με προ-επεξεργασμένο απόβλητο, σε μακροπρόθεσμές μελέτες και σημείωσαν αύξηση αλλά και μείωση των συγκεντρώσεων C. Η αύξηση που παρατηρήθηκε σε ορισμένες μελέτες οφείλεται στη σημαντική συμβολή των συγκεντρώσεων C που υπήρχαν στο απόβλητο. Από την άλλη πλευρά οι μειώσεις που παρατηρήθηκαν οφείλονται στο χαμηλό λόγο C/N της εκροής και στο ότι στις συγκεκριμένες καλλιέργειες υπάρχουν υγρές συνθήκες εδάφους συνεχώς. Οι συγκεντρώσεις του C στο έδαφος συνδέονται στενά με τη διαχείριση της γης και τη μικροβιακή δραστηριότητα (Leal et al., 2009). Οι Magesan et al. (2000) παρατήρησαν ότι οργανικά και ανόργανα θρεπτικά συστατικά στα προ-επεξεργασμένα λύματα τα οποία είχαν υψηλό λόγο C/N τόνωσαν τους μικροοργανισμούς του εδάφους, οι οποίοι με τη σειρά τους μείωσαν την υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους.

1.3.8. Ολικός και Διαλυτός οργανικός άνθρακας (TOC, DOM)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) στο έδαφος περιλαμβάνει το σύνολο του άνθρακα που περιέχεται στις οργανική ουσία του εδάφους. Το DOM αποτελεί ένα σημαντικό κλάσμα του εδαφικού οργανικού C καθώς αποτελεί το υπόστρωμα ανάπτυξης των ετερότροφων μικροοργανισμών του εδάφους και έχει σημαντική συμβολή στον κύκλο του C στο έδαφος (Kalbitz et al, 2000; Fine and Hass, 2007). Επίσης μπορεί να ενισχύσει την κινητικότητα των μετάλλων και των οργανικών ενώσεων, συμβάλλοντας έτσι στη μεταφορά ρύπων ή στη διαθεσιμότητα ιχνοστοιχείων. Επιπλέον, περιέχει οργανικά θρεπτικά συστατικά όπως N, P και S και γι' αυτό το λόγο η δυναμική του DOM θα επηρεάσει την κινητικότητα και τη διαθεσιμότητα τους (Marschner and Kalbitz, 2002). Ένα άλλο χαρακτηριστικό του είναι ότι μπορεί να επιδράσει στην έκπλυση πολλών στοιχείων. Η αερόβια οξείδωση, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι ο κύριος μηχανισμός ανοργανοποίησης DOM και ελευθέρωσης CO_2 από το έδαφος.

Η βιοδιασπασιμότητα του DOM στο εδαφικό διάλυμα εξαρτάται από τις οργανικές ενώσεις που το απαρτίζουν και τα χαρακτηριστικά του εδάφους. Πράγματι, διαφορές μπορούν να αποδοθούν στην παρουσία ποικίλων ποσοτήτων συγκεκριμένων χημικών ενώσεων όπως σακχάρων, πρωτεϊνών, φαινολών ή ταννινών που είναι γνωστές για τη διαφορετική τους βιοδιασπασιμότητα. Ωστόσο, όπως και με άλλο εδαφικό οργανικό υλικό, το DOM περιέχει μόνο ένα μικρό κλάσμα αυτών των

αναγνωρίσιμων ενώσεων, ενώ το μεγαλύτερο μέρος είναι δομές που έχουν αλλοιωθεί από μικροβιακές και βιοχημικές διαδικασίες αποδόμησης (Marschner and Kalbitz 2002). Γενικά, οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα αλλά και το γίγνεσθαι του DOM στο έδαφος είναι αυτοί που ελέγχουν τα ποσοστά ανοργανοποίησης της οργανικής ύλης, όπως είναι η βλάστηση, η διαθεσιμότητα υγρασίας και οι πρακτικές διαχείρισης των εδαφών. Η βλάστηση επιδρά σημαντικά επί της ανοργανοποίησης και της κυκλοφορίας του DOM στο έδαφος μέσω του ελέγχου της μικροβιακής δομής και δραστηριότητας στο έδαφος κυρίως από το διαφορετικό υδραυλικό φορτίο, τα φυτικά υπολείμματα, και τις ριζικές εκκρίσεις . Αυτά, καθορίζουν τα είδη και των πληθυσμό των μικροοργανισμών του εδάφους και ως εκ τούτου το ρυθμό ανοργανοποίησης της οργανικής ύλης.

1.4 Στόχοι - Αντικείμενα Εργασίας

Στόχος της παρούσης εργασίας ήταν η διερεύνηση του κύκλου του άνθρακα στο έδαφος μετά από εφαρμογή υγρών αποβλήτων. Για την επίτευξη του παραπάνω στόχου διερευνήθηκαν οι εξής παράμετροι: i) το διαλελυμένο οργανικό υλικό (DOM), ii) η συγκέντρωση των εξοζών iii) η οργανική ουσία του εδάφους iv) η συγκέντρωση των πρωτεϊνών, v) Η συγκέντρωση του CO_2 και τέλος vi) ο ρυθμός ανοργανοποίησης. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για μία περίοδο 5 μηνών εκτιμάται ότι θα συμβάλλουν στη καλύτερη κατανόηση του κύκλου του C στο έδαφος και θα παρέχουν πληροφορίες που θα συνεισφέρουν στη μοντελοποίηση του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

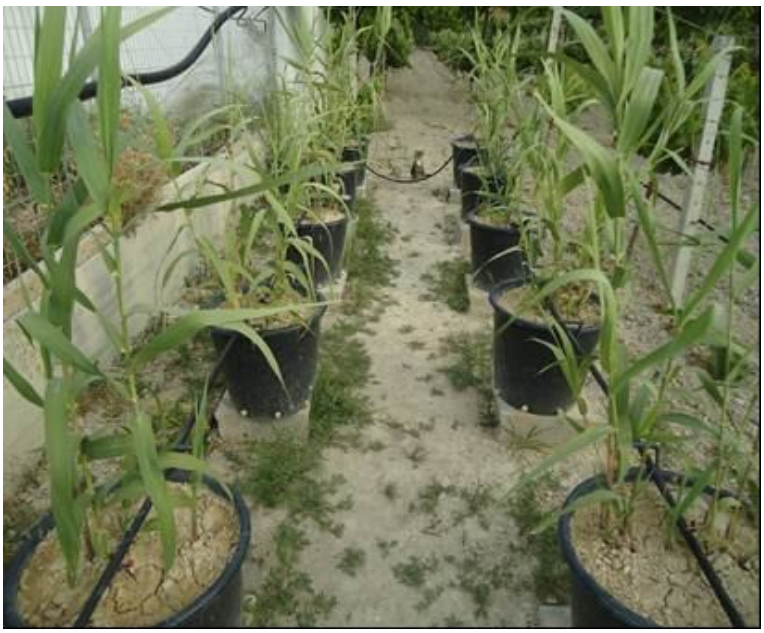
2.1 Πειραματικός Σχεδιασμός

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, σκοπός της μελέτης ήταν να διερευνηθεί το γίγνεσθαι του C κατά την εφαρμογή υγρών αποβλήτων στο έδαφος. Για την επίτευξη του στόχου αυτού προσδιορίστηκαν το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το DOM, ο οργανικός άνθρακας (TOC), το CO_2, οι πρωτεΐνες και οι εξόζες.

Ο πειραματικός σχεδιασμός περιελάμβανε δύο είδη φυτών τον ευκάλυπτο (*Eucalyptus camaldulensis*) και το κοινό καλάμι (*Arundo donax*). Τα φυτά φυτεύτηκαν σε δοχεία χωρητικότητας 40 L τον Απρίλιο του 2010 (Εικ. 2.1). Κάθε μεταχείριση περιελάμβανε 8 επαναλήψεις, ενώ υπήρχαν και αντίστοιχες μεταχειρίσεις με φυσικό νερό που δέχθηκαν κανονική λίπανση. Η εφαρμογή υγρών αποβλήτων ξεκίνησε τον Μάιο και συνεχίσθηκε έως τα μέσα Οκτωβρίου του ίδιου έτους, ενώ ο ρυθμός εφαρμογής βασίσθηκε στις ανάγκες της βλάστησης για ET. Οι ανάγκες σε νερό προσδιορίζονταν με τη βοήθεια τενσιομέτρων όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1. Το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε προέρχονταν από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων της πόλης του Ηρακλείου και είχε δεχθεί πρωτοβάθμια επεξεργασία. Η σύνθεση του αποβλήτου εμφανίζεται στον Πίνακα 1.

Τα δείγματα αυτά από το χώμα των γλαστρών συλλέγονταν κάθε 15 ημέρες αρχικά και από την 4^{η} δειγματοληψία (Αύγουστος) και μετά μία φορά το μήνα και αναλύονταν προκειμένου να μετρήσουμε TC (ολικός άνθρακας), πρωτεΐνες, εξόζες, DOM. Τα δείγματα εδάφους λαμβάνονταν από τα 0-10, 10-20 και 20-30cm.

Εικόνα 2.1: Δοχεία που εμφανίζονται τα τενσιόμετρα και οι δειγματολήπτες εδαφικού διαλύματος



Εικόνα 2.2: Γλάστρες με καλάμι κατά τη διάρκεια του πειράματος

2.2 Πρωτόκολλο μετρήσεων

Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφονται συνοπτικά οι μεθοδολογίες προετοιμασίας των δειγμάτων και μέτρησης των παραμέτρων που προαναφέρθηκαν. Οι παρακάτω μετρήσεις έγιναν σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Carter and Gregorich, (2007).

Διαλυμένο οργανικό υλικό (DOM): Το DOM αντιπροσωπεύει ένα σχετικά μικρό ποσοστό του συνολικού οργανικού υλικού στο έδαφος (0,04%-0,2%) (Zsolnay, 1996). Έρευνες τα τελευταία 20 χρόνια έχουν δείξει πως το DOM έχει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά NO_3-N, τη μεταφορά μετάλλων, τη μεταφορά C στο έδαφος, ενώ αποτελεί υπόστρωμα για τους μικροοργανισμούς (Murphy et al. 2000; Michalzik et al. 2001). Το DOM προσδιορίζεται ως το οργανικό υλικό στο εδαφικό διάλυμα το οποίο μπορεί να περάσει διαμέσου φίλτρου με διάμετρο 0,45 ì m (Thurman, 1985). Προκειμένου να προσδιορίσουμε το DOM, υιοθετήθηκε η μεθοδολογία των Chantigny et al.,(2007) αφού προηγήθηκε εκχύλιση με K_2SO_4.

Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC): Η ανάλυση του TOC χρησιμοποιείται για την εύρεση του ολικού οργανικού άνθρακα σε ένα υδατικό δείγμα. Στο πείραμα μας το υδατικό δείγμα προήλθε από εκχύλιση του χώματος με K_2SO_4. Το TOC των υγρών αποβλήτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης των ρυπογόνων συστατικών. Η ανάλυση του TOC έχει το πλεονέκτημα ότι ολοκληρώνεται σε 8-12min (Metcalf &

Eddy, 2007). Η μέτρηση γίνεται μέσω καταλυτικής οξείδωσης ακολουθούμενη από φασὶ ατοφωτόμετρο για την ποσοτικοποίηση του CO_2. Ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε σε δείγματα που είχαν δεχθεί αραίωση 1:5 ώστε να είναι εφικτή η μέτρηση τους. Για τη μέτρηση του TC χρησιμοποιήθηκε μηχάνημα τύπου TOC 5000 - CE.

Πρωτεΐνες: Οι πρωτεΐνες έχουν σημαντικό ρόλο στη διαθεσιμότητα και ανακύκληση N στο έδαφος και αποτελούν πηγή αναπλήρωσης των ελεύθερων αμινοξέων στο DOM. Ως εκ τούτου επιδρούν στην ενεργότητα των μικροοργανισμών του εδάφους. Προσδιορίστηκαν μετά από εκχύλιση του εδάφους με K_2SO_4 και ακολούθησε προσδιορισμός τους φωτομετρικά με τη μέθοδο Bradford σε μήκος κύματος 620nm. Για τη μέτρηση των πρωτεϊνών χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο τύπου Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 25.

Εξόζες: Οι Εξόζες στο διαλυμένο οργανικό υλικό του εδάφους αποτελούν υπόστρωμα των εδαφικών μικροοργανισμών και για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται ως δείκτης της βιοαποικοδομισημότητας του DOM (DeLuca and Keeney, 1993). Η μέτρηση τους έγινε φωτομετρικά σε μήκος κύματος 625nm, μετά από εκχύλιση με K_2SO_4 εφαρμόζοντας τη μεθοδολογία anthrone. Η μέθοδος αυτή δεν παρουσιάζει παρεμβολές λόγω της παρουσίας ιόντων Cl, Fe, Mn, NO_3 .

Ρυθμός ανοργανοποίησης του οργανικού C στο έδαφος (*in situ*): Ο υπολογισμός του ρυθμού ανοργανοποίησης του C στο έδαφος βασίστηκε στο παραγόμενο CO_2 από το έδαφος. Για τον εγκλωβισμό του CO_2 χρησιμοποιήθηκαν σε δύο γλάστρες ανά επέμβαση: α) ένας σωλήνας από PVC, διαμέτρου 63 mm και μήκους 15 cm, οποίος τοποθετήθηκε σε βάθος 3 cm μέσα στο έδαφος, και β) ένα φιαλίδιο το οποίο περιείχε 10 ml βάσης (NaOH) και χρησιμοποιήθηκε για την παγίδευση του CO_2 μέσα στο σωλήνα, ο οποίος διέθετε καπάκι που έκλεινε αεροστεγώς. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα ανοίγονταν ο σωλήνας και γίνονταν αλλαγή στο φιαλίδιο, το οποίο συλλέγονταν χωριστά και μεταφέρονταν στο εργαστήριο για τον προσδιορισμό του CO_2. Ο προσδιορισμός του γίνονταν με τιτλοδότηση με HCl.

2.3 Στατιστική επεξεργασία

Το πειραματικό σχέδιο της μελέτης ήταν ένα παραγοντικό σχέδιο 2x2 με οκτώ επαναλήψεις για κάθε επέμβαση. Για τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων εφαρμόσθηκε ανάλυση παραλλακτικότητας (ANNOVA) με το λογισμικό Origin 8.1.

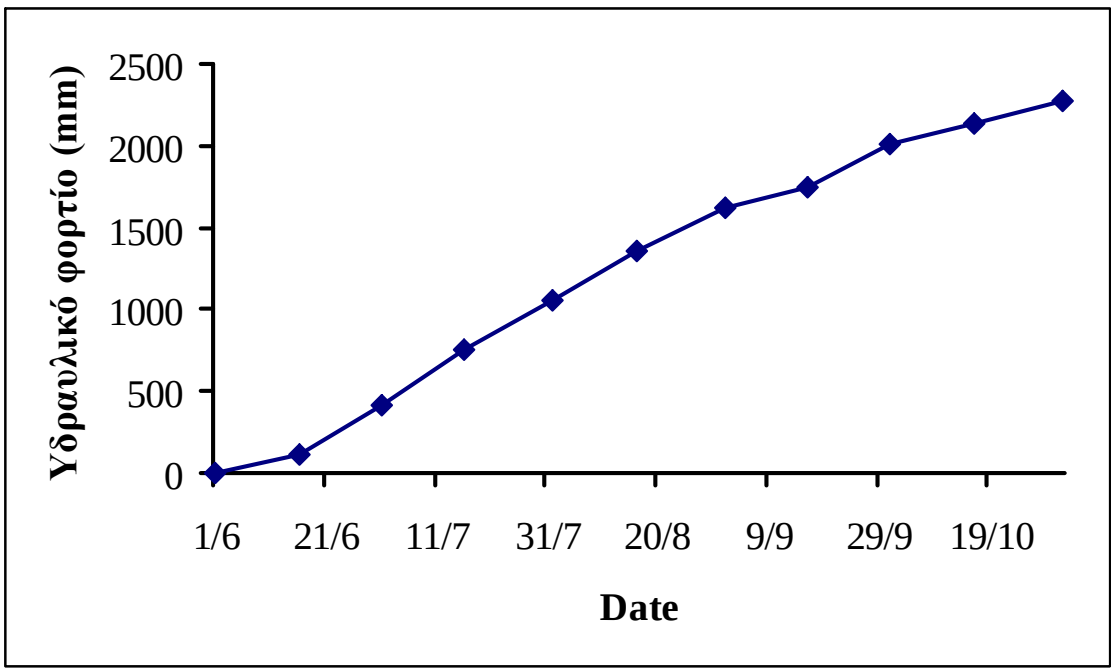
Κάθε δειγματοληψία περιελάμβανε 24 δείγματα εδάφους από τις γλάστρες μας. Για τη πληρέστερη κατανόησης τους στα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η επίδραση των κυρίων παραγόντων (ποιότητα νερού και είδος φυτού) στις παραμέτρους που διερευνήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Τονίζεται ότι δεν διαπιστώθηκαν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κυρίων παραγόντων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Ρυθμός εφαρμογής αποβλήτου

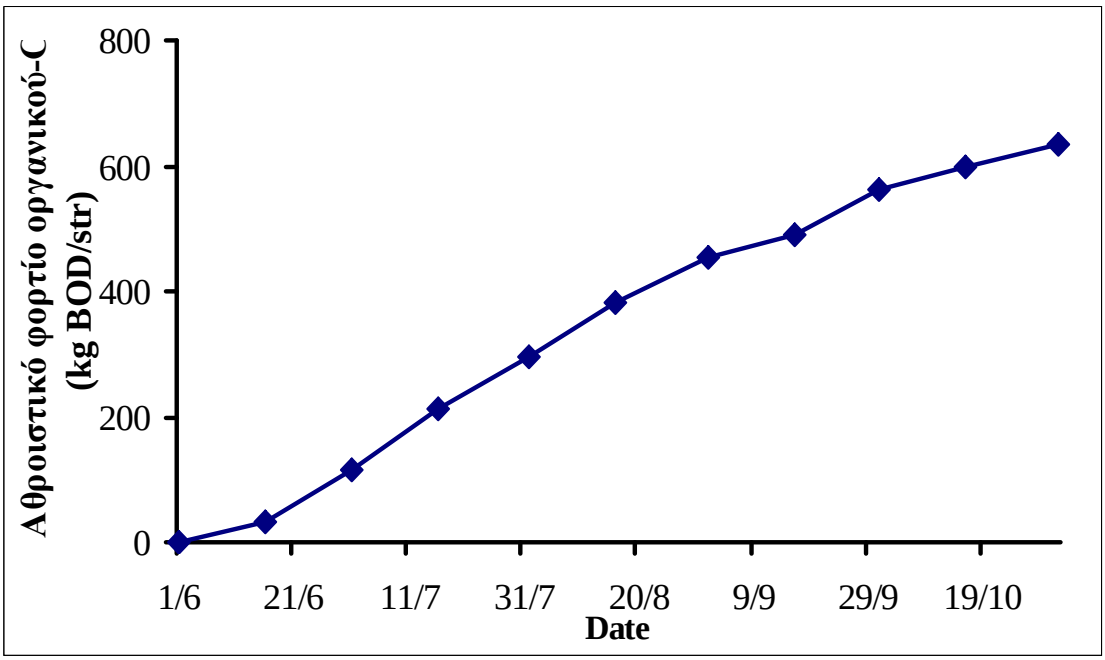
Η εφαρμογή αποβλήτων στο έδαφος επηρεάζει τις φυσικές και (βιο)χημικές ιδιότητες του εδάφους και η επίδραση αυτή γίνεται εντονότερη με την πάροδο του χρόνου (Paranychianakis et al., 2006; Lado and Ben-Hur, 2009). Η σύσταση των υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.

Ο ρυθμός εφαρμογής (Σχήμα 3.1) υγρών αποβλήτων βασίζονταν στις αρδευτικές ανάγκες των ειδών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Κατά την διάρκεια της βλαστικής περιόδου Μάιος – Οκτώβριος 2010 δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση του υδραυλικού φορτίου μεταξύ των φυτικών ειδών (Σχήμα 3.2). Η συνολική κατανάλωση κατά τη διάρκεια της βλαστικής περιόδου έφθασε τα 2.271mm. Το υδραυλικό φορτίο αυτό θεωρείται αρκετά υψηλό σε σχέση με το αντίστοιχο που είχε εφαρμοσθεί για τα είδη αυτά υπό συνθήκες αγρού και αποδίδεται στο γεγονός ότι τα φυτά αναπτύσσονταν σε δοχεία (μικρότερη διαθεσιμότητα υγρασίας) και στην υψηλότερη θερμοκρασία του εδάφους.



Σχήμα 3.1: Αθροιστικός ρυθμός εφαρμογής υδραυλικού φορτίου (mm)

Μπορεί επίσης να διακριθεί μία εποχιακή μεταβολή στο ρυθμό του εφαρμοζόμενου φορτίου το οποίο έφθασε τις μέγιστες τιμές την περίοδο Ιουλίου-Αυγούστου ως συνέπεια της αύξησης της φυλλικής επιφάνειας και την επικράτηση συνθηκών που ευνοούν υψηλούς ρυθμούς ET. Ως αποτέλεσμα του υψηλού υδραυλικού φορτίου το φορτίο του οργανικού-C που εφαρμόσθηκε στο έδαφος έφθασε τα 635 kg/str όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Αθροιστικό φορτίο οργανικού-C (kg BOD/str) συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια του πειράματος

3.2 Αποτελέσματα από τις αναλύσεις του εδάφους

Για την διεξαγωγή της παραπάνω πειραματικής διαδικασίας αξιολογήθηκαν 4 μεταχειρίσεις σε κάθε δειγματοληψία από εδαφικά δείγματα από δοχεία με:

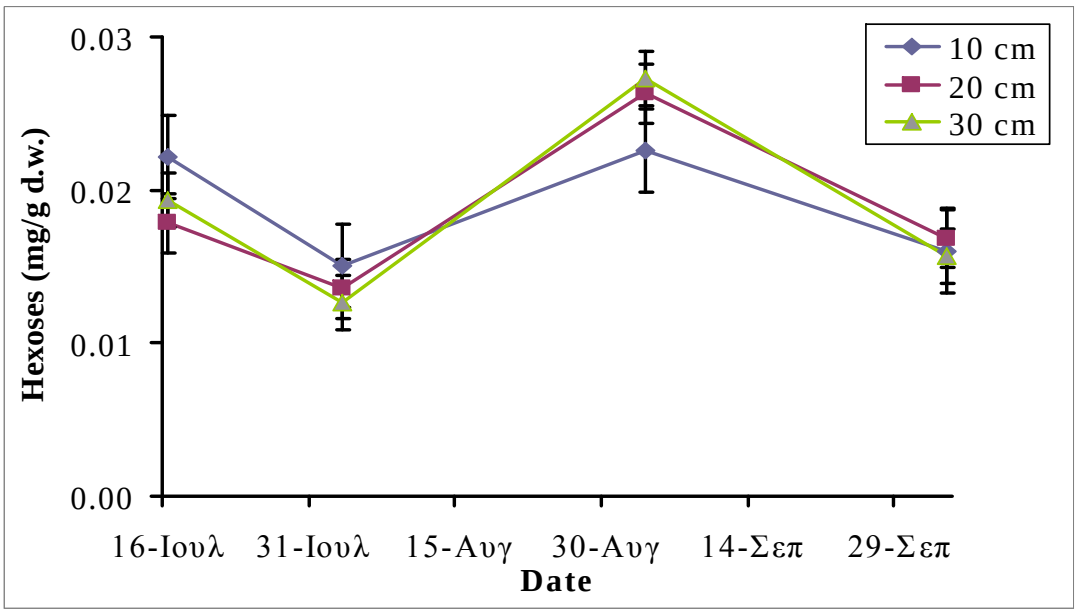
- *A. donax* και αρδεύτηκαν με επεξεργασμένο απόβλητο
- *A. donax* και αρδεύτηκαν με καθαρό νερό
- *E.camaldulensis* και αρδεύτηκαν με επεξεργασμένο απόβλητο
- *E. camaldulensis* και αρδεύτηκαν με καθαρό νερό

Τα δείγματα εδάφους αντιπροσώπευαν διαφορετικά βάθη (0-10, 10-20, 20-30 cm) και ελήφθησαν τους δύο πρώτους μήνες ανά 15 ημέρες και τους υπόλοιπους ανά μήνα. Στις ενότητες που ακολουθούν παρουσιάζονται αποτελέσματα που αφορούν τις

επιδράσεις της εφαρμογής στη συγκέντρωση εξοζών, διαλυμένου οργανικού-C, πρωτεϊνών, του ολικού οργανικού C καθώς και στο ρυθμό οξείδωσης του εφαρμοζόμενου στο έδαφος οργανικού-C.

3.3 Επίδραση του βάθους του εδάφους στη συγκέντρωση οργανικών ενώσεων

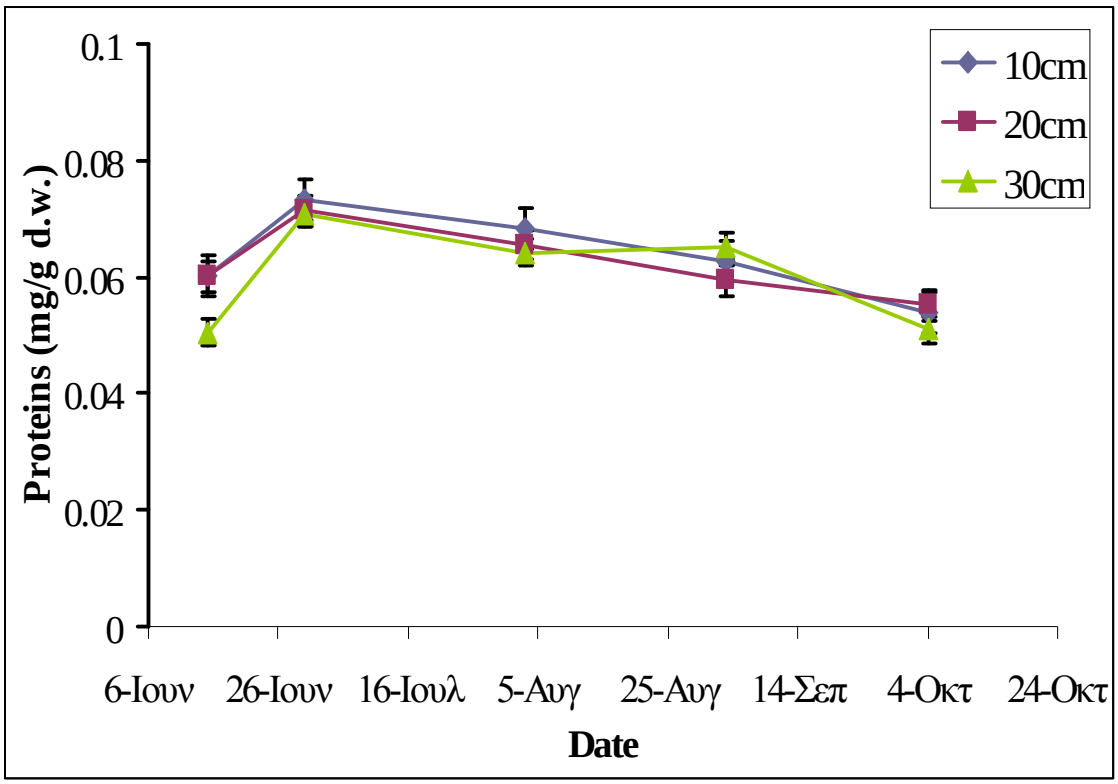
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3 η συγκέντρωση των εξοζών αυξήθηκε μετά τις δύο πρώτες δειγματοληψίες και διατηρήθηκε στα επίπεδα αυτά έως την ολοκλήρωση των πειραματικών μετρήσεων, ενώ δεν διαπιστώθηκε σε καμία από δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση με το βάθος του εδάφους. Η επίδραση αυτή αποδίδεται στον ταχύ ρυθμό αποδόμησης των εξοζών στο έδαφος με αποτέλεσμα διαφορές στο πληθυσμό και στη δραστηριότητα των μικροοργανισμών ή και στη διαθεσιμότητα O_2 που παρατηρείται με την αύξηση του βάθους του εδάφους όπως αναφέρεται και σε προηγούμενες εργασίες (Marschner, Kalbitz, 2003) να μην αποτελούν περιοριστικούς παράγοντες. Η αύξηση που παρατηρήθηκε μετά από την $2^{η}$ δειγματοληψία αποδίδεται κυρίως στην αύξηση της δραστηριότητα των μικροοργανισμών του εδάφους ως συνέπεια της διαθεσιμότητας θρεπτικών υποστρωμάτων (θρεπτικών στοιχείων και C), καθώς και ριζικών εκκρίσεων από τις ρίζες των φυτών (Kuzyakov, 2010; Vale et al., 2005).



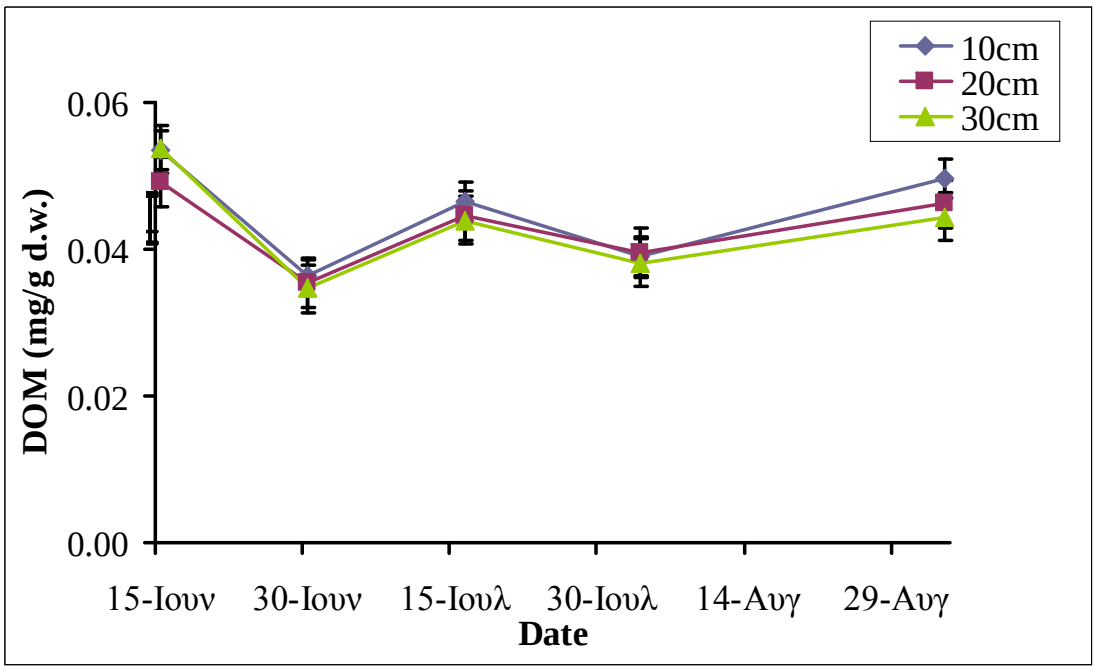
Σχήμα 3.3: Επίδραση του βάθους του εδάφους στην συγκέντρωση εξοζών συναρτήσει του χρόνου.

Ανάλογα και για τις πρωτεΐνες δεν διαπιστώθηκε μεταβολή της συγκέντρωσης τους συναρτήσει του χρόνου ή του βάθους του εδάφους (Σχήμα 3.4), παρά τα σχετικά υψηλά φορτία που εφαρμόσθηκαν ιδιαίτερα στις επεμβάσεις που αρδεύονταν με εκροές υγρών αποβλήτων υποδηλώνοντας το υψηλό δυναμικό των συστημάτων βραδείας εφαρμογής για την αφομοίωση οργανικού-C που εμπεριέχεται στις εκροές υγρών αποβλήτων. Σε αρκετές εργασίες αναφέρεται αυξημένη ενεργότητα των πρωτεασών που είναι υπεύθυνες για την διάσπαση των πρωτεϊνών σε αμινοξέα ως απόκριση στην εφαρμογή οργανικού-C στο έδαφος (Hofmockel et al., 2010).

Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του DOM που προσδιορίστηκε κατά τη διάρκεια της μελέτης. Γενικά και από παλαιότερες μελέτες παρατηρήθηκαν αυξομειώσεις στη συγκέντρωση του C κάτι το οποίο οφείλεται στη συγκέντρωση C που εφαρμόζεται στο έδαφος και στη μικροβιακή δραστηριότητα (Leal et al., 2010). Όπως προκύπτει η συγκέντρωση του C, με εξαίρεση την 1η δειγματοληψία, διατηρήθηκε σταθερή.



Σχήμα 3.4: Επίδραση του βάθους του εδάφους στην συγκέντρωση πρωτεϊνών συναρτήσει του χρόνου

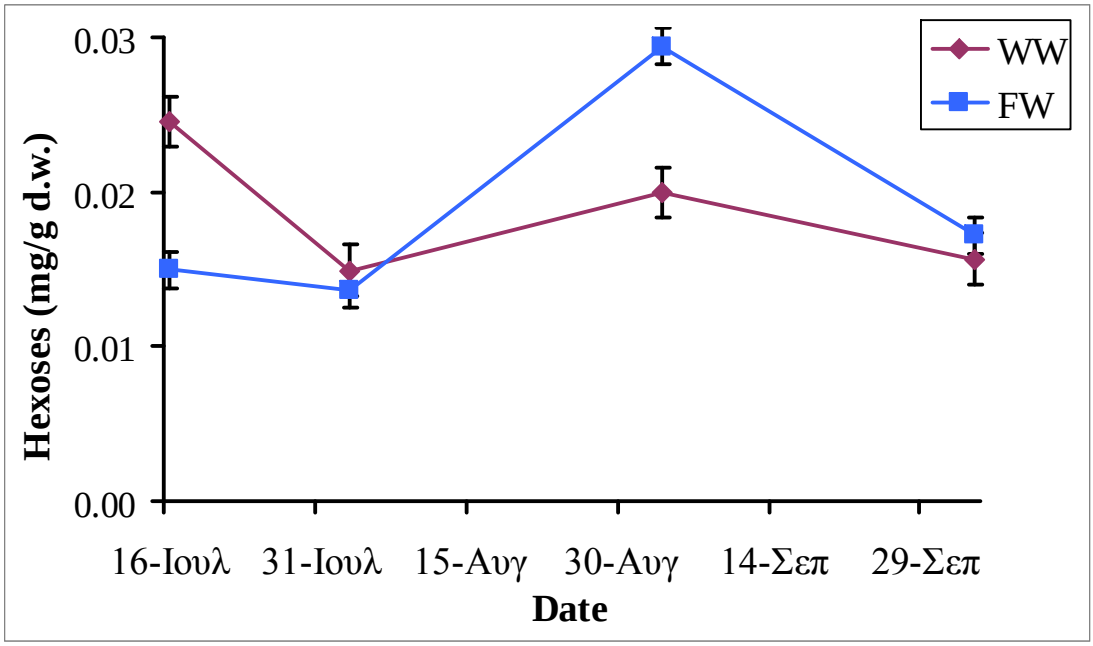


Σχήμα 3.5: Επίδραση του βάθους του εδάφους στην συγκέντρωση DOM συναρτήσει του χρόνου.

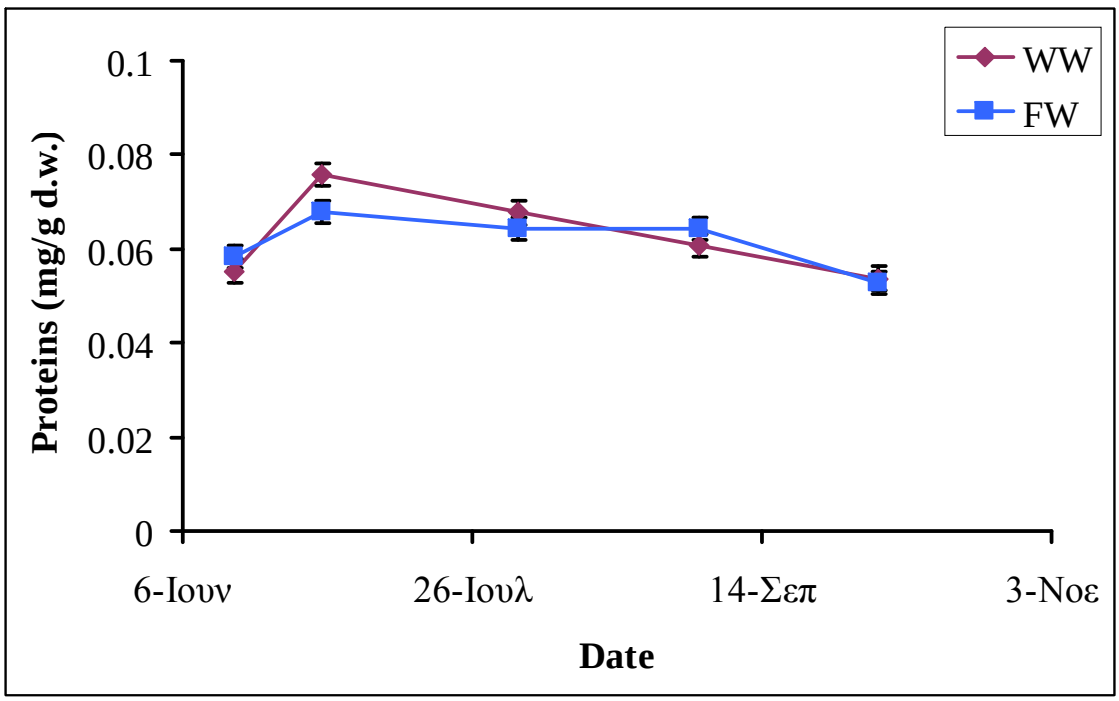
3.4 Επίδραση της ποιότητας νερού στη συγκέντρωση οργανικών ενώσεων

Στο Σχήμα 3.6 παρατηρούμε ότι αρχικά η συγκέντρωση των εξοζών δεν διαφοροποιήθηκε με την ποιότητα νερού. Ωστόσο μετά την 2^{η} δειγματοληψία οι μεταχειρίσεις στις οποίες γίνονταν εφαρμογή εκροών υγρών αποβλήτων παρουσίασαν χαμηλότερη συγκέντρωση εξοζών. Η επίδραση αυτή αποδίδεται στο priming effect (Kuzyakov, 2010). Σύμφωνα με την άποψη αυτή, η εφαρμογή εύκολα βιοαποδομήσιμων υποστρωμάτων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του πληθυσμού και της δραστηριότητας των μικροοργανισμών του εδάφους που καταναλώνουν το υπόστρωμα. Η έκκριση ωστόσο εξωκυττάριων ενζύμων για τη βιοαποδόμηση του εφαρμοζόμενων υποστρωμάτων έχει ως συνέπεια και την αποδόμηση του οργανικού υλικού του εδάφους.

Όσον αφορά την συγκέντρωση των πρωτεϊνών, διαπιστώθηκε υψηλότερη συγκέντρωση στις επεμβάσεις που αρδεύτηκαν με εκροές υγρών αποβλήτων έως τα τέλη Ιουλίου ωστόσο μεταγενέστερα η επίδραση αυτή εξαλείφθηκε (Σχήμα 3.7). Η διαφοροποίηση σε σχέση με τη συγκέντρωση των εξοζών αποδίδεται στο γεγονός ότι οι πρωτεΐνες αποδομούνται δυσκολότερα σε σχέση με τα σάκχαρα και συχνά αποτελούν περιοριστικό παράγοντα ανακύκλωσης του οργανικού υλικού του εδάφους (Jan and Roberts, 2009).



Σχήμα 3.6: Μεταβολή της συγκέντρωσης των εξοζών σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει της ποιότητας νερού και του χρόνου

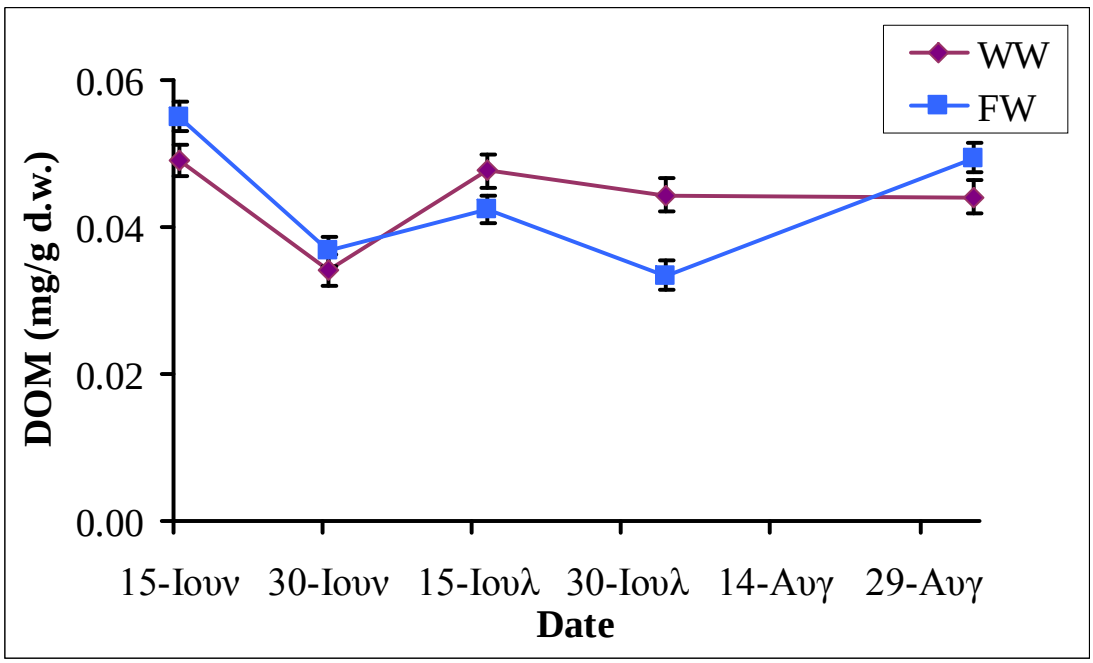


Σχήμα 3.7: Μεταβολή της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει της ποιότητας νερού και του χρόνου.

Επομένως μπορούμε να υποθέσουμε ότι στα αρχικά στάδια της μελέτης η υψηλότερη συγκέντρωση τους αποδίδεται στο υψηλότερο ρυθμό εφαρμογής σε σχέση με τις αντίστοιχες επεμβάσεις που δέχονταν φυσικό νερό. Μεταγενέστερα η συσσώρευση τους στο έδαφος διέγειρε την αύξηση του πληθυσμού και της δραστηριότητας

μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για την διάσπαση με συνέπεια η συγκέντρωση των πρωτεϊνών να επανέλθει σε επίπεδα ανάλογα με αυτά των επεμβάσεων που αρδεύονταν με φυσικό νερό. Αύξηση της ενεργότητας των πρωτεασών λόγω της προσθήκης πρωτεϊνών στο υπόστρωμα έχει αναφερθεί σε μεγάλο αριθμό εργασιών (Jan and Roberts, 2009; Hofmockel et al., 2010).

Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζεται η επίδραση της ποιότητας νερού στην συγκέντρωση του DOM. Όπως φαίνεται έως και την 2η δειγματοληψία δεν διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των επεμβάσεων. Μεταγενέστερα ωστόσο το έδαφος που δέχτηκε εφαρμογή εκροών υγρών αποβλήτων παρουσίασε υψηλότερες τιμές DOM σε σχέση με τις αντίστοιχες επεμβάσεις που δέχθηκαν φυσικό νερό. Η αύξηση του ρυθμού εφαρμογής κατά την περίοδο αυτή και η ελευθέρωση μεταβολιτών από τους μικροοργανισμούς η ενεργότητα των οποίων ήταν υψηλότερη στις επεμβάσεις που δέχονταν εκροές υγρών αποβλήτων μπορεί να θεωρηθούν υπεύθυνοι για την επίδραση αυτή.



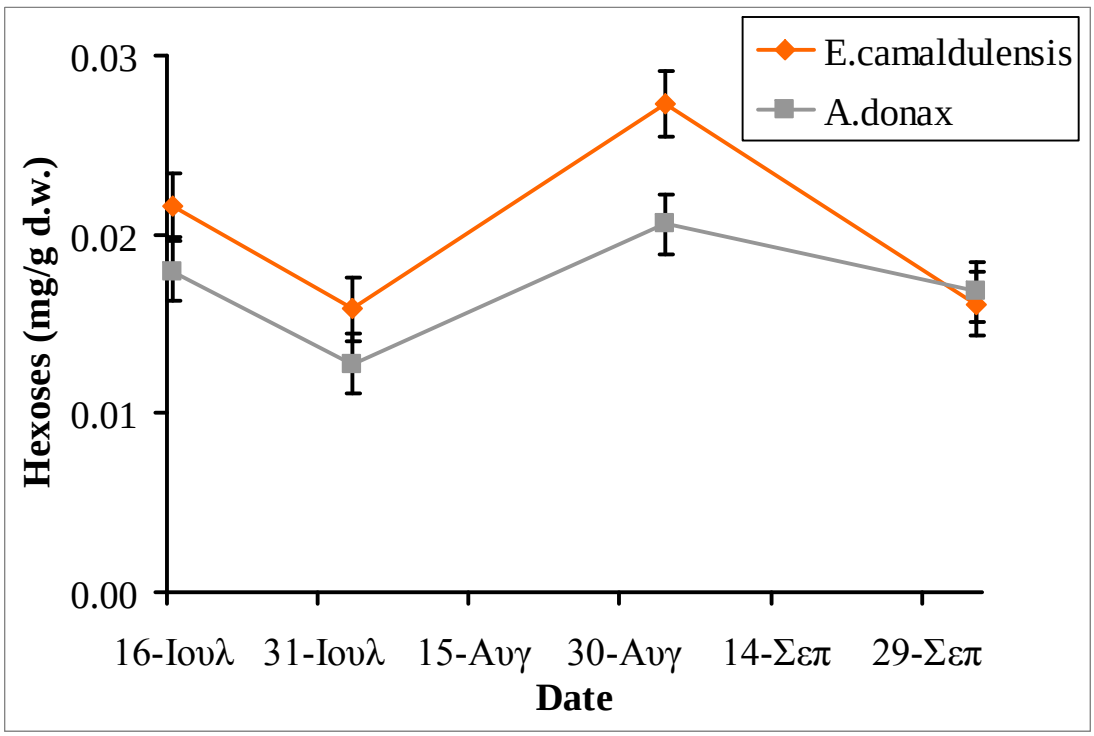
Σχήμα 3.8: Μεταβολή της συγκέντρωσης του DOM σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει της ποιότητας νερού και του χρόνου.

3.5 Επίδραση της βλάστησης στη συγκέντρωση οργανικών ενώσεων

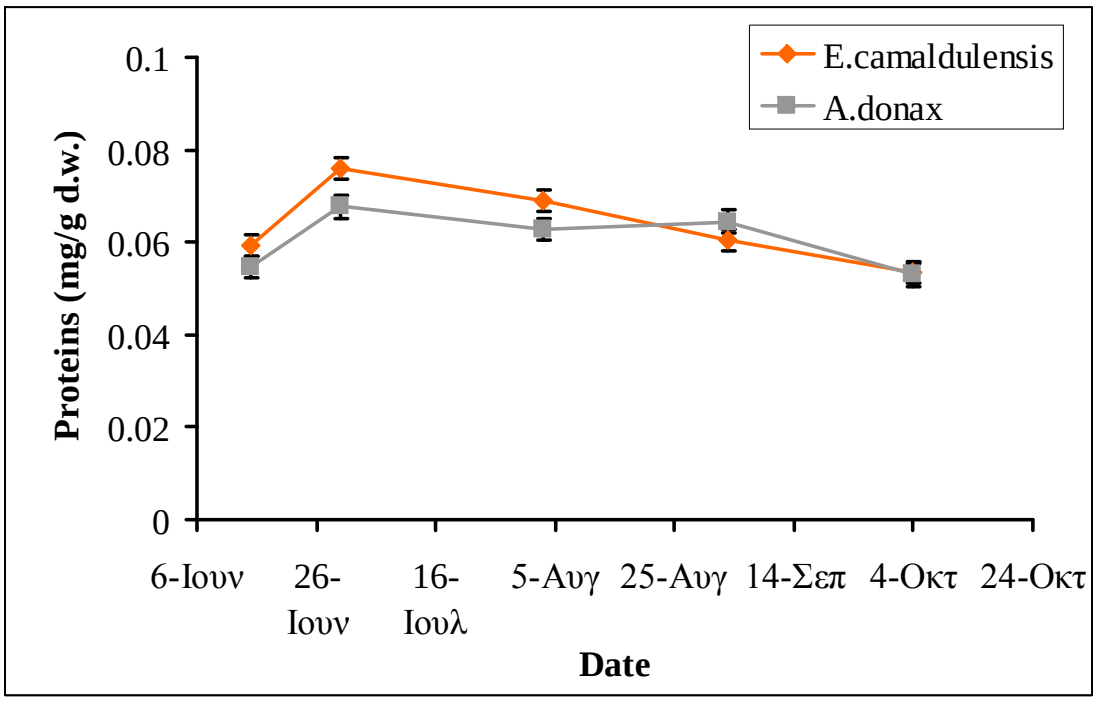
Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζεται η επίδραση της βλάστησης στη συγκέντρωση εξοζών όπου διαπιστώνεται ότι από τα μέσα Ιουνίου ως το τέλος Ιουλίου το έδαφος το οποίο ήταν φυτεμένο με *E. Camaldulensis* έδειξε υψηλότερη συγκέντρωση DOM. Ωστόσο

η επίδραση αυτή εξαλείφθηκε από τα μέσα Αυγούστου. Στο Σχήμα 3.9 παρατηρούμε ότι στον *E. camaldulensis* παρατηρούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις DOM και εμμέσως εξόζης από ότι στο *A. donax*. Οι λόγοι που οδήγησαν στην παραπάνω επίδραση δεν είναι ξεκάθαροι. Οι επίδραση αυτή με δεδομένη την σχέση παρουσίας εξοζών, δραστηριότητας και πληθυσμού μικροοργανισμών μπορεί να υποδηλώνει ότι στο καλάμι απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος ώστε να επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ υποστρώματος και δραστηριότητας μικροοργανισμών.

Στο Σχήμα 3.10 εμφανίζεται η επίδραση του είδους της βλάστησης στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών. Όπως διαπιστώνεται δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο ειδών φυτών που διερευνήθηκαν στη παρούσα εργασία. Ακόμη διαπιστώνεται ότι η συγκέντρωση τους παρέμεινε σταθερή κατά την διάρκεια των μετρήσεων.

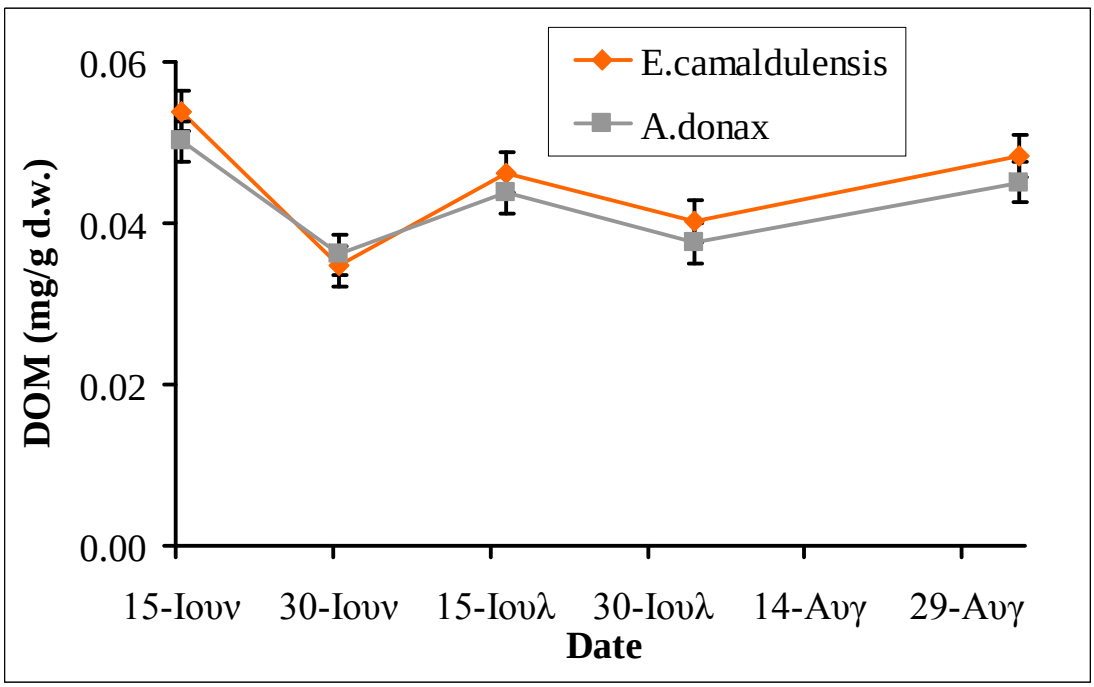


Σχήμα 3.9: Μεταβολή της συγκέντρωσης των εξοζών σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει της βλάστησης και του χρόνου.



Σχήμα 3.10: Μεταβολή της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει της βλάστησης και του χρόνου.

Ανάλογη ήταν και η επίδραση του είδους της βλάστησης στη συγκέντρωση του DOM (Σχήμα 3.11). Η επίδραση αυτή αποδίδεται στην υψηλή βιοδιαθεσιμότητα του DOM και στη δράση των μικροοργανισμών που διατήρησαν τη συγκέντρωση του σε σταθερά επίπεδα.

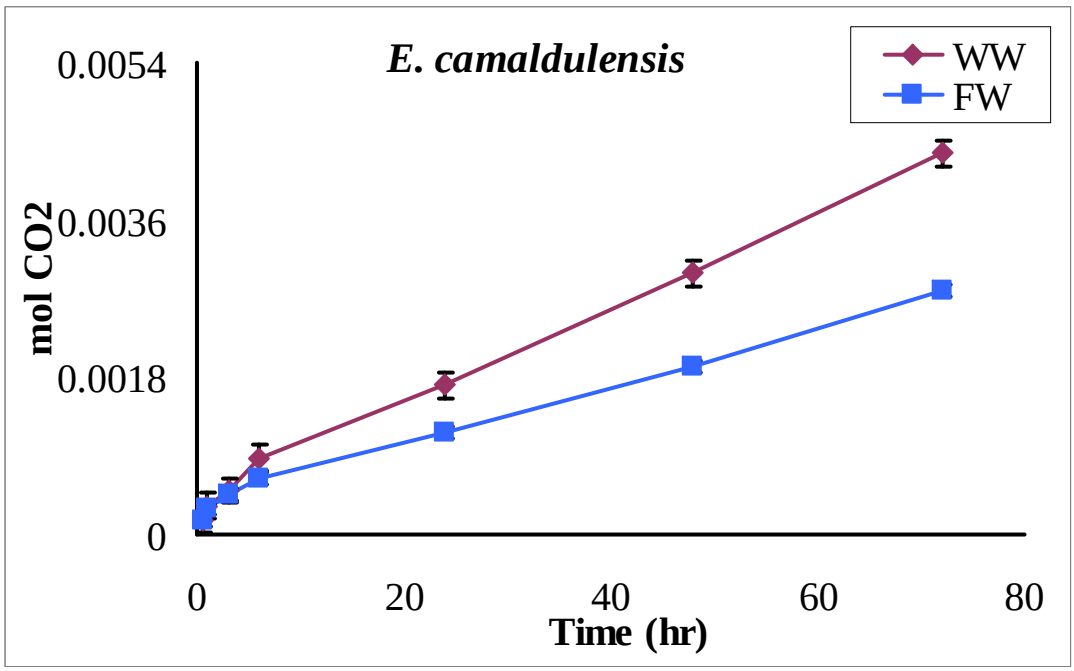


Σχήμα 3.11: Μεταβολή της συγκέντρωσης του DOM σε έδαφος που δέχθηκε εφαρμογή υγρών αποβλήτων συναρτήσει της βλάστησης και του χρόνου.

3.6 Ανοργανοποίηση οργανικού-C στο έδαφος

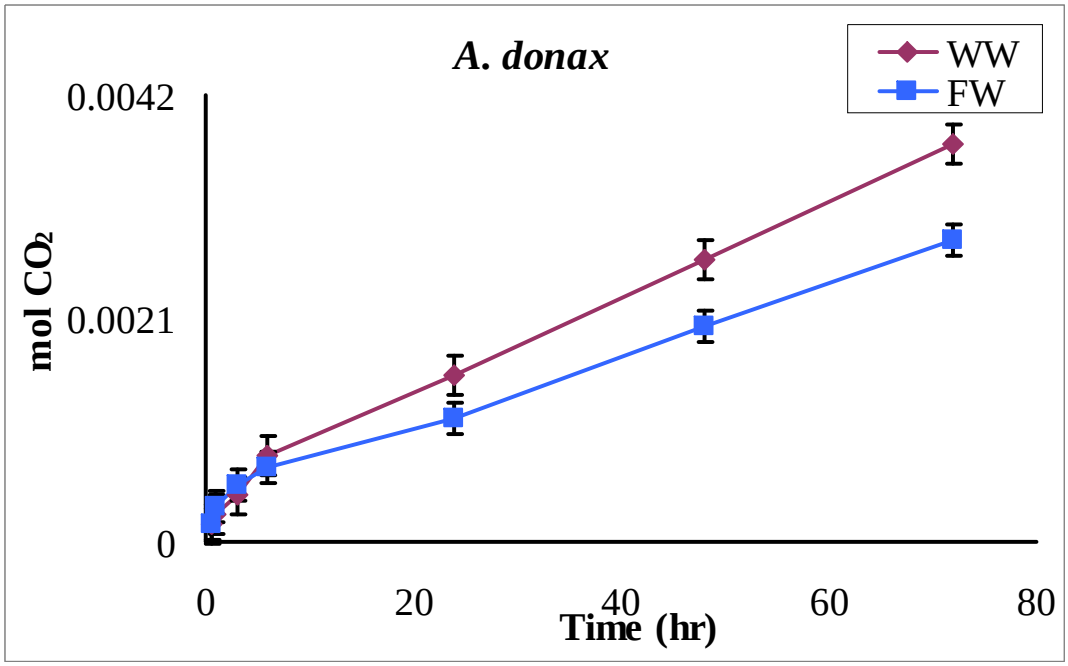
3.6.1 Επίδραση της ποιότητας νερού

Η έκλυση του CO_2 από το έδαφος ακολούθησε το ίδιο μοτίβο στο καθαρό νερό και στο υγρό απόβλητο κατά τη διάρκεια των 100 ωρών μετά την εφαρμογή του υδραυλικού φορτίου (Σχήμα 3.12 και 3.13). Παρατηρήθηκε υψηλότερος ρυθμός έκλυσης του CO_2 κατά την πρώτη ώρα οποίος όμως ελαττώθηκε έως τις πρώτες έξι ώρες και στη συνέχεια παρέμεινε σχεδόν σταθερός (Σχήμα 3.16), τα οποία ενδεχομένως να συνδέονται αρχικά με την αύξηση της εδαφικής υγρασίας (van Gestel et al., 1993; Kieft et al., 1987), από την εφαρμογή της δόσης άρδευσης, και την μετέπειτα ελάττωση της από την επίδραση του φυτικού είδους και των περιβαλλοντικών συνθηκών στον αγρό. Η ποιότητα του νερού είχε σημαντική επίδραση στη ποσότητα του παραγόμενου CO_2 η οποία ήταν μεγαλύτερη στο έδαφος με την εφαρμογή του υγρού απόβλητου (Σχήμα 3.12 και 3.13).



Σχήμα 3.12: Επίδραση της ποιότητας νερού στην έκλυση CO_2 (αθροιστικές τιμές) σε έδαφος με *E. camaldulensis* συναρτήσει του χρόνου.

Η διαφορά στο ρυθμό έκλυσης CO_2 από το έδαφος μεταξύ του καθαρού νερού και του υγρού απόβλητου εμφανίστηκε αρχικά στο τέλος του πρώτου εξάωρου και διευρύνθηκε μέχρι το τέλος των 100 ωρών, υποδηλώνοντας υψηλότερους ρυθμούς ανοργανοποίησης του οργανικού C στο έδαφος με την εφαρμογή του υγρού απόβλητου.



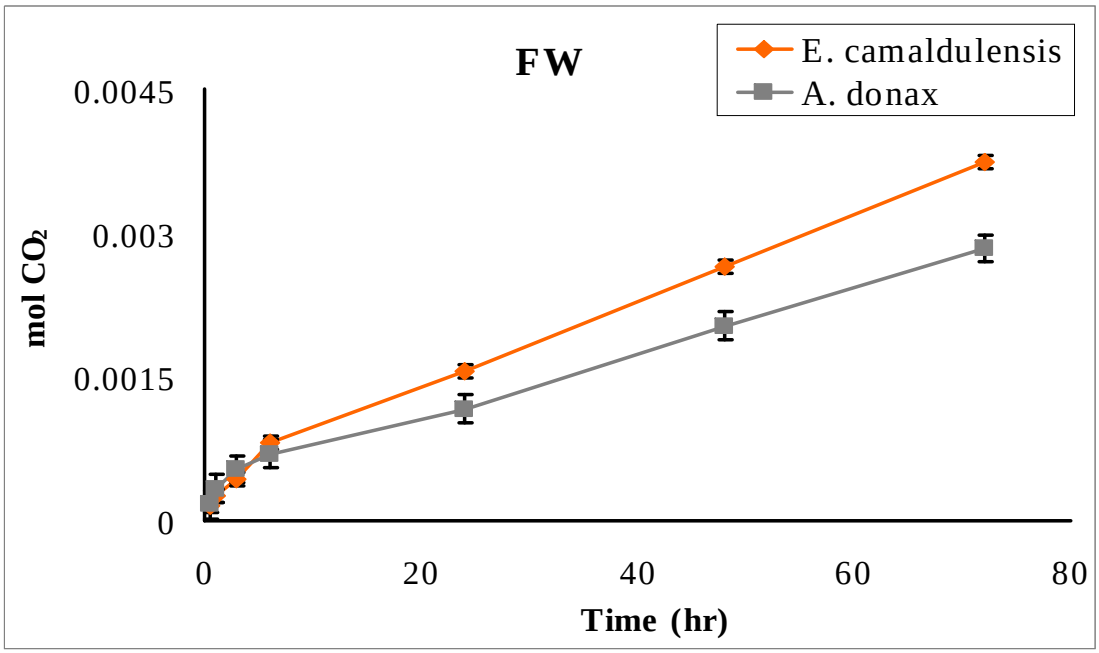
Σχήμα 3.13: Επίδραση της ποιότητας νερού στην έκλυση CO_2 (αθροιστικές τιμές) σε έδαφος με *A. donax* συναρτήσει του χρόνου.

Η διαφορά αυτή αποδίδεται στα διαθεσιμότητα υποστρώματος (φορτία C) η οποία είχε ως συνέπεια την αύξηση του πληθυσμούς των μικροοργανισμών που εμπλέκονται στην αποδόμηση του οργανικού-C καθώς και στην υψηλότερη δραστηριότητα τους. Οι Saha et al. (2009), μετά από 5 χρόνια εφαρμογής αστικών υγρών αποβλήτων σε καλλιέργεια σιταριού, αναφέρουν αύξηση του μικροβιακού C, του ενζύμου αφυδρογονάση και της μικροβιακής αναπνευστικής δραστηριότητας, που αποδόθηκαν στα μεγαλύτερη διαθεσιμότητα οργανικού-C στο υγρό απόβλητο με αποτέλεσμα την αύξηση του πληθυσμού της μικροβιακής βιομάζας. Στην παρούσα εργασία παρατηρήθηκε ότι αυτή η διαφορά μεταξύ του υγρού απόβλητου και του καθαρού νερού ήταν περισσότερο έντονη στο έδαφος με τον *E. camaldulensis* (Σχήμα 3.12 και 3.13) δεικνύοντας ότι μεγαλύτερη μικροβιακή βιομάζα και δραστηριότητα σε σχέση με το έδαφος στο οποίο υπήρχε το είδος *A. donax.*

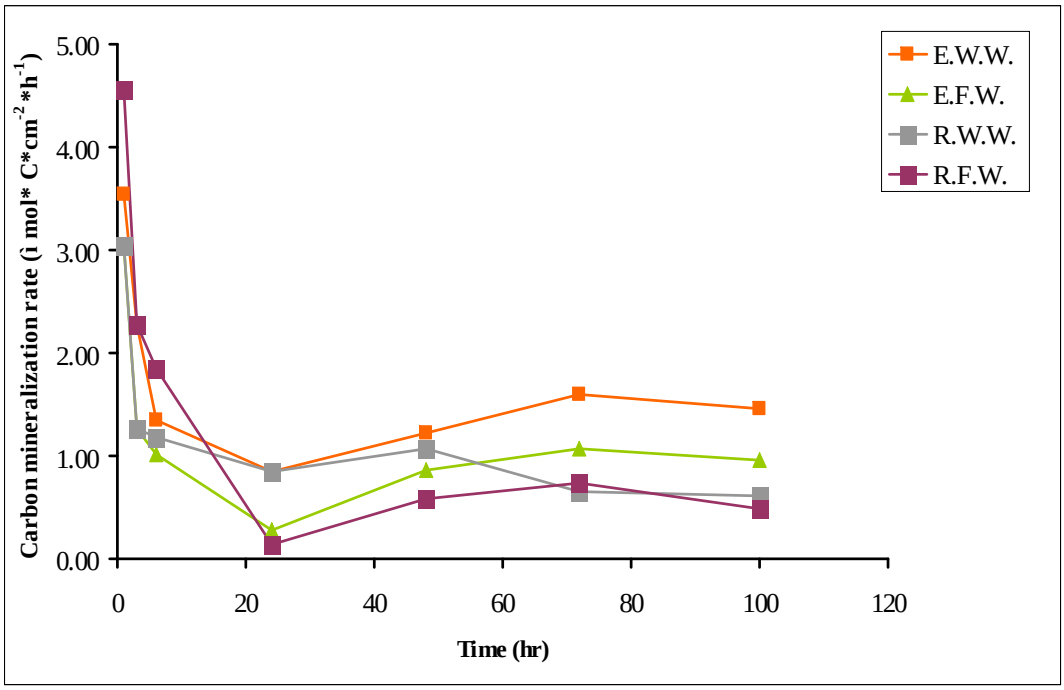
3.6.2 Επίδραση της βλάστησης

Στις μεταχειρίσεις που δέχθηκαν επίδραση με αρδευτικό νερό (Σχήμα 3.14) διαπιστώθηκε ότι τις πρώτες 6 ώρες ο ρυθμός έκλυσης CO_2 από το έδαφος δεν διέφερε σημαντικά μεταξύ των δύο ειδών βλάστησης που διερευνήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Ωστόσο με την πάροδο του χρόνου το παραγόμενο CO_2 από το έδαφος με το *E. camaldulensis* ξεπέρασε εκείνο του *A. donax* και η διαφορά τους διευρύνθηκε μέχρι το τέλος των 100 ωρών (Σχήμα 3.14 και Σχήμα 3.15) ως

αποτέλεσμα του υψηλότερου ρυθμού παραγωγής CO_2 από το έδαφος με το *E. camaldulensis* (Σχήμα 3.15).



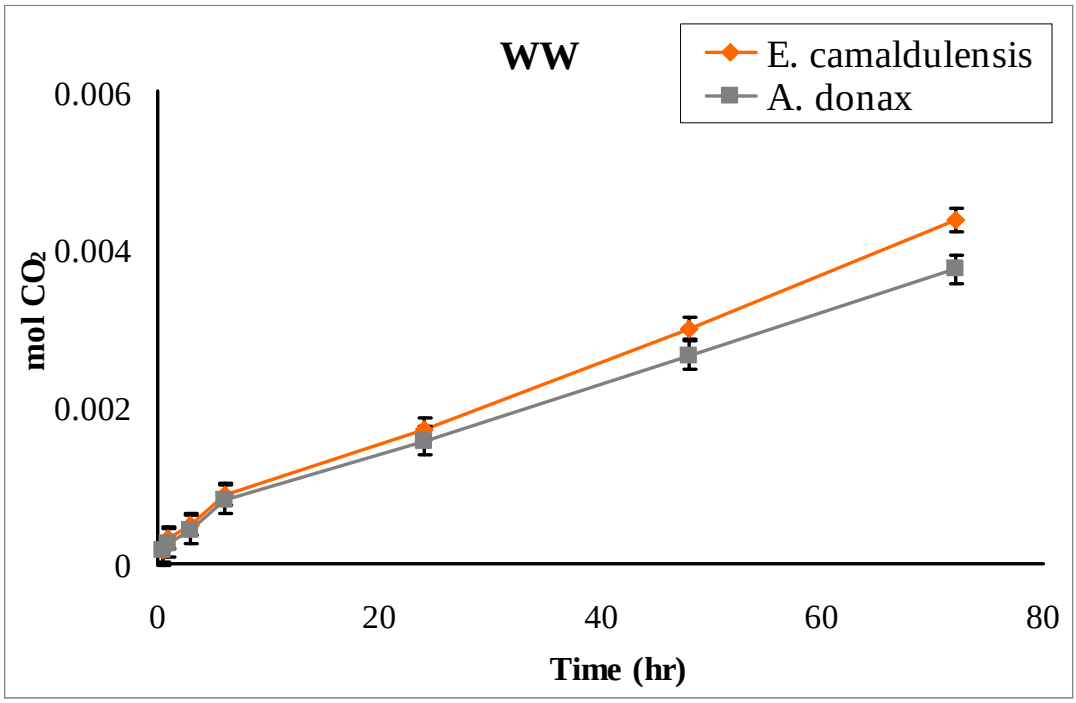
Σχήμα 3.14: Επίδραση του είδους του φυτού στην έκλυση CO_2 (αθροιστικές τιμές) σε έδαφος που δεχόταν καθαρό νερό συναρτήσει του χρόνου



Σχήμα 3.15: Επίδραση του είδους του φυτού στην έκλυση CO_2 (αθροιστικές τιμές) σε έδαφος που δεχόταν εκροή υγρών αποβλήτων συναρτήσει του χρόνου

Ανάλογα και στις μεταχειρίσεις που δέχθηκαν επίδραση με εκροές υγρού απόβλητου (Σχήμα 3.16), δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στο παραγόμενο

CO_2 μεταξύ των φυτικών ειδών τις πρώτες 24 ώρες, ωστόσο στην συνέχεια το παραγόμενο CO_2 από το έδαφος με το είδος *E. camaldulensis* ξεπέρασε εκείνο από έδαφος με το *A. donax* και η διαφορά τους διευρύνθηκε με την πάροδο του χρόνου (Σχήμα 3.15).



Σχήμα 3.16: Επίδραση του είδους του φυτού στην έκλυση CO_2 (αθροιστικές τιμές) σε έδαφος που δεχόταν εκροή υγρών αποβλήτων συναρτήσει του χρόνου

Στην παρούσα εργασία τα φυτικά είδη αναπτύχθηκαν σε παρόμοιες περιβαλλοντικές συνθήκες (τύπος εδάφους, υγρασία και θερμοκρασία) και δέχθηκαν τον ίδιο ρυθμό υδραυλικού και οργανικού φορτίου, ωστόσο διέφεραν σημαντικά ως προς το ρυθμό έκλυσης CO_2 από το έδαφος. Οι διαφορές αυτές μπορούν να αποδοθούν i) σε διαφορές στην αναπνευστική δραστηριότητα του ριζικού συστήματος μεταξύ των φυτικών ειδών, ii) σε διαφορές στον πληθυσμό και τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών του εδάφους που εμπλέκονται στη αφομοίωση του εφαρμοζόμενου οργανικού-C, καθώς και σε διαφορές στο ρυθμό έκκρισης οργανικών ενώσεων μικρού μοριακού βάρους από το ριζικό σύστημα των φυτών και στην σύνθεση τους μερικές από τις οποίες μπορεί να έχουν παρεμποδιστική δράση στη βιομάζα του εδάφους (Oburger and Jones, 2009; Kuzyakov, 2010; Smolander and Kitunen, 2002; Van der Krift et al., 2001; Warembourg et al., 2003). Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι απαιτείται περαιτέρω έρευνα ώστε να αποσαφηνίσουμε τους παράγοντες που είχαν ως συνέπεια την διαφοροποίηση του ρυθμού αποδόμησης του εφαρμοζόμενου οργανικού-C στο έδαφος. Η χρήση ισοτόπων C, όπως

χρησιμοποιήθηκε στη εργασία των Oburger and Jones, (2009), αναμένεται να συμβάλει σημαντικά προς την κατεύθυνση αυτή.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κυριότερα συμπεράσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

1) Τα ΣΒΕ χαρακτηρίζονται από υψηλό δυναμικό αφομοίωσης οργανικού υλικού το οποίο δεν φαίνεται να αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την απόδοση τους ακόμη σε πολύ υψηλά φορτία εφαρμογής.
2) Δεν διαπιστώθηκαν σημαντικές διαφορές στα επιμέρους; συστατικά του οργανικού-C στο έδαφος (πρωτεΐνες, εξόζες, DOM) μεταξύ των διαφορετικών ποιοτήτων νερού που διερευνήθηκαν.
3) Το είδος της βλάστησης που χρησιμοποιείται στα ΣΒΕ μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το ρυθμό ανοργανοποίησης του οργανικού-C

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αγγελάκης, Α.Ν., (1989)."Φυσικά συστήματα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων". Χανιά.
2. Τερζίδης, Γ.Α,.Παπαζαφειρίου Ζ.Γ (1997). Γεωργική Υδραυλική Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζήτη, 52-57.
3. Adeli, A., Varco, J.J., Rowe, D.E., (2003). Swine effluent irrigation rate and timing effects on bermudagrass growth, nitrogen and phosphorous utilization, and residual soil nitrogen. J. Environ. Qual. 32, 681–686.
4. Al-Jamal, M.S., Sammis, T.W., Mexal, J.C., Picchioni, G.A., and Zachritz, W.H., (2002). A growth irrigation-scheduling model for wastewater use in forest production, Agric. Water Manage. 56, 57.
5. Angelakis, A.N., (2001). Management of wastewater by natural treatment systems with emphasis on land based systems. In: Decentralized Sanitation and Reuse, Ch. 16: 303-333. Integrated Envir. Techn. Series, IWA Publishing, London, UK.
6. Angelakis, A.N., and Spyridakis, S.V., (1996). The status of water resources in Minoan times— A preliminary study, in Diachronic Climatic Impacts on Water Resources with Emphasis on Mediterranean Region, Angelakis, A. and Issar, A., Eds., Springer- Verlag, Heidelberg, Germany, 161.
7. Angelakis, A.N., Koutsoyannis, D., and Tchobanoglous, G. Urban., (2005). wastewater and stormwater technologies in the ancient Greece, Water Res. 39, 210.
8. Baldock, J. A., (2007). Composition and Cycling of Organic Carbon in Soil
9. Ben-Hur, M., (2004). Sewage water treatments and reuse in Israel. In: Zereini, F., Jaeschke, W. (Eds.), Water in the Middle East and in North Africa. Springer, Berlin, 167–180.
10. Brady, N.C., Weil, R.R. (1999). The nature and properties of soils . 12th edition, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, USA
11. Carter M.R. and Gregorich, E.G., (2007). Soil Sampling and Methods of Analysis, Second Edition.
12. Chantigny, M.H., Angers, D.A., Kaiser, K., Kalbitz, K., (2007). Extraction and Characterization of Dissolved Organic Matter

13. Cheng, W., Zhang, Q., Coleman, D., (1996). Is available carbon limiting microbial respiration in the rhizosphere; Soil Biol Biochem,28, 1283–1288.
14. Crites, R.W., Reed, S.C. and Bastian, R.K. (2000). Land Treatment Systems for Municipal and Industrial Wastes. McGraw-Hill, Inc., New York, USA
15. Degens, B.P., Schipper, L.A., Claydon, J.J., Russel, J. M. and Yeates, G.W., (2000). Irrigation of and allophonic soil with dairy factory effluent for 22 years: responses of nutrient storage and soil biota. Aust. J. Soil Res., 38: 25-35.
16. De Paula, A.M., da Fonseca, A.F., Cardoso, E.J.B.N., Melfi, A.J., (2009). Microbial Metabolic Potential Affected by Surplus Wastewater Irrigation in Tropical Soil Cultivated with Tifton 85 Bermuda Grass (Cynodon dactylon Pers. X C. niemfuensis Vanderyst)
17. Degens, B.P., Schipper, L.A., Sparling, G.P., Voljvodic-Vukovic, M., (2000). Decreases in organic C reserves in soils can reduce the catabolic diversity of soil microbial communities. Soil Biology and Biochemistry 32(2), 189-196.
18. DeLuca, T.H. and Keeney, D.R., (1993). Soluble anthrone-reactive carbon in soils: effect of carbon and nitrogen amendments. Soil Sci. Soc. Am. J. 57: 1296–1300.
19. Feigin, A., Ravina, I., Shalhevet, J., (1991). Irrigation with treated sewage effluent: management for environmental protection. Advanced Series in Agricultural Sciences, vol. 17. Springer-Verlag, Berlin.
20. Fernandez, J.M., Plaza, C., Hernandez, D., Polo, A. (2007). Carbon mineralization in an arid soil amended with thermally-dried and composted sewage sludges. Geoderma,137, 310-317.
21. Folsom, C.F., (1876). Seventh Annual Report of the State Board of the Health of Massachusetts, Wright and Potter, Boston.
22. Fuentes-Ramirez, E., Lucho-Constantino, C., Escamilla-Silva, E. and Dendooven,L. (2002). Characteristics and carbon and nitrogen dynamics in soil irrigated with wastewater for different lenghts of time, Vol 85, 2, p 179-187
23. Fuentes-Ramirez, E., Lucho-Constantino, C., Escamilla-Silva, E. and L. Dendooven. (2002). Bioresource Technology 85: 179-187.
24. Gerhard, W.P. (1909). Sanitation and Sanitary Engineering, New York,.
25. Halliwell, D.J., Barlow, K.M., Nash, D.M., (2001). A review of the effects of wastewater sodium on soil physical properties and their implications for irrigation systems. Aust. J. Soil Res. 39, 1259–1267.

26. Halliwell, D.J, McKelvie, I.D., Hart, B.T., and Dunhill, R.H., (2001). Hydrolysis of triphosphate from detergents in a rural waste water system, vol 35, 2, p448-454
27. Hill, R.D., Bendixen, T.W., Robeck, G.G. (1964). Status of Land Treatment for Liquid Waste - Functional Designs." Presented at the Water Pollution Control Federation Meeting in Bal Harbour, Florida.
28. Hillel, D., (1998). Environmental Soil Physics. Academic press, San Diego, USA.
29. Hutchins, W.A. (1939). Sewage Irrigation as Practiced in the Western States. U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C. Technical Bulletin No. 675, March.
30. Jan, M.T., Roberts P., Tonheim S.K. and Jones D.L.,(2009). "Protein breakdown represents a major bottleneck in nitrogen cycling in grassland soils." Soil Biology and Biochemistry 41(11), 2272-2282.
31. Jayawardane, N.S., Blackwell, J., Cook, F.J., Nicoll, G., and Wallet, D. (1997). Final report on pollutant removal by the FILTER system during the period November 1994 to November 1996, Prepared for Griffith City Council, CSIRO Div. Land and Water Consultancy Report No. 97.
32. Kieft, T.L., Soroker, E., Firestone, M.K.(1987). Microbial biomass response to a rapid increase in water potential when dry soil is wetted, Soil Biol. Biochem. 19, 119–126.
33. Kuzyakov, Y., (2010). Priming effects: Interactions between living and dead organic matter
34. Lado, M. and Ben-Hur, M., (2009). Treated domestic sewage irrigation effects on soil hydraulic properties in arid and semiarid zones: A review
35. Leal, R.M.P., Firme L.P., Herpin U., da Fonseca A.F., Montes C.R., dos Santos Dias C.T., Melfi A.J., (2009). Carbon and nitrogen cycling in a tropical Brazilian soil cropped with sugarcane and irrigated with wastewater
36. Levy R., Fine, P., Feigin, A., (1986). Sodicity levels of soils equilibrated with wastewaters Soil Sci. Soc. Am. J. 50, 35–39.
37. Magesan G.N., Williamson, J.C., Yeates G.W., Lloyd-Jones A.R.H., (2000). Wastewater C:N ratio effects on soil hydraulic conductivity and potential mechanisms for recovery. Bioresour. Technol. 71, 21–27.

38. Marschner, B. and Kalbitz K., (2002). Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils.
39. Marschner, B., Kalbitz, K. (2003). Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. Geoderma, 113, 179-186.
40. Metcalf & Eddy, (2007). Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση, 4η έκδοση. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα (σελ. 1679 , 1683, 1750-1753)
41. Metzger, L., Yaron, B., Mingelgrim, U., (1983). Soil hydraulic conductivity as affected by physical and chemical properties of effluents. Agronomie 3, 771–778.
42. Michalzik, B., Kalbitz, K., Park, J.-H., Solinger, S., and Matzner, E. (2001). Fluxes and concentrations of dissolved organic carbon and nitrogen—asynthesis for temperate forests. Biogeochemistry 52: 173–205.
43. Murphy, D.V., Macdonald, A.J., Stockdale, E.A., Goulding, K.W.T., Fortune, S., Gaunt, J.L., Poulton, P.R., Wakefield, J.A., Webster, C.P., and Wilmer, W.S. (2000). Soluble organic nitrogen in agricultural soils. Biol. Fert. Soils 30: 374–387
44. Nyamangara, J., Mtambanengwe, F., Musvoto, C. (2009). Carbon and nitrogen mineralization from selected organic resources available to smallholder farmers for soil fertility improvement in Zimbabwe. African Journal of Agricultural Research, 4, 870-877.
45. Oburger, E. and Jones, D.L., (2009). Substrate mineralization studies in the laboratory show different microbial C partitioning dynamics than in the field
46. Paranychianakis, N.V., Angelakis, A.N., Leverenz, H., Tchobanoglous, G., (2006). Treatment of wastewater with slow rate systems: A review of treatment processes and plant functions. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, vol 36, No3 ,pp187-259, 203-207,
47. Paranychianakis, N.V., and Chartzoulakis, K.S. (2005). Irrigation with saline water in Mediterranean region: Tolerance mechanisms, photosynthesis and management practices, Agric. Ecosyst. Environ. 106, 171.
48. Pathak, H., and Rao, D.L.N. (1998). Carbon and nitrogen mineralization from added organic matter in saline and alkaline soil, Soil Biol. Biochem. 30, 695.
49. Reed, S.C., Crites, R.W., and Middlebrooks, E.J., (1995). Natural Systems for Waste Management and Ttreatment. 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 433.

50. Reed, S.C., Crites, R.W. (1984). Handbook of Land Treatment Systems for Industrial and Municipal Wastes. 1rt Ed., Noyes Publications, New Jersey, USA
51. Saha, J.K., Panwar, N., Srivastava, A., Biswas, A.K., Kundu, S., Subba Rao A. (2009). Chemical, biochemical, and biological impact of untreated domestic sewage water use on Vertisol and its consequences on wheat (Triticum aestivum) productivity. Environmental Monitoring and Assessment, 161 (1-4), 403-412.
52. Silveira, M.L.A., (2005). Dissolved organic carbon and bioavailability of N and P as indicators of soil quality. Sci. Agric. 62, 502–508.
53. Smolander, A., Kitunen, V., (2002). Soil microbial activities and characteristics of dissolved organic C and N in relation to tree species. Soil Biol. Biochem, 34, 651-660.
54. Sopper, W.E., Kardos, L.T., (1973). Vegetation responses to irrigation with treated municipal wastewater. Proceedings of a symposium in Recycling treated municipal wastewater and sludge trough forest and cropland. College of agriculture, Pennsylvania state university, USA
55. Stanbridge, (1976). H.H. History of Sewage Treatment in Britain, Part 5, Land Treatment, Institute of Water Pollution Control, Maidstone, Kent, England.
56. Thurman, E.M., (1985). Organic Geochemistry of Natural Waters. Nijhoff / Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 497.
57. Tzanakakis, V.A., Paranychianakis, N.V., Kyritsis, S., and Angelakis, A.N., (2003). Evaluation of wastewater treatment and biomass production by SRS using different plant species, Water Sci. Technol. Water Supply, p (3, 185)
58. Tzanakakis V.A., Paranychianakis N.V., Angelakis A.N., (2009). Nutrient removal and biomass production in land treatment systems receiving domestic effluent.
59. U.S. EPA, (1979). A History of Land Application as a Treatment Alternative, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Program Operations, Wanshington, DC.
60. Vale, M., Nguyen, V., C., Dambrine, E., Dupouey, JL. (2005). Microbial activity in the rhizosphere soil of six herbaceous species cultivated in a greenhouse is correlated with shoot biomass and root C concentrations. Soil Biol Biochem, 37, 2329–2333.

61. Van Gestel, M., Merck, R., Vlassak, K. (1993). Microbial biomass and activity in soils with fluctuating water contents, Geoderma, 56, 617–626.
62. Warembourg, F.R., Roumet, C., Lafont, F. (2003). Differences in rhizosphere carbon-partitioning among plant species of different families. Plant and Soil, 256 347–357.
63. Woodard, K.R., French, E.C., Sweat, L.A., Graetz, D.A., Sollenderger, L.E., Macoon, B., Portier, K.M., Wade, B.L., Rymph, S.J., Prine, G.M., van Horn, H.H., (2002). Nitrogen removal and nitrate leaching for forage systems receiving dairy effluent. J. Environ. Qual. 31, 1980–1992
64. Xinyu Z., Liding C., Bojie F., Qi L., Xin Q., Yan. M., (2006). Soil organic carbon changes as influenced by agricultural land use and management: a case study in Yanhuai Basin, Beijing, China
65. Zsolnay, A. (1996). Dissolved humus in soil waters. In A. Piccolo, Ed. Humic Substances in Terrestrial Ecosystems. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 171–123.