



Εταιρεία Γεωργικών Μηχανικών Ελλάδος

11^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Γεωργικής Μηχανικής

Η Γεωργική Μηχανική
βασικό στοιχείο
αιεφόρου ανάπτυξης
της γεωργίας

ΒΙΒΛΙΟ ΠΡΑΚΤΙΚΩΝ

Βόλος 8 Νοε. 2019

Συνδιοργάνωση:



Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παράγωγης
& Αγροτικού Περιβάλλοντος -
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

ΧΟΡΗΓΟΙ ΤΟΥ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ

ΧΡΥΣΟΙ ΧΟΡΗΓΟΙ



ΑΡΓΥΡΟΙ ΧΟΡΗΓΟΙ



ΧΟΡΗΓΟΙ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΑΣ





ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΛΛΑΔΟΣ
HELLENIC SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS

Οδός Φυτόκου, 38446, Ν. Ιωνία Μαγνησίας, Βόλος
Τηλ: 2421093228, Fax: 2421093144, e-mail: gemots@uth.gr, nkatsoul@uth.gr

11^ο Πανελλήνιο Συνέδριο

Συνδιοργάνωση:

Τμήμα Γεωπονίας, Φυτικής & Ζωικής Παραγωγής
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Βόλος, 8 Νοεμβρίου 2019

**Σχολή Γεωπονικών Επιστημών
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας**

Επιμέλεια έκδοσης: Ανθούλα Γιάκα
Χρήστος Καβαλάρης

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η γεωργία σήμερα βρίσκεται σε ένα κρίσιμο σταυροδρόμι όπου θα πρέπει να γίνουν οι κατάλληλες επιλογές που θα εξασφαλίσουν τη συνέχεια και τη βιωσιμότητα του γεωργικού συνόλου. Από τη μια οι αυξημένες διατροφικές ανάγκες ενός ολοένα αυξανόμενου παγκόσμιου πληθυσμού και από την άλλη η υπερεκμετάλλευση των φυσικών πόρων πιέζουν να βρεθούν οι βέλτιστες λύσεις που θα επιτύχουν να αυξήσουν μεν την παραγωγή των τροφίμων, προστατεύοντας παράλληλα τους φυσικούς πόρους και εξασφαλίζοντας την αειφορία της γεωργικής παραγωγής. Οι λύσεις μπορούν να προέλθουν μόνο μέσα από τη συστηματική επιστημονική έρευνα και οι Γεωργικοί Μηχανικοί ή Μηχανικοί Βιοσυστημάτων καλούνται να διαδραματίσουν ένα κρίσιμο και καθοριστικό ρόλο συνδυάζοντας τις γνώσεις τους στις επιστήμες της Γεωπονίας, της Βιολογίας, της Μηχανικής και του Περιβάλλοντος για να προτείνουν νέες τεχνολογίες και συστήματα παραγωγής που θα αυξήσουν την αποτελεσματικότητα της παραγωγής γεωργικών προϊόντων με ορθολογικότερη διαχείριση των φυσικών πόρων, διασφαλίζοντας παράλληλα τη δημόσια υγεία και ενδυναμώνοντας την εμπιστοσύνη των καταναλωτών.

Η Εταιρεία Γεωργικών Μηχανικών Ελλάδος έχει καταφέρει μέσα από τα τακτικά της συνέδρια να συγκεντρώσει μια πλούσια βιβλιογραφία πάνω σε μια ευρεία θεματολογία όπως οι εδαφικοί και οι υδατικοί πόροι, η ενέργεια, το περιβάλλον, τα γεωργικά μηχανήματα και οι εξοπλισμοί, οι σύγχρονες τεχνολογίες, η αποθήκευση και μεταποίηση των γεωργικών προϊόντων κ.α. Κατάφερε παράλληλα να δώσει το κίνητρο και το μέσο σε πολλούς επιστήμονες και ερευνητές να δημοσιοποιήσουν τα αποτελέσματα των ερευνών τους στον Ελλαδικό χώρο. Το 11ο Πανελλήνιο Συνέδριο της ΕΓΜΕ που πραγματοποιείται στο Βόλο, στις 8 Νοεμβρίου 2019, στις εγκαταστάσεις της Γεωπονικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, φιλοδοξεί να συνεχίσει αυτή τη παράδοση, συγκεντρώνοντας τα πιο πρόσφατα επιτεύγματα και αποτελέσματα των ερευνών. Επιπλέον, φιλοδοξεί να φέρει σε επαφή τους ανθρώπους που δραστηριοποιούνται στον τομέα της Γεωργικής Μηχανικής να καλλιεργήσει νέες συνεργασίες και να αναπτύξει δίαυλους επικοινωνίας με τη βιομηχανία και τον κλάδο του εμπορίου ώστε να γίνει εφικτή η διάχυση της έρευνας και η αξιοποίηση των αποτελεσμάτων αυτής προς όφελος του ευρύτερου κοινωνικού συνόλου.

Στο παρόν τεύχος των πρακτικών περιέχονται 57 περιλήψεις των εργασιών που παρουσιάστηκαν κατά τη διάρκεια του 11^ο Πανελληνίου Συνεδρίου Γεωργικής Μηχανικής. Τα πλήρη κείμενα των εργασιών, έπειτα από την κρίση των κριτών, αποθέτονται σε ανοικτή βάση δεδομένων και μπορούν να αναζητηθούν στη ιστοσελίδα της ΕΓΜΕ <https://egme.gr/proceedings/>

Βόλος, Νοέμβριος 2019

Δρ. Χρ. Καβαλάρης

Πρόεδρος Οργανωτικής Επιτροπής.

ΟΡΓΑΝΩΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χ. Καβαλάρης – Δρ. Ε.ΔΙ.Π., Π.Θ.
Β. Αντωνιάδης – Επ. Καθηγητής, Π.Θ.
Ν. Κατσούλας – Αν. Καθηγητής, Π.Θ.
Θ. Μπαρτζάνας – Αν. Καθηγητής, Γ.Π.Α.
Χ. Καραμούτης – Ε.ΤΕ.Π., Π.Θ.
Ε. Γκόλια – Δρ. Ε.ΔΙ.Π., Π.Θ.
Α. Αγγελάκη – Δρ. Ε.ΔΙ.Π., Π.Θ.
Α. Γιάκα – Τεχν. Γεωπόνος
Δ. Κατέρης – Ερευνητής ΕΚΕΤΑ
Α. Ταγαράκης – Ερευνητής ΕΚΕΤΑ
Γ. Θαλασσινός – Υπ. Διδάκτορας Π.Θ.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αγγελάκη Αναστασία, Δρ. Ε.ΔΙ.Π., Π.Θ.
Αντωνιάδης Βασίλειος, Επ. Καθηγητής Π.Θ.
Αντωνόπουλος Βασίλειος, Καθηγητής Α.Π.Θ.
Αρβανίτης Κωνσταντίνος, Αν. Καθηγητής Γ.Π.Α.
Βλόντζος Γεώργιος, Α. Καθηγητής Π.Θ.
Βύρλας Παναγιώτης, Επ. Καθηγητής Τ.Ε.Ι. Θεσσαλίας
Γέμτος Θεοφάνης, Ομ. Καθηγητής Π.Θ.
Γεωργίου Πανταζής, Επ. Καθηγητής Α.Π.Θ.
Γιαλαμάς Θεόδωρος, Επ. Καθηγητής Τ.Ε.Ι. Θεσσαλίας
Γκόλια Ευαγγελία, Δρ. Ε.ΔΙ.Π. Π.Θ.
Γράβαλος Ιωάννης, Αν. Καθηγητής Τ.Ε.Ι. Θεσσαλίας
Δημήτρου Ανθούλα, Καθηγήτρια Π.Θ.
Ζήσης Θωμάς, Καθηγητής Α.Π.Θ.
Καβαλάρης Χρήστος, Δρ. Ε.ΔΙ.Π. Π.Θ.
Καλφούντζος Δημήτριος, Καθηγητής Τ.Ε.Ι. Θεσσαλίας
Κάργας Γεώργιος, Αν. Καθηγητής Γ.Π.Α.
Κατέρης Δημήτριος, Δρ. Γεωπόνος
Κατσούλας Νικόλαος, Αν. Καθηγητής Π.Θ.
Καυγά Αγγελική, Επ. Καθηγήτρια Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας
Κίττας Κωνσταντίνος, Καθηγητής Π.Θ.
Κυπαρρίσης Αρης, Αναπ. Καθηγητής Π.Θ.
Κωστοπούλου Σοφία, Αν. Καθηγήτρια Α.Π.Θ.
Λεβίζου Ευθυμία, Λέκτορας Π.Θ.
Μπαλαφούτης Αθανάσιος, Ερευνητής ΕΚΕΤΑ
Μπαρμπαγιάννης Νικόλαος, Καθηγητής Α.Π.Θ.
Μπαρτζάνας Θωμάς, Αν. Καθηγητής Γ.Π.Α.
Μπόχτης Διονύσιος, Διευθυντής ΙΒΟ ΕΚΕΤΑ
Μπριασούλης Δημήτριος, Ομοτ. Καθηγητής Γ.Π.Α.
Ξανθόπουλος Γεώργιος, Επ. Καθηγητής Γ.Π.Α.
Παπαδάκης Γεώργιος, Καθηγητής Γ.Π.Α.
Παπαϊωάννου Χρυσούλα, Αν. Καθηγήτρια Π.Θ.
Παυλάτου Βε Αθηνά, Καθηγήτρια Α.Π.Θ.
Σακελλαρίου –Μακραντωνάκη Μαρία, Καθηγήτρια Π.Θ.
Ταγαράκης Αριστοτέλης – Ερευνητής ΕΚΕΤΑ
Φουντάς Σπύρος, Επ. Καθηγητής Γ.Π.Α.

Ευχαριστίες

Η Εταιρεία Γεωργικών Μηχανικών Ελλάδος εκφράζει τις θερμές της ευχαριστίες προς όλους τους συγγραφείς των εργασιών, τους κριτές, τα μέλη της Οργανωτικής και της Επιστημονικής Επιτροπής που αφιέρωσαν τον πολύτιμο χρόνο τους για να συμμετάσχουν και να βοηθήσουν στο συνέδριο και στους χορηγούς που με την οικονομική τους συνδρομή συνέβαλαν στην άρτια διοργάνωση και την επιτυχία του συνεδρίου. Τέλος, ευχαριστούμε ιδιαίτερα το Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής & Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας που ανέλαβε την συνδιοργάνωση του 11^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου της ΕΓΜΕ ενισχύοντας σημαντικά την όλη προσπάθεια

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΣΗΓΗΤΩΝ

GaschkA.	Δόλιας Γ.
Kitić G.	Δουγκά Γ.
Kostić M.	Δουλγέρης Χ
Ljubičić N.	Ελβανίδη Α.
SihagP.	Ευθυμίου Ε.
ΑγγελάκηΑ.	Ζαλίδης Γ.
Αγγελοπούλου Θ.	Ζαχαρόπουλος Ι.
Αλεξόπουλος Δ.	Ζιάκας Ν.
Αληφραγκή Μ.	Ζούντα Δ.
Αναγνώστης Α.	Καβαλάρης Χ.
Αναγνωστόπουλος Δ.	Καλαμαράς Σ.
Αναστασίου Ε.	Καλορίζος Β.
Ανέστης Β.	Καλφούντζος Δ.
Αντωνιάδης Β.	Καμίτσος Ε.
Αντωνόπουλος Β.	Κάντζου Ο.Δ.
Αντωνόπουλος Β.Α.	Καράλη Ι.
Αντωνόπουλος Β.Ζ.	Καραμανώλη Κ.Ι.
Αντωνόπουλος Ζ.Β.	Καραμούζης Δ.
Αποστολίδου Η.Γ.	Καραμούτης Χ.
Αρβανίτης Κ.	Καραμπατζάκης Η.
Αρβανίτης Χ.	Καραπαναγιωτίδης Ι.
Ασημινάρη Γ.	Καρατσιβου Ε.
Ασλανίδου Μ.	Καργάς Γ.
Ασχονίτης Β.	Καρπούζος Δ.
Βαξεβάνου Σ.	Κατέρης Δ.
Βαρλάγκας Τ.	Κατκαρίδης Δ.
Βασιλειάδης Γ.	Κατσούλας Ν.
Βατσανιδου Α.	Καυγά Α.
Βλόντζος Γ.	Καυσοσιδέρης Φ.
Βύρλας Π.	Κίττα Ε.
Γέμτος Θ.	Κίττας Κ.
Γεωργακάκης Κ.	Κόκκορα Μ.
Γεωργίου Π.	Κολοβός Δ.
Γεωργίου Π.Ε.	Κοτσιφάκη Β.
Γιακουμάκης Σ.	Κουϊμτζή Μ.
Γιαλαμάς Θ.	Κούκουζας Ν.
Γιαννούλης Α.	Κουκούλη Π.
Γιοβά Ε.	Κωνσταντάκος Σ.
Γκόλια Ε.	Κωστάκος Ε.
Γκούση Ν.	Κωστοπούλου Σ.
Γράβαλος Ι.	Κωτσόπουλος Θ.
Γριβάκης Κ.	Λακιώτης Κ.
Δάρρα Ν.	Λαμπρίδη Μ.
Δεμερτζή Κ.	Λεβίζου Ε.
Δημήρκου Α.	Λιούπης Μ.

Λόντρα Π.
Λυκοσκούφης Ι.
Μαμαλούδης Χρ.
Μαρκούση Μ.
Μαρτζοπούλου Α.
Μενεξές Ι.
Μετσοβίτη Ν.Μ.
Μητρογιάννης Δ.
Μπαζιώτης Ι.
Μπαλαφούτης Α.
Μπαμπάκος Κ.
Μπανιάς Γ.
Μπαρτζάνας Θ.
Μπόλης Ι.
Μπόχτης Δ.
Μπριασούλης Δ.
Μυρεσιώτης Χ.
Μυστριώτης Α.
Μωυσιάδης Β.
Ντότα Δ.Α.
Ντυκέν Μ.Ν.
Ξανθόπουλος Γ.
Οικονομίδης Α.
Ορφανουδάκης Μ.
Παλλές Δ.
Παναγάκης Π.
Πανγκά Δ.
Παπαγεωργίου Ε.
Παπαδόπουλος Α.
Παπαιωάνου Ι.
Παπαμιχαήλ Δ.
Παπαναστασίου Δ.Κ.
Παπαπολυμέρου Γ.

Πικάση Α.
Παυλάτου-Βε Α.
Ραχμανίδης Κ.
Σακελλαρίου-Μακραντωνάκη Μ.
Σιμιτζής Π.
Σιούρας Α.
Σκούφος Ι.
Σούλης Κ.
Σπαθάρας Σ.
Σπύρου Χρ.
Σταμούλης Δ.
Σταφύλη Ε.
Στεφανίδης Ρουσέτος Μ.
Στεφανοπούλου Μ.
Ταγαράκης Α.
Ταγαράκης Α.Χ.
Τζανιδάκης Χ.
Τζιάκας Σ.
Τζιόλας Ν.
Τζόρα Α.
Τσκνίδης Μ.
Τσούλιας Ν.
Τσουμαλάκου Ε.
Φιδάρος Δ.
Φιρφιρής Β.
Φουντάς Σπ.
Χαλκίδης Η.
Χαρτοδιπλωμένου Μ.Α.
Χατζηνικολάου Μ.
Χισκάκης Μ.
Χρήστου Μ.
Ψηρούκης Β.
Ψυχογιού Μ.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΝΟΤΗΤΑ 4^η ΕΔΑΦΙΚΟΙ ΠΟΡΟΙ

ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΤΗΝ ΑΠΩΛΕΙΑ ΣΤΗΝ ΠΥΡΩΣΗ Αντωνιάδης Β., Σ. Σπαθάρας, Ε.Ε. Γκόλια, Α. Δημήρκου	285
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΣΙΔΗΡΟ ΤΩΝ ΕΔΑΦΩΝ ΣΤΗΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΤΗΣ ΕΔΑΦΙΚΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΜΕ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ Καργάς Γ. & Ι. Παπαιωάνου	293
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΑΠΟ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΛΙΓΝΙΤΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ Μητρογιάννης Δ., Ε. Σταφύλη, Μ. Ψυχογιού, Δ. Αλεξόπουλος, Ν. Κούκουζας, Δ. Παλλές, Ε.Καμίτσος & Ι. Μπαζιώτης	303
ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΕ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΡΙΓΑΝΗΣ ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΖΩΤΟΥΧΟΥ ΛΙΠΑΝΣΗΣ Αντωνιάδης Β., Έ. Λεβίζου, Ε. Κωστάκος, Μ. Τσικνίδης, Ε.Ε. Γκόλια & Κ.Ι. Καραμανώλη	314
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΦΡΕΣΚΟΥ ΚΑΙ ΑΠΑΝΘΡΑΚΩΜΕΝΟΥ (BIOCHAR) ΑΧΥΡΟΥ ΣΙΤΟΥ ΣΕ ΟΡΙΣΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΥΟ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΕΔΑΦΩΝ Κουϊμτζή Μ., Σ. Κωστοπούλου & Α. Παυλάτου-Βε	320
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΒΛΑΣΤΗΣΗΣ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΚΑΛΥΨΗΣ ΛΑΤΟΜΙΚΟΥ ΧΩΡΟΥ Αληφραγκή Μ., Μ. Ορφανουδάκης, Α. Παυλάτου-Βε & Σ. Κωστοπούλου	329
ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΧΩΡΙΚΗΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΚΕΝΤΡΟ ΤΗΣ ΠΟΛΗΣ ΤΟΥ ΒΟΛΟΥ Γκόλια Ε., Μ. Α. Χαρτοδιπλωμένου, Δ. Ζούντα, Ο. Δ. Κάντζου, Κ. Λακιώτης, Χ. Μαμαλούδης, Κ. Παρχαρίδου, Γ. Θαλασσινός, Γ. Μπαθρέλλος, Χ. Σκυλοδήμου & Αντωνιάδης Β.	337
ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΡΑΣΙΝΟΥ-Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΔΗΜΟΥ ΒΟΛΟΥ Γκόλια Ε., Ουρ-Δ. Κάντζου, Μ-Α. Χαρτοδιπλωμένου, Κ. Λακιώτης, Δ. Ζούντα, Δ. Μαμαλούδης & Β. Αντωνιάδης.	347
ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΡΙΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (EC) ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΩΝ ΑΝΑΛΟΓΙΩΝ ΕΔΑΦΟΥΣ-ΝΕΡΟΥ 1:1 ΚΑΙ 1:5 Καργάς Γ., Ειρήνη Γιοβά, Νίκη Γκούση, Ιωάννα Καράλη & Βασιλική Κοτσιφάκη	357

ΕΝΟΤΗΤΑ 4^η

ΕΔΑΦΙΚΟΙ ΠΟΡΟΙ

ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΤΗΝ ΑΠΩΛΕΙΑ ΣΤΗΝ ΠΥΡΩΣΗ

Β. Αντωνιάδης, Σ. Σπαθάρας, Ε.Ε. Γκόλια και Α. Δημήρκου

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος,
Οδός Φυτόκου, 384 46, Ν. Ιωνίας, Βόλος, e-mail: antoniadis@uth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μέτρηση της οργανικής ουσίας του εδάφους συνήθως γίνεται με τη μέθοδο της υγρής οξείδωσης, η οποία είναι χρονοβόρα, κοστοβόρα και χρησιμοποιεί επικίνδυνα αντιδραστήρια (δύο πυκνά οξέα και ένα έντονα οξειδωτικό διάλυμα). Ως εναλλακτική μέθοδος, δοκιμάστηκε σε 110 εδάφη η απώλεια στην πύρωση (LOI), μέθοδος, ωστόσο, με πολλά προβλήματα όταν εφαρμόζεται σε ασβεστούχα και αργιλώδη εδάφη. Όπως ήταν αναμενόμενο, βρήκαμε ότι η LOI υπερεκτιμά την οργανική ουσία του εδάφους, λόγω του γεγονότος ότι προσμετράει την απώλεια του (α) υπάρχοντος CaCO_3 προς σχηματισμό CaO και (β) ενδοστοιβαδικού νερού της αργίλου. Δοκιμάστηκε η διόρθωση της εκτίμησης της LOI με την προσμέτρηση αυτών των σφαλμάτων. Συμπεραίνουμε ότι η μέθοδος δεν είναι ασφαλής για την ακριβή εκτίμηση της οργανικής ουσίας του εδάφους, και προτείνεται η χρήση της μόνο σε περίπτωση όπου δεν απαιτείται υψηλή ακρίβεια μέτρησης.

Λέξεις κλειδιά: Οργανική ουσία, ασβεστούχα εδάφη, αργιλώδη εδάφη.

MEASUREMENT OF SOIL ORGANIC MATTER WITH THE WEIGHT LOSS-ON-IGNITION METHOD

V. Antoniadis , S. Spatharas, E.E. Golia and A. Dimirkou

University of Thessaly, Department of Agriculture Crop Production and Rural Environment, Fytokou
Street, 384 46, N. Ionia, Volos, e-mail:antoniadis@uth.gr

ABSTRACT

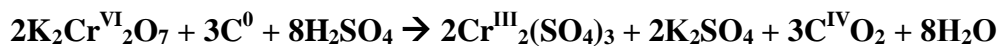
Organic matter is usually measured with wet oxidation; however, this method is time and money consuming and it requires the use of two concentrated acids and one drastic oxidizing reagent. As an alternative, we used in 110 soil samples weight loss-on-ignition (LOI), a method known for its disadvantages when used in calcareous and clayey soils. As expected, LOI overestimated soil organic matter compared to the wet oxidation measurement, due to unaccountable (a) CaO forming from CaCO_3 and (b) loss of interlayer water. We concluded that LOI is not a safe method when precision is required, but it can be used in analyses where an estimated organic matter value is sufficient..

Keywords: Organic matter; calcareous soils; clayey soils.

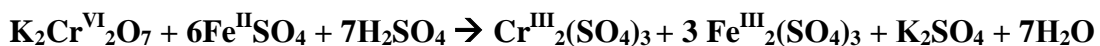
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η οργανική ουσία του εδάφους προέρχεται από υπολείμματα φυτικά και ζωικά τα οποία έχουν υποστεί ποικίλο βαθμό αποικοδόμησης. Ο ρόλος της στο έδαφος είναι σημαντικός όσον αφορά και τις φυσικές και τις χημικές του ιδιότητες: η οργανική ουσία συγκρατεί θρεπτικά λόγω της υψηλής ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων που διαθέτει, έχει μεγάλη ικανότητα συγκράτησης νερού, με το σκούρο χρώμα της θερμαίνει ταχύτερα το έδαφος, βελτιώνει τη δομή του εδάφους, μειώνει την αντίσταση του εδάφους στη διείσδυση, κάτι που βοηθάει στην καλύτερη ανάπτυξη των ριζών, και καθιστά διαθέσιμα διάφορα θρεπτικά στοιχεία, κυρίως N, P, K, και S κατά την αποικοδόμησή της (Frouz, 2018).

Η μέτρησή της συνήθως γίνεται με τη μέθοδο που είναι γνωστό ως υγρή οξείδωση ή μέθοδος κατά Walkley and Black. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αρχή της ταχείας οξείδωσης του οργανικού άνθρακα (C⁰) προς το ανόργανο C^{IV}O₂ με την προσθήκη σε γνωστή ποσότητα εδάφους ένα έντονα οξειδωτικό διάλυμα, και η οπισθογομέτρηση της περίσσειας του οξειδωτικού διαλύματος που δεν συμμετείχε στην αντίδραση οξείδωσης. Το οξειδωτικό διάλυμα που χρησιμοποιείται είναι το διχρωμικό κάλιο, K₂Cr^{VI}₂O₇, όπου το εξασθενές χρώμιο που περιέχεται, κατά την αντίδραση οξειδοαναγωγής, μετατρέπεται σε τρισθενές. Η αντίδραση οξείδωσης απαιτεί την κατανάλωση οξυγόνου και αυτό γίνεται παρουσία πυκνού θειικού οξέος (Rowell, 1994), ως ακολούθως:

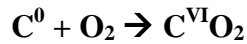


Κατόπιν το διχρωμικό κάλιο που περίσσεψε και άρα δεν συμμετείχε στην οξείδωση του οργανικού C ογκομετρείται με διάλυμα που περιέχει δισθενή σίδηρο, ο οποίος με τη σειρά του θα μετατραπεί σε τρισθενή:



Πριν από την τελική αυτή οπισθογομέτρηση, απαιτείται η προσθήκη πυκνού H₃PO₄ για την καλύτερη διαύγαση του δείγματος. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η μέθοδος της υγρής οξείδωσης, αν και ακριβής, είναι κοστοβόρα, καθώς απαιτεί την χρήση πολλών αντιδραστηρίων, χρονοβόρα, και απαιτεί μεγάλη εμπειρία στο χειρισμό των δύο πυκνών οξέων και του έντονα οξειδωτικού διαλύματος.

Αντί αυτής έχει προταθεί μία εναλλακτική: η απώλεια στην πύρωση (loss on ignition, LOI). Η LOI βασίζεται στην αρχή της μεταβολής της μάζας μιας ποσότητας εδάφους πριν και μετά την πύρωσή του σε υψηλή θερμοκρασία της τάξης των 500 °C για μερικές ώρες (η θερμοκρασία ποικίλει από 300 έως 700 °C και ο χρόνος πύρωσης από 2 έως 16 ώρες) αφού καταγραφεί η υγρασία του στους 105 °C. Κατά τη πύρωση, ο οργανικός C οξειδώνεται παρουσία του ατμοσφαιρικού O₂ σχετικά γρήγορα λόγω της ξηρής καύσης, ως εξής:



Αν και η μέθοδος είναι εύκολη στον χειρισμό (απαιτεί μόνο τρεις ζυγίσεις εδαφικού δείγματος μέσα σε πορσελάνινες κάψες), έχει σημαντικά μειονεκτήματα: Σε μη οργανικά υλικά τείνει να υπερεκτιμήσει το ποσοστό της οργανικής ουσίας (Antoniadis, 1999).

Σκοπός της εργασίας ήταν (α) η σύγκριση της μέτρησης της οργανικής ουσίας του εδάφους μεταξύ των δύο μεθόδων, αυτής της μεθόδου LOI με την υγρή οξείδωση, και (β) η τροποποίηση της LOI σε ανόργανα καλλιεργούμενα εδάφη έτσι ώστε να μην υπερεκτιμά τα ποσοστά της οργανικής ουσίας σε σχέση με την υγρή οξείδωση.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Σε 110 δείγματα εδάφους που ήταν αποθηκευμένα στην παρακαταθήκη του Εργαστηρίου Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας έγινε μια σειρά αναλύσεων για τον χαρακτηρισμό τους, ως εξής: pH (1:2,5 H₂O), ηλεκτρική αγωγιμότητα (1:5 H₂O), CaCO₃ (ασβεστόμετρο), κοκκομετρική σύσταση (πυκνόμετρο Βουγιούκου) και οργανικός άνθρακας (υγρή οξείδωση). Στα ίδια εδάφη μετρήθηκε η οργανική ουσία με τη μέθοδο της απώλειας στην πύρωση, κατά τους Rowell (1994) ως εξής: 10 g αεροξηρανθέντος δείγματος εδάφους (τιμή Α) τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένη πορσελάνινη κάψα και τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο στους 105 °C για 16 ώρες για την απώλεια της υγρασίας. Την επόμενη ημέρα τα δείγματα ζυγίστηκαν (τιμή Β, αφαιρεθέντος του απόβαρου) και τοποθετήθηκαν για 16 ώρες στους 500 °C, και την επόμενη ημέρα ζυγίστηκαν (τιμή Γ, αφαιρεθέντος του απόβαρου). Το ποσοστό της οργανικής ουσίας (ΟΟ, %) υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$ΟΟ (\%) = 100 \times [(B-\Gamma)/(B-A)]$$

Κατόπιν, έγινε συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων αυτών και η σημαντικότητα της συμμεταβολής εκτιμήθηκε στο επίπεδο του 95% ($p < 0.05$) με τη χρήση του στατιστικού πακέτου Statgraphics 2.1.

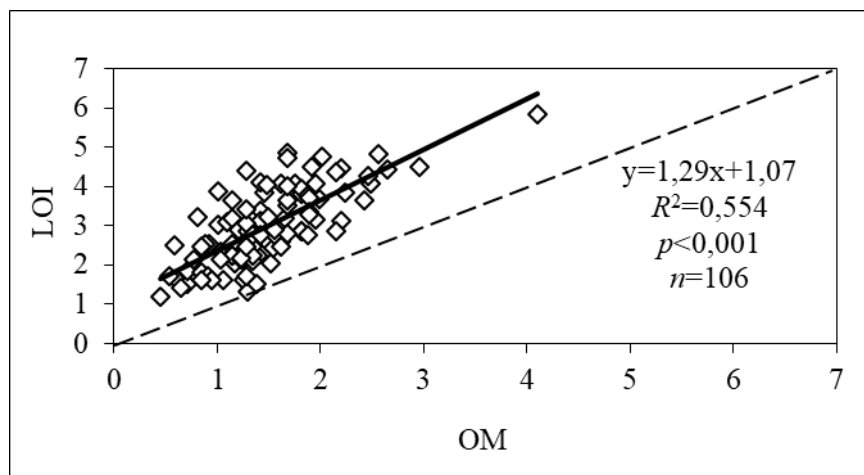
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

Τα εδάφη που χρησιμοποιήθηκαν διέφεραν σημαντικά όσο αφορά την αντίδρασή τους (pH από 4,70 έως 9,65). Αντίστοιχα ποίκιλε και η περιεκτικότητα σε CaCO₃, καθώς όξινα εδάφη δεν το εμπεριέχουν (Πίνακας 1). Ομοίως, τα εδάφη είχαν ποσοστά αργίλου από 8,4 έως 55,2%, κάτι που δείχνει ότι και η κοκκομετρική τους σύσταση διέφερε σημαντικά. Όσον αφορά την οργανική ουσία που προσδιορίζεται με υγρή οξείδωση (στο εξής θα αναφέρεται ως OM=organic matter=οργανική ουσία), αυτή επιβεβαίωσε το γεγονός ότι τα Ελληνικά καλλιεργούμενα εδάφη έχουν χαμηλές περιεκτικότητες σε οργανική ουσία (μέση τιμή = 1,46%). Επίσης τα δεδομένα του Πίνακα 1 επιβεβαιώνουν το γεγονός ότι η εκτίμηση της οργανικής ουσίας κατά τη μέθοδο της απώλειας στην πύρωση (στο εξής θα αναφέρεται ως LOI=loss on ignition=απώλεια στην πύρωση) είναι σταθερά υψηλότερη αυτής της OM: η ελάχιστη τιμή της LOI ήταν 1,20%, ενώ της OM ήταν υποδιπλάσια (0,45%), η μέση τιμή της LOI (2,95%) σχεδόν διπλάσια της OM (1,46%), ενώ η μέγιστη τιμή της LOI ήταν 5,84% (της OM=4,10%).

Πίνακας 1. Αποτελέσματα αναλύσεων χαρακτηρισμού των 100 δειγμάτων εδάφους.

	pH	CaCO ₃	EC	Άμμος	Άργιλος	OM	LOI
		%	μS/cm	%	%	%	%
Ελάχιστη τιμή	4,70	0,00	88,4	20,2	8,4	0,45	1,20
10th perc	6,33	0,29	128,3	31,5	14,4	0,84	1,71
50th-perc	7,85	0,54	284,4	49,9	29,0	1,36	2,85
Μέση τιμή	7,62	1,94	344,6	48,9	30,2	1,46	2,95
90-th perc	8,46	4,17	585,3	64,5	48,2	2,15	4,33
Μέγιστη τιμή	9,65	24,61	1414,0	74,8	55,2	4,10	5,84

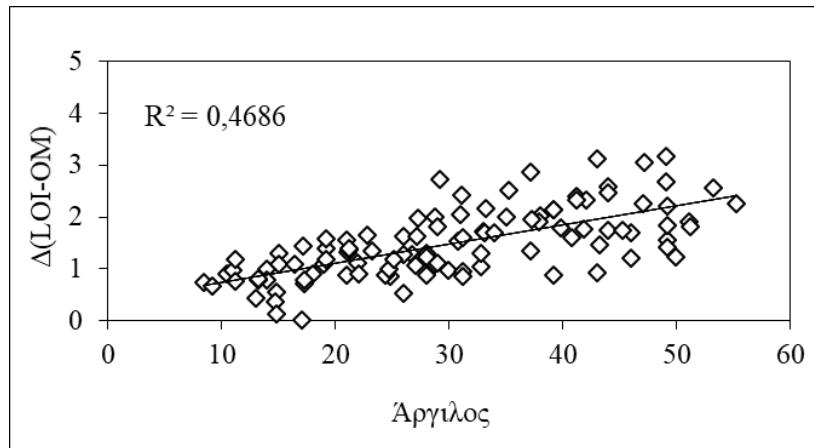
Αυτό είναι κάτι που επιβεβαιώνεται και από τη συσχέτιση μεταξύ LOI και OM (Σχήμα 1). Η συσχέτιση περιγράφεται από μία ευθεία, της οποίας η εξίσωση είναι της μορφής $y=ax+b$, με συντελεστή συσχέτισης R^2 , p την τιμή σημαντικότητας και n τον αριθμό παρατηρήσεων. Αν οι δύο συγκρινόμενες παράμετροι έχουν επιτυχή συμμεταβολή, θα πρέπει το R^2 να προσεγγίζει το 1 και η τιμή p να δείχνει επίπεδο σημαντικότητας ($p<0,05$).



Σχήμα 1. Συσχέτιση της απώλειας στην πύρωση (LOI) με την οργανική ουσία (OM) του εδάφους όπως αυτή μετρείται με την μέθοδο της υγρής οξείδωσης. Διακεκομμένη είναι η γραμμή που ορίζει τη θέση που θα είχε η καμπύλη συσχέτισης αν ήταν $y=x$.

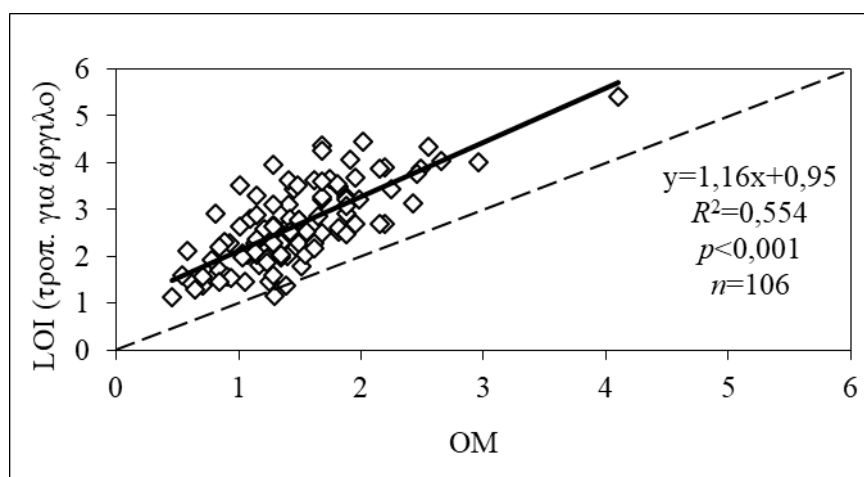
Όμως για να υπάρχει ταύτιση, τότε θα πρέπει ο συντελεστής της ευθείας a να είναι 1 και το $b=0$, περίπτωση κατά την οποία $y=x$, και άρα οι δύο παράμετροι σε πλήρη ταύτιση, όχι με απλή συμμεταβολή. Στο Σχήμα 1 φαίνεται ότι το $a=1,29$, και άρα ότι η LOI υπερεκτιμά την OM κατά 29%. Η συσχέτιση είναι στατιστικά σημαντική στο επίπεδο του $p<0,001$, με $R^2=0,554$. Τα ευρήματα

αυτά βρίσκονται σε συμφωνία και με άλλες εργασίες (π.χ., Wang et al., 2011). Η LOI τείνει να υπερεκτιμά την OM του εδάφους ιδίως σε εδάφη με σημαντικά ποσοστά αργίλου: πράγματι, σύμφωνα με τους Konen et al. (2002) όταν υπάρχει μεγάλη ποσότητα αργίλου στο έδαφος η WLOI υπερεκτιμά την οργανική ουσία. Επίσης, ένας δεύτερος παράγοντας σφάλματος είναι το CaCO_3 του εδάφους: οι Wright et al. (2008) ανέφεραν ότι η LOI σε εδάφη με μικρά ποσοστά οργανικής ουσίας δεν προσμετρά την οργανική ουσία μόνο, αλλά την οργανική σε συνδυασμό με το CaCO_3 .



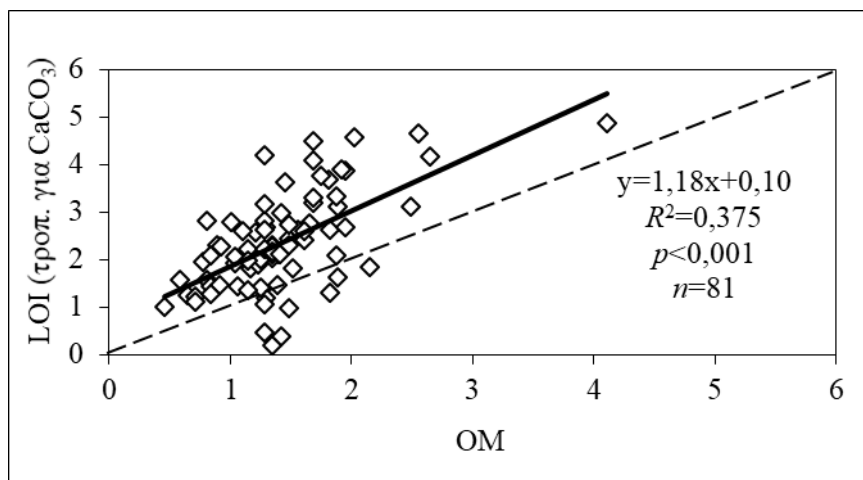
Σχήμα 2. Συσχέτιση των ποσοστών της αργίλου με τη διαφορά μεταξύ απώλειας στην πύρωση (LOI) και οργανικής ουσίας κατά την υγρή οξείδωση (OM).

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια να διορθωθεί το σφάλμα όσο αφορά την άργιλο. Για να γίνει αυτό, πρώτο βήμα ήταν να φανεί αν πράγματι η διαφορά μεταξύ LOI και OM αυξάνεται αυξανόμενης της αργίλου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2, αυτό ισχύει, καθώς υπάρχει σημαντική συμμεταβολή της διαφοράς LOI και OM (άξονας- y) με τα ποσοστά της αργίλου (άξονας- x). Αυτά είναι ευρήματα που συμφωνούν με εκείνα των Salehi et al. (2011). Επίσης έχει βρεθεί ότι η σχέση μεταξύ της αργίλου του εδάφους και του C είναι ακόμα μικρότερη σε εδάφη τα οποία έχουν μικρή ποσότητα αργίλου (Konare et al., 2010).



Σχήμα 3. Συσχέτιση της οργανικής ουσίας κατά την υγρή οξείδωση (OM) με την απώλεια στην πύρωση (LOI) κατόπιν διόρθωσης αυτής βάσει του ενδοστοιβαδικού νερού από την άργιλο.

Βέβαια και η ορυκτολογική σύσταση της αργίλου παίζει σημαντικό ρόλο σε αυτήν την σχέση, με εκτατά ορυκτά, όπως αυτά των σμεκτιτών, να είναι πιο επιρρεπή στην υπερεκτίμηση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μόρια νερού που βρίσκονται εγκλωβισμένα σε ενδοστοιβαδικές θέσεις της αργίλου, δεν εξατμίζονται στους 105 °C, θερμοκρασία στην οποία θεωρούμε ότι χάνεται η υγρασία του εδάφους. Η απώλεια του ενδοστοιβαδικού νερού συμβαίνει σε θερμοκρασίες 100-200 °C. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στους σμεκτίτες, όπου οι δυνάμεις συγκράτησης των πλακιδίων, λόγω σχετικά χαμηλού βαθμού ισόμορφης αντικατάστασης, είναι μικρές, και άρα η διείδυση μορίων νερού ενδοστοιβαδικά πιο ευχερής.



Σχήμα 4. Συσχέτιση της οργανικής ουσίας κατά την υγρή οξείδωση (OM) με την απώλεια στην πύρωση (LOI) κατόπιν διόρθωσης αυτής βάσει της απώλειας του CaCO_3 προς CaO .

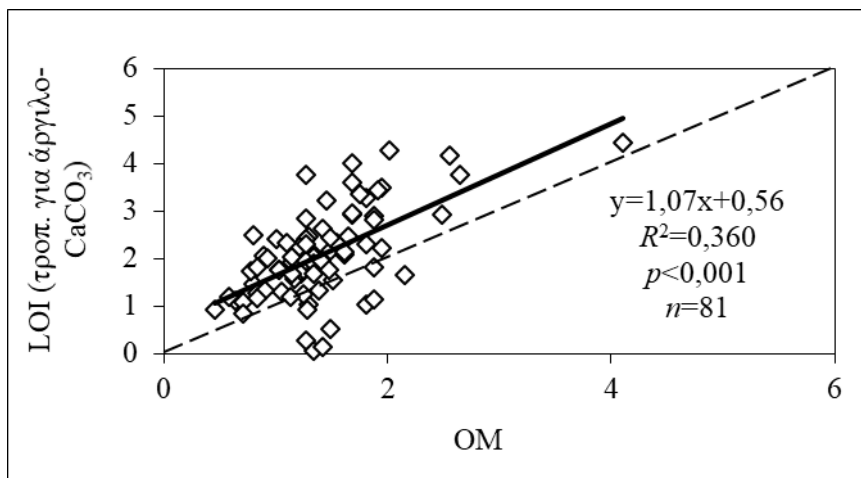
Έτσι κάναμε μια προσέγγιση και θεωρήσαμε ότι υπάρχει πλεονάζον νερό που δεν εξατμίζεται στους 105 °C σε ποσοστό που αυξάνεται κατά 1% για κάθε ποσοστό αύξησης των ποσοστών της αργίλου. Κάνοντας αυτήν την διόρθωση, οι τιμές LOI μειώνονται αναλογικά με την περιεκτικότητα σε άργιλο, και η νέα συσχέτιση μεταξύ OM και διορθωμένης LOI φαίνεται στο Σχήμα 3.

Στο Σχήμα 4 φαίνεται η βελτίωση του συντελεστή a της εξίσωσης της ευθείας, η οποία μειώθηκε από 1,29 σε 1,16, κάτι που δείχνει ότι τώρα η υπερεκτίμηση της LOI σε σχέση με την OM ήταν της τάξης του 16%. Αυτό μάλιστα έγινε χωρίς μείωση του R^2 , το οποίο παραμένει ίσο με 0,554, όπως και στην συσχέτιση του Σχήματος 2.

Η δεύτερη παράμετρος η οποία επηρεάζει τη απώλεια στην πύρωση είναι το CaCO_3 . Η διόρθωση είναι απαραίτητη λόγω του γεγονότος ότι κατά την ξηρή καύση του δείγματος, το CaCO_3 χάνει την ανθρακική του ρίζα προς σχηματισμό αερίου CO_2 και μετατρέπεται σε οξείδιο του ασβεστίου, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η διόρθωση αυτή έχει νόημα σε αλκαλικά εδάφη μόνο, οπότε από την τροποποίηση εξαιρέθηκαν τα όξινα εδάφη, κι έτσι ο αριθμός n μειώθηκε στις 81 παρατηρήσεις. Επίσης αυτή η διόρθωση έγινε στα εδάφη που περιείχαν ποσοστά CaCO_3 έως 5%, καθώς παρατηρήσαμε ότι τα λίγα εδάφη της μελέτης με ποσοστά μεγαλύτερα απομακρύνονταν πολύ από τη συμμεταβολή. Στο Σχήμα 4 φαίνεται το αποτέλεσμα αυτής της τροποποίησης: ο συντελεστής a της ευθείας έμεινε περίπου ίδιος όπως στην περίπτωση διόρθωσης για την άργιλο (1,18), αλλά το R^2 μειώθηκε σε 0,375, πιθανό λόγω της μείωσης του n . Πρέπει όμως να τονιστεί ότι η συσχέτιση εξακολουθεί να είναι σημαντική ($p < 0,001$). Τα ευρήματα αυτά συμφωνούν με τους Zhang et al. (2015), οι οποίοι βρήκαν ότι το CaCO_3 μετατρέπεται σε CaO αυξανόμενης της θερμοκρασίας της πύρωσης.



Σχήμα 5: Συσχέτιση της απώλειας στην πύρωση (LOI) με τον οργανικό άνθρακα (OC) του εδάφους σε σχέση με την προσαρμογή των δύο παραμέτρων του ανθρακικού ασβεστίου και της άργιλου.

Πίνακας 2. Συγκεντρωτικές τιμές από τις εξισώσεις των ευθειών συσχέτισης μεταξύ μετρηθέντων και τροποποιημένων παραμέτρων: a (κλίση ευθείας συσχέτισης), b (τιμή του άξονα- y από όπου διέρχεται η ευθεία συσχέτισης), R^2 (συντελεστής συσχέτισης), p (τιμή σημαντικότητας), και n (πλήθος παρατηρήσεων). LOI=Loss on ignition, OM=οργανική ουσία όπως μετρήθηκε με την υγρή οξείδωση.

Συσχετίσεις	a	b	R^2	Τιμή p	n
LOI με OM	1,29	1,07	0,554	<0,001	106
LOI με άργιλο	1,31	0,20	0,650	<0,001	106
LOI με OM (τροποποιημένη για CaCO_3)	1,18	0,10	0,375	<0,001	81
LOI με OM (τροποποιημένη για άργιλο)	1,16	0,95	0,554	<0,001	106
LOI με OM (τροποποιημένη για CaCO_3 και άργιλο)	1,07	0,56	0,360	<0,001	81

Το τελευταίο βήμα τροποποιήσεων ήταν να δοκιμασθεί η διόρθωση και των δύο προηγούμενων παραμέτρων. Κάνοντας την συσχέτιση στα 81 μη όξινα δείγματα, παρατηρούμε ότι η τιμή του a μειώθηκε περαιτέρω στην τιμή του 1,07, και άρα κρίνεται επιτυχής η διόρθωση βάσει CaCO_3 και αργίλου. Επίσης ο συντελεστής b προσέγγισε την επιθυμητή τιμή του μηδέν ($b=0,56$). Αν και η συσχέτιση μεταξύ LOI και OM ήταν ισχυρώς σημαντική, ο συντελεστής R^2 μειώθηκε στην χαμηλότερη τιμή σε σχέση με όλες τις προηγηθείσες τροποποιήσεις. Οι τιμές συσχέτισης συγκεντρωτικά για όλες τις τροποποιήσεις φαίνονται στον Πίνακα 2.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπεραίνουμε ότι η εκτίμηση της οργανικής ουσίας με την απώλεια στην πύρωση, ακόμα και μετά τους κύκλους διόρθωσης ως προς το CaCO_3 και την άργιλο, έχει σχετικά χαμηλή (αν και στατιστικά σημαντική) συσχέτιση με την οργανική ουσία που εκτιμάται με την κλασική εργαστηριακή μέθοδο της υγρής οξείδωσης. Για αυτό δεν ενδείκνυται για χρήση σε ανόργανα εδάφη όταν απαιτείται ακρίβεια. Ωστόσο είναι ασφαλής μέθοδος σε δύο περιπτώσεις: (α) Σε πολύ αμμώδη και όξινα εδάφη, όπως επίσης και σε οργανικά υλικά, και (β) Σε όλα ανεξαιρέτως τα εδάφη, όταν είναι επιθυμητή μία κατ' εκτίμηση μέτρηση χωρίς απαιτήσεις υψηλής ακρίβειας.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Antoniadis, V. 1999. Heavy Metal Availability and Mobility in Sewage Sludge-Treated Soils. PhD Thesis, The University of Reading, UK.
- Frouz, J. 2018. Effects of soil macro- and mesofauna on litter decomposition and soil organic matter stabilization. *Geoderma* 332, 161-172.
- Konare, H., Yost, R.S., Doumbia, M., McCarty, G.W., Jarju, A., Kablan, R. 2010. Loss on ignition: Measuring soil organic carbon in soils of the Sahel, West Africa. *African Journal of Agricultural Research* 5, 3088-3095.
- Konen, M.E., Jacobs, P.M., Burras, C.L., Talaga, B.J., Mason, J.A. 2002. Equations for predicting soil organic carbon using loss-on-ignition for north central US soils. *Soil Science Society of America Journal* 66, 1878-1881.
- Rowell, D.L. 1994. *Soil Science: Methods and Applications*. Longman Scientific and Technical, Harlow.
- Salehi, M.H., Beni, O.H., Harchegani, H.B., Borujeni, I.E., Motaghian, H.R. 2011. Refining soil organic matter determination by loss-on-ignition. *Pedosphere* 21, 473-482.
- Wang, Q., Li, Y., Wang, Y. 2011. Optimizing the weight loss-on-ignition methodology to quantify organic and carbonate carbon of sediments from diverse sources. *Environmental Monitoring and Assessment* 174, 241-257.
- Wright, A.L., Wang, Y., Reddy, K.R. 2008. Loss-on-ignition method to assess soil organic carbon in calcareous Everglades Wetlands. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 39, 3074-308
- Zhang, M., Li, Y., Stoffella, P.J. 2005. Comparison of analytical methods for organic matter in composts and organic mulches. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 36, 2587-2599.

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΣΙΔΗΡΟ ΤΩΝ ΕΔΑΦΩΝ ΣΤΗΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΤΗΣ ΕΔΑΦΙΚΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΜΕ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Γ. Κάργας, Ι. Παπαϊωάννου

Γεωπονικό Παν/μιο Αθηνών, Τμήμα ΑΦΠ-ΓΜ, Ιερά Οδός 75, 11855, Αθήνα, e-mail: kargas@aua.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο υπολογισμός της εδαφικής υγρασίας (θ) από τις μεταβολές της διηλεκτρικής διαπερατότητας (ϵ) είναι σήμερα η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος. Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η διερεύνηση της επίδρασης της αυξημένης περιεκτικότητας σε σίδηρο δύο αμμοπηλωδών εδαφών στην πρόβλεψη της εδαφικής υγρασίας από τις προτεινόμενες βιομηχανικές εξισώσεις σε δύο διηλεκτρικές συσκευές. Οι συσκευές αυτές είναι ο αισθητήρας WET ο οποίος λειτουργεί στα 20 MHz και ο αισθητήρας ML2 ο οποίος λειτουργεί στα 100 MHz. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε ειδικές στήλες στο εργαστήριο κάτω από σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι και οι δύο συσκευές οδηγούν σε μεγάλη υπερεκτίμηση της υγρασίας θ εάν χρησιμοποιηθεί η βιομηχανική βαθμονόμηση των συσκευών. Μεγαλύτερη υπερεκτίμηση εμφανίζεται στον αισθητήρα WET ο οποίος λειτουργεί σε χαμηλότερη συχνότητα. Η υπερεκτίμηση αυτή έχει να κάνει με τις μεγάλες τιμές της ϵ που μετρούν οι δύο συσκευές στις αντίστοιχες τιμές θ . Από αποτελέσματα προκύπτει η ανάγκη της ειδικής βαθμονόμησης των συσκευών σε αυτή την ειδική κατηγορία εδαφών.

Λέξεις κλειδιά: εδαφική υγρασία, διηλεκτρική διαπερατότητα, διηλεκτρικές συσκευές

STUDY OF THE EFFECT OF IRON CONTENT OF SOILS IN THE PREDICTION OF SOIL WATER CONTENT WITH DIELECTRIC SENSORS

G. Kargas, I. Papaioanou

Agricultural University of Athens, Department NRM & Ag. Eng., Iera Odos 75, 11855, Athens, e-mail: kargas@aua.gr

ABSTRACT

The calculation of soil moisture (θ) from changes in dielectric permittivity (ϵ) is the most widely used method. The purpose of this paper is to investigate the effect of the increased iron content of two sandy Loam soils on the soil water content prediction of the proposed manufacturer equations in two dielectric devices. These devices are the 20 MHz WET sensor and the ML2 sensor operating at 100 MHz. For this purpose experiments were performed in columns in the laboratory under constant temperature conditions. The results showed that both devices lead to a large overestimation of soil moisture if the manufacturer calibration of the devices is used. Greater overestimation occurs on the WET sensor which operates at a lower frequency. This overestimation has to do with the large values of ϵ that the two devices measure in the respective values θ . Results show the need for the special calibration of the devices in this special category of soils.

Keywords: soil moisture, dielectric permittivity, dielectric sensors

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η γνώση της περιεκτικότητας σε υγρασία θ του εδάφους παίζει καθοριστικό ρόλο στην εκτίμηση του υδατικού ισοζυγίου της εδαφικής κατατομής, στη μελέτη της μεταφοράς των αλάτων και των διάφορων αγροχημικών σ' αυτό καθώς και στην διαχείριση του αρδευτικού νερού γενικότερα. Τις τελευταίες δεκαετίες έχει υπάρξει σημαντική πρόοδος στις τεχνολογίες μέτρησης της περιεκτικότητας σε νερό του εδάφους και γενικότερα των πορωδών μέσων. Το κλειδί αυτής της προόδου συνίσταται στην ικανότητα μέτρησης της διηλεκτρικής διαπερατότητας του εδάφους (ϵ) και στο γεγονός της ύπαρξης σχέσης ανάμεσα στην ϵ του εδάφους και της θ . Με τις συσκευές TDR (Time Domain Reflectometry) η μέτρηση της ϵ γίνεται διαμέσου του χρόνου μετάδοσης του ηλεκτρομαγνητικού κύματος κατά μήκος των ακίδων της συσκευής οι οποίες έχουν τοποθετηθεί στο έδαφος. Εφόσον η διηλεκτρική σταθερά του νερού είναι 80, του αέρα 1 και των στερεών συστατικών του εδάφους 2-5, γίνεται φανερό ότι η τιμή της ϵ του εδάφους καθορίζεται κυρίως από την θ . Σε πάρα πολλές εργασίες έχει αποδειχθεί ότι η ϵ μπορεί να συσχετισθεί με μεγάλη ακρίβεια με την θ στα ανόργανα πορώδη μέσα με τη χρήση της εξίσωσης του Topp (Topp et. al. 1980; Kargas and Kerkides, 2008).

$$\theta = -5.310^{-2} + 2.9210^{-2} \epsilon_s - 5.510^{-4} \epsilon_s^2 - 4.310^{-6} \epsilon_s^3 \quad (1)$$

Οι Topp and Reynolds (1998) έδωσαν μια γραμμική προσέγγιση της εξ.(1)

$$\theta = 0.115\epsilon^{0.5} - 0.176 \quad (2)$$

Στην εξ. (2) η κλίση της γραμμικής σχέσης σχετίζεται με την επίδραση της αργίλου και της εδαφικής αλατότητας ενώ ο σταθερός όρος με τις ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών συστατικών. Η αλατότητα και η άργιλος μπορεί να εισαγάγουν κάποια καμπυλότητα στην γραμμική σχέση.

Το υψηλό κόστος των TDR αλλά και οι δυσκολίες στην ανάλυση του κύματος έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη αισθητήρων οι οποίοι υπολογίζουν τη θ διαμέσου της ϵ , αλλά η μέτρηση της ϵ γίνεται με διαφορετικό τρόπο (Kargas et al., 2011; Kargas et al., 2014; Kargas and Soulis, 2018). Ο αισθητήρας WET, ο οποίος ανήκει στην κατηγορία FDR (Delta-T Device, 2007) υπολογίζει στον ίδιο εδαφικό όγκο την θ , την φαινόμενη ηλεκτρική αγωγιμότητα και την θερμοκρασία ενώ ο αισθητήρας ML2 υπολογίζει μόνο την θ αξιοποιώντας την αρχή του στάσιμου κύματος (Delta-T Device, 1999).

Οι αισθητήρες αυτοί έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλούς τύπους εδαφών και έχει αποδειχτεί ότι η σχέση θ - $\epsilon^{0.5}$ (θ η πραγματική υγρασία) είναι γραμμική αλλά οι συντελεστές της γραμμικής σχέσης μεταβάλλονται ανάλογα με τον τύπο του εδάφους. Μόνο στην περίπτωση των αμμωδών εδαφών οι συντελεστές είναι σχεδόν ίδιοι μεταξύ των συσκευών. Εδαφικές ιδιότητες όπως ο τύπος και η ποσότητα της αργίλου, η οργανική ουσία, η περιεκτικότητα σε σίδηρο είναι γνωστό ότι επηρεάζουν την ϵ και επομένως την εξίσωση βαθμονόμησης. Γενικά μπορούμε να αναφέρουμε ότι ο τύπος του εδάφους και ειδικά η αυξημένη ποσότητα της αργίλου και μάλιστα αν περιλαμβάνονται άργιλοι τύπου 2:1 επηρεάζουν σημαντικά την τιμή της ϵ όταν αυτή μετρείται με συσκευές χαμηλών συχνοτήτων.

Από τις παραπάνω εδαφικές ιδιότητες η περιεκτικότητα και οι μορφές του σιδήρου του εδάφους είναι αυτές οι οποίες δεν έχει μελετηθεί διεξοδικά η επίδρασή τους στην ϵ και συνεπώς στον υπολογισμό της θ . Οι Robinson et al., (1994) μελέτησαν την επίδραση στην ϵ των οξειδίων του

σιδήρου (μαγνητίτη, αιματίτη και γκαιτίτη) σε κατά βάρος περιεκτικότητα κάθε οξειδίου 5, 10 και 15% σε ένα τεχνητό πορώδες μέσο από άμμο σε διάφορα καθεστώτα υγρασίας. Αναφέρουν ότι η περιεκτικότητα σε μαγνητίτη συγκριτικά με τον αιματίτη και τον γκαιτίτη επηρεάζει σοβαρά την ε στην περίπτωση της TDR και των διηλεκτρικών συσκευών χωρητικότητας (capacitance). Πιο συγκεκριμένα η περιεκτικότητα σε γκαιτίτη 15% δεν επηρεάζει την πρόβλεψη της θ ενώ η περιεκτικότητα σε αιματίτη 15% προκαλεί μόνο αύξηση 6% στην πρόβλεψη της θ . Όμως στην περίπτωση του μαγνητίτη με περιεκτικότητα 15% προκαλείται αύξηση της θ μέχρι 60%. Η επίδραση αυτή είναι εντονότερη με την αύξηση της θ . Για τις συσκευές μικρής συχνότητας λειτουργίας όπως είναι η WET (20 MHz) και η ML2(100 MHz) δεν υπάρχει ακόμα και στην διεθνή βιβλιογραφία διερεύνηση της επίδρασης της αυξημένης περιεκτικότητας σε σίδηρο των εδαφών στην πρόβλεψη της θ .

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η διερεύνηση σε δύο αμμοπηλώδη εδάφη της επίδρασης της αυξημένης περιεκτικότητας σε σίδηρο στην πρόβλεψη της εδαφικής υγρασίας από τις προτεινόμενες βιομηχανικές εξισώσεις για τα ανόργανα εδάφη σε δύο διηλεκτρικές συσκευές. Επίσης εξετάζεται αν η σχέση $\theta-\varepsilon^{0.5}$ είναι γραμμική και ποια είναι η επίδραση στους συντελεστές της.

2. ΥΛΙΚΑ-ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Οι αισθητήρες WET και ML2

Οι αισθητήρες χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με το μετρητή HH2 διαμέσου του οποίου αποκτώνται οι τιμές των παραμέτρων όπως η ε και η θ .

Ο υπολογισμός της θ γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση (Delta-T Device, 2005)

$$\theta = (\varepsilon^{0.5} - \alpha_0) / \alpha_1 \quad (3)$$

όπου ε είναι η διηλεκτρική διαπερατότητα του μέσου στο οποίο έχουν τοποθετηθεί τα ραβδία των αισθητήρων και α_0, α_1 είναι σταθερές που εξαρτώνται από το είδος του πορώδους μέσου. Η γραμμικότητα της σχέσης $\theta-\varepsilon^{0.5}$ έχει τεκμηριωθεί για τις περιπτώσεις όπου η θ είναι γενικά ομοιογενής στον όγκο που αναφέρεται η μέτρηση.

Οι τιμές των παραμέτρων για ανόργανα πορώδη μέσα όπως προτείνονται από τον

κατασκευαστή για τον WET είναι 1.8 και 10.1 ενώ για τον ML2 είναι 1.6 και 8.4.

2.2 Πορώδη μέσα

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν δύο διαταραγμένα εδαφικά δείγματα. Η μηχανική σύσταση καθώς και άλλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των εδαφών παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Μηχανική ανάλυση, ΡΗ, οργανική ουσία, περιεκτικότητα σε CaCO_3 (%) και ΙΑΚ των εδαφικών δειγμάτων.

Τύπος Εδάφους	Άμμος	Ίλύς	Άργιλος	CaCO_3 %	ΙΑΚ meq/100gr
1 Αμμοπηλώδες	62.0	16.0	22.0	1.47	19.94
2 Αμμοπηλώδες	66.0	24.0	10.0	2.1	10.91

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα δεδομένα % για τις διάφορες μορφές του σιδήρου

Πίνακας 2. Η περιεκτικότητα των εδαφών σε διάφορες μορφές του σιδήρου

Από	%Fe ₂ O ₃				τα
	Ελεύθερα	Άμορφα	Δεσμευμένος	Ολικός	
1	5.970	6.731	0.443	30.120	
2	9.724	1.338	0.024	33.068	

δεδομένα του Πίνακα 2 φαίνεται ότι τα δύο εδαφικά δείγματα έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε ολικό σίδηρο.

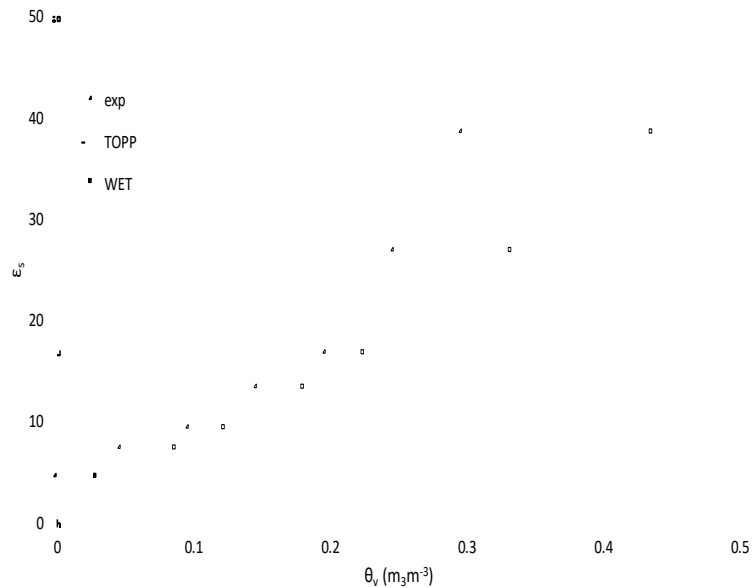
2.3. Μέτρηση της περιεχόμενης υγρασίας και της διηλεκτρικής διαπερατότητας

Αρχικά γίνεται αεροζήρανση των εδαφικών δειγμάτων και στην συνέχεια μία ποσότητα από το κάθε έδαφος τοποθετείται σε δοχείο προκαθορισμένου όγκου 550 ml για να υπολογιστεί η φαινόμενη πυκνότητα των στερεών, ρ_p (gcm^{-3}).

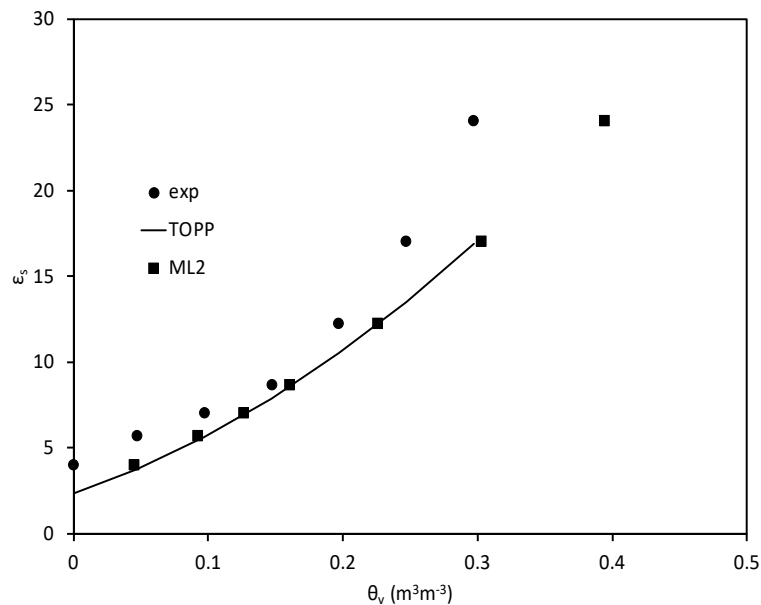
Στη συνέχεια τα εδαφικά διαβρέχονται με απεσταγμένο νερό και με σταθερά βήματα $\Delta\theta = 0.05 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$, ώστε να αποκτήσουν προκαθορισμένη υγρασία μέχρι σχεδόν τον κορεσμό. Σε κάθε τιμή της θ_n (πραγματική υγρασία) αφού ανακατευτούν καλά ώστε να επιτευχθεί ομοιογενής θ_n , τα δείγματα τοποθετούνται σε πλαστικά κυλινδρικά δοχεία. Για κάθε βήμα $\Delta\theta = 0.05 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ λαμβάνονταν μετρήσεις με τους αισθητήρες. Οι αισθητήρες τοποθετούνται κάθετα στο μέσο της επιφάνειας κάθε δοχείου που περιέχει το έδαφος και λαμβάνονται οι μετρήσεις με τη χρήση της συσκευής ανάγνωσης δεδομένων HH2. Για κάθε επίπεδο προκαθορισμένης υγρασίας θ_n μετρούνται οι τιμές της ϵ και της προβλεπόμενης περιεχόμενης υγρασίας θ (Kargas et al., 2014).

3. Αποτελέσματα

Στα σχήματα 1 και 2 παρουσιάζονται οι σχέσεις $\theta_v - \varepsilon^{0.5}$ (exp), $\theta - \varepsilon^{0.5}$ (βιομηχανική βαθμονόμηση) (εξίσωση 3) για τον WET και τον ML2 καθώς και η αντίστοιχη εξίσωση του TOPP (εξίσωση 2) για το έδαφος 1. Η εξίσωση του TOPP χρησιμοποιείται σαν εξίσωση αναφοράς αφού έχει αποκτηθεί από μετρήσεις με την συσκευή TDR.



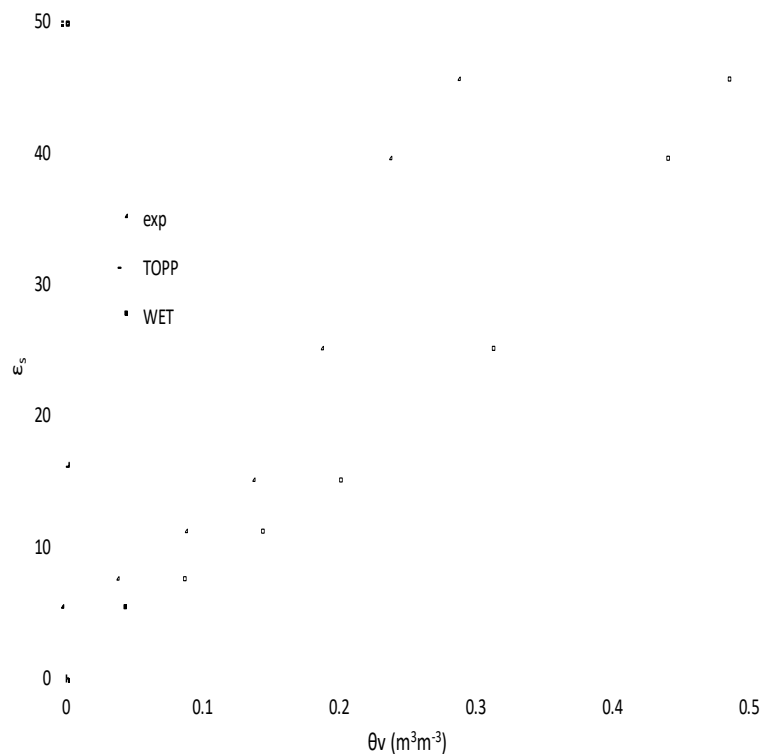
Σχήμα 1. Οι σχέσεις $\theta_v - \varepsilon^{0.5}$ (exp), $\theta - \varepsilon^{0.5}$ με τα δεδομένα WET και η εξίσωση του TOPP για το έδαφος 1



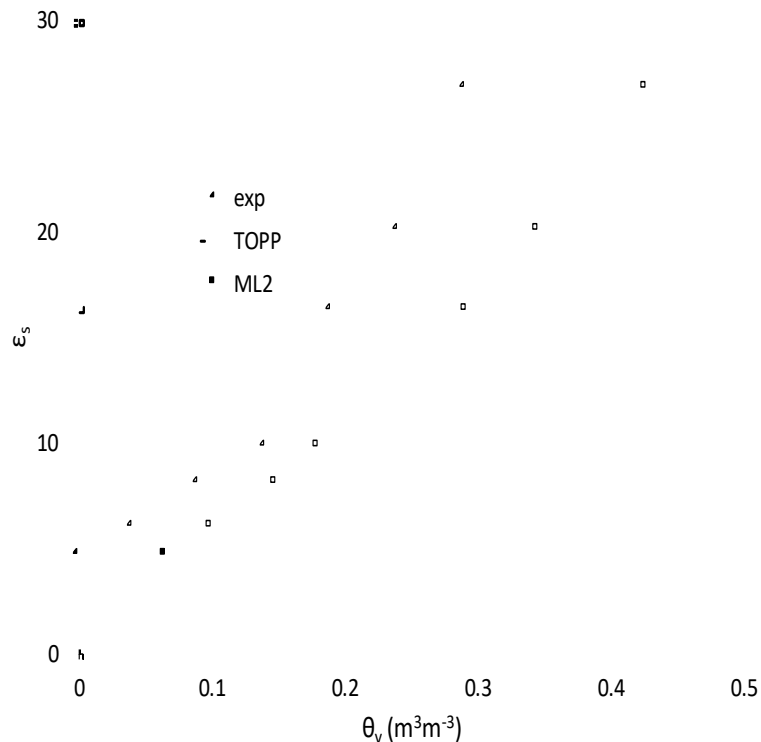
Σχήμα 2. Οι σχέσεις $\theta_v - \varepsilon^{0.5}$ (exp), $\theta - \varepsilon^{0.5}$ με τα δεδομένα ML2 και η εξίσωση του TOPP για το έδαφος 1

Από το Σχήμα 1 προκύπτει ότι ο αισθητήρας WET για κάθε θ_v μετρά τιμές της ε (exp) πολύ μεγαλύτερες από αυτές που προβλέπει η εξίσωση του TOPP για την ίδια θ_v . Πιο συγκεκριμένα στην μέγιστη $\theta_v=0.297 \text{ m}^3\text{m}^{-3}$ ο WET δίνει τιμή ε 38.4 ενώ η εξίσωση του TOPP 16.9. Αποτέλεσμα αυτού είναι η βιομηχανική βαθμονόμηση να υπερεκτιμά τις τιμές της θ (WET) και να προβλέπει μέγιστη $\theta=0.435 \text{ m}^3\text{m}^{-3}$.

Από το Σχήμα 2 φαίνεται ότι ανάλογα φαινόμενα αλλά μικρότερης έκτασης παρατηρούνται και για το αισθητήρα ML2. Η τιμή ε για την μέγιστη θ_v που δίνει ο ML2 είναι 24 δηλαδή 14.4 μονάδες μικρότερη συγκριτικά από αυτή της WET. Επίσης η βιομηχανική βαθμονόμηση επιφέρει υπερεκτίμηση των τιμών της θ αλλά η υπερεκτίμηση εμφανίζεται για τιμές $\theta_v > 0.2 \text{ m}^3\text{m}^{-3}$. Η διαφορά στην συμπεριφορά των δύο αισθητήρων μπορεί να αποδοθεί στην διαφορά στην συχνότητα λειτουργίας. Έτσι ο ML2 που λειτουργεί σε μεγαλύτερη συχνότητα δίνει μικρότερες τιμές ε όπως είναι αναμενόμενο για την ίδια θ (Kargas and Kerkides, 2009).



Σχήμα 3. Οι σχέσεις $\theta_v-\varepsilon^{0.5}$ (exp), $\theta-\varepsilon^{0.5}$ με τα δεδομένα WET και η εξίσωση του TOPP για το έδαφος 2



Σχήμα 4. Οι σχέσεις $\theta_v - \varepsilon^{0.5}(\text{exp})$, $\theta_v - \varepsilon^{0.5}$ με τα δεδομένα ML2 και η εξίσωση του TOPP για το έδαφος 2.

Στα Σχήματα 3 και 4 δίνονται οι αντίστοιχες σχέσεις για το έδαφος 2. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι τα φαινόμενα τα οποία αναφέρθηκαν παραπάνω για το έδαφος 1 εμφανίζονται και για το έδαφος 2 με πιο έντονο τρόπο. Πιο συγκεκριμένα στην μέγιστη $\theta_v = 0.29 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ η τιμή της ε που δίνει ο WET είναι 45.3 και ο ML2 26.8. Οι τιμές αυτές της ε δίνουν με βάση την βιομηχανική βαθμονόμηση τιμές $0.488 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ για τον WET και $0.392 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ για τον ML2. Δηλαδή η βιομηχανική βαθμονόμηση για την περίπτωση του WET προβλέπει περίπου 60% αυξημένη υγρασία θ στον κορεσμό ενώ για τον ML2 περίπου 25%.

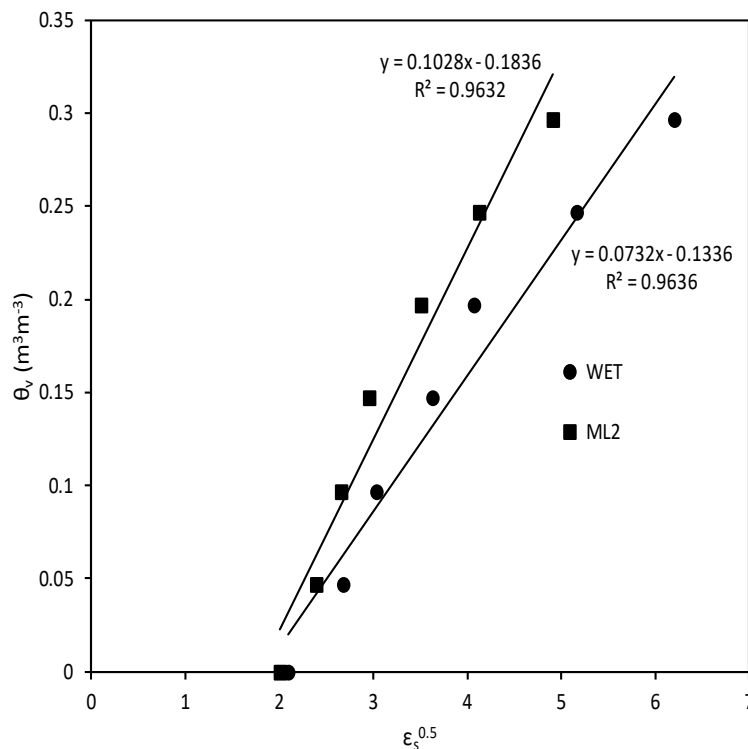
Από τα Σχήματα 2 και 4 φαίνεται ότι η βιομηχανική βαθμονόμηση του ML2 δίνει τιμές πολύ κοντινές με αυτές της εξίσωσης του TOPP και στα δύο πορώδη μέσα. Ανάλογο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και για άλλα πορώδη μέσα τα οποία έχουν αμελητέα περιεκτικότητα σε σίδηρο (Kargas et al., 2014).

Διαφορές στην τιμή της ε παρατηρούνται όχι μόνο στις μεγάλες τιμές της θ_v αλλά και όταν $\theta_v = 0$. Συγκεκριμένα για το έδαφος 1 όταν $\theta_v = 0$ τότε η τιμή της ε είναι 4.4 και 4.02 για τον WET και τον ML2 αντίστοιχα. Για το έδαφος 2 οι τιμές είναι 5.1 και 4.65 ενώ η εξίσωση του TOPP προβλέπει για $\theta_v = 0$ τιμή της $\varepsilon = 2.34$.

Εάν ληφθεί υπόψη ότι σε άλλα αμμοπηλώδη εδάφη με πολύ μικρή περιεκτικότητα σε σίδηρο το μέγεθος της διαφοράς μεταξύ της εξίσωσης του TOPP και της σχέσης $\theta_v - \varepsilon^{0.5}(\text{exp})$ είναι πολύ μικρότερο, τότε η μεγάλη διαφορά που παρατηρείται στα συγκεκριμένα εδάφη μεταξύ των δύο

εξισώσεων μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή περιεκτικότητα τους σε σίδηρο. Ο τρόπος όμως που επηρεάζει την ε η υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο την μέτρηση των συγκεκριμένων αισθητήρων χρειάζεται επιπλέον διερεύνηση.

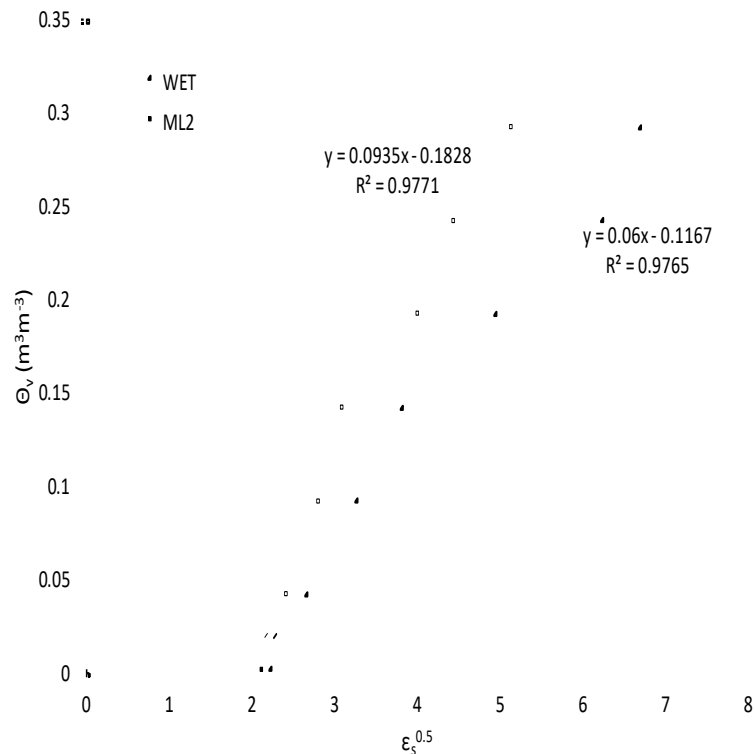
Οι μεγάλες τιμές της ε που παρατηρήθηκαν στα δύο εδάφη και οι πολύ υψηλές τιμές της θ που υπολογίζονται από την βιομηχανική βαθμονόμηση των συσκευών αναδεικνύουν το θέμα της δυνατότητας βαθμονόμησης των συσκευών σε αυτές τις περιπτώσεις εδαφών. Για την διερεύνηση της βαθμονόμησης εξετάστηκε εάν η σχέση $\theta_v - \varepsilon^{0.5}$ είναι γραμμική. Στο Σχήμα 5 παρουσιάζεται η αντίστοιχη σχέση για τους δύο αισθητήρες για το έδαφος 1.



Σχήμα 5. Η σχέση $\theta_v - \varepsilon^{0.5}$ για τους δύο αισθητήρες στο έδαφος 1.

Από το Σχήμα 5 φαίνεται ότι η σχέση $\theta_v - \varepsilon^{0.5}$ για τους δύο αισθητήρες είναι ισχυρά γραμμική λόγω της υψηλής τιμής του R^2 . Όμως οι συντελεστές της γραμμικής σχέσης για την περίπτωση του WET είναι αρκετά μικρότεροι των συντελεστών της εξίσωσης TOPP ενώ για τον ML2 η διαφορά βρίσκεται κυρίως στην κλίση της γραμμικής σχέσης.

Ανάλογα είναι τα συμπεράσματα και για το έδαφος 2 όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.



Σχήμα 6. Η σχέση $\theta_v - \varepsilon_s^{0.5}$ για τους δύο αισθητήρες στο έδαφος 2.

Συνεπώς είναι δυνατόν με την βαθμονόμηση των συσκευών να ξεπεραστεί το πρόβλημα της υπερεκτίμησης της θ λόγω της υπερεκτίμησης των τιμών της ε .

4. Συμπεράσματα

Από την πειραματική εργασία σε δύο αμμοπηλώδη εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο φαίνεται ότι η υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο οδηγεί σε υψηλές τιμές της ε . Οι τιμές της ε σε κάθε έδαφος είναι μεγαλύτερες όταν η μέτρηση γίνεται με τον αισθητήρα WET. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην χαμηλότερη συχνότητα λειτουργίας του WET συγκριτικά με τον ML2. Οι μεγάλες τιμές της ε οδηγούν σε υπερεκτίμηση των τιμών της θ εάν χρησιμοποιηθεί η βιομηχανική βαθμονόμηση των συσκευών. Η υπερεκτίμηση των τιμών της θ στον WET είναι περίπου 60% για τιμές κοντά στον κορεσμό.

Ο τρόπος που επιδρά η υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο στην μέτρηση της ε δεν είναι καθαρός και χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση.

Το πρόβλημα της υπερεκτίμησης της θ μπορεί να ξεπεραστεί με την βαθμονόμηση των συσκευών στα συγκεκριμένα εδάφη αφού η σχέση $\theta_v - \varepsilon_s^{0.5}$ είναι γραμμική, οπότε πολύ εύκολα μπορούν να προσδιοριστούν οι συντελεστές της γραμμικής για το κάθε έδαφος. Οι συντελεστές αυτοί για τα συγκεκριμένα εδάφη είναι διαφορετικοί από αυτούς της εξίσωσης του TOPP αλλά και από αυτούς που προτείνει ο κατασκευαστής για τα ανόργανα εδάφη.

6. Βιβλιογραφία

- Delta-T Devices. 2007. "User manual for the WET sensor (type WET-2)." Cambridge, U.K.
- Delta-T Device Ltd, 1999. User Manual for the MML2 Sensor. www.delta-t.co.uk.
- Kargas, G., Kerkides, P., 2008. Water content determination in mineral and organic porous media by ML2 theta probe. *Irrig. Drain.* 57, 435–449.
- Kargas, G., Kerkides, P., 2009. Performance of the THETA PROBE ML2 in the presence of nonuniform soil water profiles. *Soil Tillage Res.* 103, 425–432.
- Kargas, G., Kerkides, P., Seyfried, M., Sgoumbopoulou, A., 2011. WET sensor performance in organic and inorganic media with heterogeneous moisture distribution. *Soil Sci. Am. J.* 75, 1244-1252.
- Kargas, G., Kerkides, P., and Seyfried, M. S. (2014). "Response of three soil water sensors to variable solution electrical conductivity in different soils." *Vadose Zone J.*, 13(9).
- Kargas G., and Soulis K., 2019. Performance evaluation of a recently developed soil water content, dielectric permittivity, and bulk electrical conductivity electromagnetic sensor. *Agricultural Water Management*, 213, 568-579.
- Robinson D.A., Bell J.P., Batchelor C.H. 1994. Influence of iron minerals on the determination of soil water content using dielectric techniques. *Journal of Hydrology* 1
- Topp, G.C., Davis, J.L., Annan, A.P., 1980. Electromagnetic determination of soil water content: measurements in coaxial transmission lines. *Water Resources Research* 16, 574–582.
- Topp, G.C., Reynolds, W.D., 1998. Time domain reflectometry: a seminal technique for measuring mass and energy in soil. *Soil Tillage Res.* 47, 125–132.

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΑΠΟ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΛΙΓΝΙΤΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

**Δ. Μητρογιαννης¹, Ε. Σταφύλη¹, Μ. Ψυχογιού¹, Δ. Αλεξόπουλος², Ν. Κούκουζας²,
Δ. Παλλές³, Ε. Καμίτσος³ & Ι. Μπαζιώτης¹**

¹Γεωπονικό Παν/μιο Αθηνών, Τμήμα ΑΦΠ-ΓΜ, Ιερά Οδός 75, 11855, Αθήνα, e-mail: mitrogdimi@gmail.com

²Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ)/Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ), Αιγιάλειας 52, 15125 Μαρούσι, Αθήνα

³Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Λ. Βασιλέως Κωνσταντίνου 48, 11635, Αθήνα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η προσρόφηση φωσφορικών ανιόντων ($\text{PO}_4\text{-P}$) από υδατικά διαλύματα σε συνθετικό ζεόλιθο (ZFA) που προέκυψε από την αλκαλική υδροθερμική επεξεργασία ιπτάμενης τέφρας ως παραπροϊόν της καύσης λιγνίτη. Μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του ZFA, του χρόνου επαφής, της αρχικής συγκέντρωσης του φωσφόρου (P) και της θερμοκρασίας στο διάλυμα. Οι φασματοσκοπικές αναλύσεις και η διαδοχική εκρόφηση τριών σταδίων επιβεβαίωσαν τη σύνδεση του P στην επιφάνεια του ZFA. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ανήλθε σε 33.5 mgP/g.

Λέξεις κλειδιά: ιπτάμενη τέφρα, συνθετικός ζεόλιθος, προσρόφηση, φωσφορικά

SYNTHETIC ZEOLITE FROM LIGNITE FLY ASH AND ADSORPTION OF PHOSPHATE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

D. Mitrogiannis¹, E. Stafyli¹, M. Psychoyou¹, D. Alexopoulos², N. Koukouzas², D. Palles³, E. Kamitsos³, & I. Baziotis¹

¹Agricultural University of Athens, Department of NRM & AE., Iera Odos 75, 11855, Athens, e-mail: mitrogdimi@gmail.com

²CERTH-CPERI, 52 Egialias str., 15125 Maroussi-Athens, Greece

³Theoretical and Physical Chemistry Institute, National Hellenic Research Foundation, 48 Vassileos Constantinou Avenue, Athens 11635, Greece

ABSTRACT

The present study investigated the adsorption of phosphate from aqueous solutions onto synthetic zeolite (ZFA) derived from alkaline hydrothermal treatment of lignite fly ash. The effect of ZFA concentration, contact time, initial phosphorus (P) concentration and temperature was studied. Spectroscopic analyses and sequential desorption of three steps confirmed the P binding onto ZFA surface. The maximum adsorption capacity was found to be 33.5 mg P/g.

Keywords: fly ash, synthetic zeolite, adsorption, phosphate

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο φώσφορος (P) αποτελεί βασικό δομικό στοιχείο των κυττάρων των οργανισμών. Ωστόσο, η παρουσία του σε υψηλές συγκεντρώσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα με τη μορφή φωσφορικών ανιόντων (PO_4^{3-}) μπορεί να προκαλέσει ευτροφισμό και υποβάθμιση της ποιότητας του νερού. Οι ανθρωπογενείς εισροές P στο περιβάλλον προέρχονται από την εκτεταμένη εφαρμογή λιπασμάτων, και την ανεξέλεγκτη απόρριψη ζωικών και αστικών αποβλήτων. Η απομάκρυνση και ανάκτηση του φωσφόρου από υγρά απόβλητα βρίσκεται όλο και περισσότερο στο επίκεντρο της νομοθεσίας διαφόρων κρατών παγκοσμίως και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.). Το 2004, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή συμπεριέλαβε τα φωσφορικά ορυκτά στις 20 κρίσιμες πρώτες ύλες για την Ε.Ε. (EC, 2014).

Για την ανάκτηση του P από υγρά απόβλητα έχει προταθεί η σχετικά απλή και χαμηλού κόστους διεργασία της ρόφησης σε πορώδη και ενεργά υλικά, τα οποία είναι πλούσια σε Ca, Al, Fe ή Mg (Loganathan et al., 2014). Μεταξύ αυτών των υλικών συμπεριλαμβάνονται συνθετικοί ζεόλιθοι και ιπτάμενη τέφρα (FA) καύσης λιγνίτη (Lu et al., 2009). Στην Ελλάδα παράγονται μεγάλες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας ως παραπροϊόν της καύσης του λιγνίτη στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της ΔΕΗ Α.Ε. (Koukoulas et al., 2010). Πρόκειται για ένα ετερογενές υλικό ανάλογα με το μέτωπο εξόρυξης και τις συνθήκες καύσης του λιγνίτη, με υψηλή περιεκτικότητα σε Al και Si, το οποίο έχει ποζολανικές ιδιότητες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές όπως η σύνθεση ζεολίθου (Itskos et al., 2010b). Ωστόσο, στην πραγματικότητα μόνο το 15% της παραγόμενης ποσότητας αξιοποιείται σε εμπορικές εφαρμογές (Itskos et al., 2010a).

Σε προηγούμενη ερευνητική εργασία, είχαμε παρουσιάσει τα αποτελέσματα της ρόφησης P από συνθετικό ζεόλιθο, ο οποίος είχε παραχθεί υδροθερμικά από FA του ΑΗΣ Καρδιάς (Ν.Κοζάνης) με διάλυμα 2 mol/L NaOH (Γεωργόπουλος et al., 2017). Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε η προσροφητική ικανότητα του συνθετικού ζεολίθου που παράχθηκε με διάλυμα KOH (ZFA-KOH) και ήρθε σε επαφή με υδατικό διάλυμα P για πολύ μεγαλύτερο χρόνο (έως 70 ημέρες) συγκριτικά με την προηγούμενη εργασία (1 ημέρα). Επιπλέον, διερευνήθηκε η χημική μορφή του προσροφημένου P μέσω διαδοχικής εκρόφησης με τρία διαφορετικά διαλύματα, ώστε να εκτιμηθεί ο φυτοδιαθέσιμος και μη P.

2. ΥΛΙΚΑ-ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Υδροθερμική επεξεργασία ιπτάμενης τέφρας

Για τη σύνθεση του ζεολίθου εφαρμόστηκε η μέθοδος της αλκαλικής υδροθερμικής επεξεργασίας με διάλυμα KOH (2 mol/L) χρησιμοποιώντας FA από τον ΑΗΣ της Καρδιάς του νομού Κοζάνης. Η συλλογή της FA και η σύνθεση του ζεολίθου πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του ΕΚΕΤΑ (Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης) στην Πτολεμαΐδα. Σε προηγούμενες εργασίες περιγράφεται η μέθοδος επεξεργασίας (Koukoulas et al., 2010; Γεωργόπουλος et al., 2017) και δίνεται ενδεικτική χημική σύσταση δειγμάτων FA από τον ΑΗΣ Καρδιάς (Itskos et al., 2010b; Tsitouridou & Georgiou, 1988)

2.2. Πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης P

Στα πειράματα προσρόφησης P, τα οποία πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Γεωργικής Υδραυλικής του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου επαφής,

της συγκέντρωσης του ZFA-KOH, της αρχικής συγκέντρωσης του P και της θερμοκρασίας του διαλύματος. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τρεις επαναλήψεις, αρχικό pH 7.00 ± 0.05 , όγκο διαλύματος 20 mL και χωρίς μηχανική ανάδευση των μειγμάτων, τα οποία αναδεύονταν χειρωνακτικά για λίγα δευτερόλεπτα 1-2 φορές ανά εβδομάδα. Τα μείγματα ρόφησης παρασκευάστηκαν σε πλαστικά δοχεία και τοποθετήθηκαν σε θαλάμους ελεγχόμενης θερμοκρασίας όπως περιγράφεται σε προηγούμενη μελέτη (Γεωργόπουλος et al., 2017).

Η κινητική της προσρόφησης μελετήθηκε σε διάλυμα 500 mg P/L (KH_2PO_4) για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του ZFA-KOH (2.5, 5 και 10 g/L), σε θερμοκρασία 25 °C και χρόνο επαφής 63-70 ημέρες. Δείγματα ελήφθησαν στις 1 και 2 ώρες (h), 1, 2, 3, 4 και 7 ημέρες (d), και στη συνέχεια ανά 7 ημέρες.

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του P (ισόθερμες ρόφησης) μελετήθηκε σε δύο θερμοκρασίες (25 και 35 °C) και σε συγκέντρωση ZFA-KOH 10 g/L (0.2 g/20 mL). Στους 25 °C χρησιμοποιήθηκαν έξι αρχικές συγκεντρώσεις (100, 200, 300, 400, 500 και 600 mg P/L), ενώ στους 35 °C πέντε (100-500 mg P/L) λόγω απώλειας των δειγμάτων των 600 mg/L κατά τη διήθησή τους. Η υπολειμματική συγκέντρωση του P στην υγρή φάση μετρήθηκε έπειτα από φυγοκέντρηση (4000 rpm για 5 min) και διήθηση των δειγμάτων με διηθητικό χαρτί.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση (R%) του P από το διάλυμα και η ροφητική ικανότητα (mg P/g) του ZFA-KOH στην κατάσταση ισορροπίας (q_e) και σε χρόνο t (q_t), υπολογίστηκαν από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$R\% = 100 \times (C_0 - C_e) / C_0 \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) V / m \quad (2)$$

$$q_t = (C_0 - C_t) V / m \quad (3)$$

όπου C_0 (mg/L) είναι η αρχική συγκέντρωση του P, ενώ C_e και C_t η συγκέντρωση του P στην κατάσταση ισορροπίας και σε χρόνο t, αντίστοιχα. Όπου V (L) και m (g) είναι όγκος του διαλύματος των φωσφορικών και η μάζα του ροφητή (ZFA-KOH) που χρησιμοποιήθηκαν.

Η διεργασία διαδοχικής εκρόφησης του προσροφημένου P από τον ZFA-KOH, όπως περιγράφεται αναλυτικά σε προηγούμενα άρθρα (Mitrogiannis et al., 2017; Mitrogiannis et al., 2018), πραγματοποιήθηκε χωρίς ανάδευση στους 25 °C, χρησιμοποιώντας τα εξής διαλύματα: 0.5 M NaHCO_3 (σε pH 8.5), 0.1 M NaOH και 0.5 M HCl. Στο τέλος κάθε σταδίου εκρόφησης, η στερεά φάση συλλέχθηκε μετά από φυγοκέντρηση, έκπλυση με απιονισμένο νερό και ξήρανση στους 35 °C. Λόγω απώλειας υλικού (ZFA-KOH) σε κάθε στάδιο, χρησιμοποιήθηκαν με σειρά 80, 60 και 40 mg ZFA-KOH σε 8, 6 και 4 mL διαλύματος εκρόφησης, αντίστοιχα.

Η εκροφητική ικανότητα (q_{des}) και το ποσοστό εκρόφησης του P (D%) σε κάθε στάδιο υπολογίστηκαν με βάση τις παρακάτω εξισώσεις:

$$q_{des} = (C_{des} V) / m \quad (4)$$

$$D\% = 100 \times (C_{des} / C_{ads}) = 100 \times (q_{des} / q_{ads}) \quad (5)$$

Όπου C_{des} και $C_{ads} = C_0 - C_e$, είναι οι συγκεντρώσεις του P (mg P/L) στο διάλυμα εκρόφησης και στον ZFA-KOH, αντίστοιχα, ενώ m (g) είναι η μάζα του ZFA-KOH και V (L) ο όγκος του εκροφητικού διαλύματος σε κάθε στάδιο.

2.3. Συναρτήσεις σφάλματος και μοντέλα ισόθερων ρόφησης

Τα πειραματικά δεδομένα για τις διάφορες υπολειμματικές συγκεντρώσεις του P στην κατάσταση ισορροπίας αξιολογήθηκαν χρησιμοποιώντας τα μοντέλα ισόθερων ρόφησης των Langmuir και

Freundlich (Freundlich, 1907; Langmuir, 1916). Ο προσδιορισμός των παραμέτρων κάθε μοντέλου έγινε μέσω των μεθόδων της γραμμικής και μη γραμμικής παλινδρόμησης (Πίνακας 2, 3). Στη γραμμική παλινδρόμηση, ως κριτήριο σύγκρισης χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής προσδιορισμού, R^2 . Στη μη γραμμική παλινδρόμηση, χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικές συναρτήσεις σφάλματος (Πίνακας 1): *RSS* (residual sum of squares), χ^2 (chi-square), *ARE* (average relative error) και *EABS* (sum of absolute errors). Η βελτιστοποίηση των συναρτήσεων σφάλματος πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποιώντας την κατανομή του σφάλματος μεταξύ των πειραματικών ($q_{e,exp}$) και προβλεπόμενων ($q_{e,cal}$) τιμών της ροφητικής ικανότητας (q_e) του ZFA-KOH στην κατάσταση ισορροπίας (Kumar et al., 2008). Η βελτιστοποίηση έγινε με τη χρήση του πρόσθετου εργαλείου Solver Add-in («Επίλυση») του προγράμματος Microsoft Excel 2013.

Πίνακας 1. Συναρτήσεις σφάλματος για τον προσδιορισμό των παραμέτρων των μοντέλων ισόθερων ρόφησης P μέσω μη γραμμικής παλινδρόμησης.

Συνάρτηση	Εξίσωση*	Αναφορά
RSS	$\sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2$	(Kumar et al., 2008)
χ^2	$\sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \right]$	(Foo & Hameed, 2010)
ARE	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e,cal} - q_{e,exp})}{q_{e,exp}} \right]$	(Kumar et al., 2008)
EABS	$\sum_{i=1}^n q_{e,cal} - q_{e,exp} $	(Kumar et al., 2008)

*n είναι το πλήθος των πειραματικών τιμών (n = 6 για 25 °C και n= 5 για 35 °C)

2.4. Αναλυτικές μέθοδοι

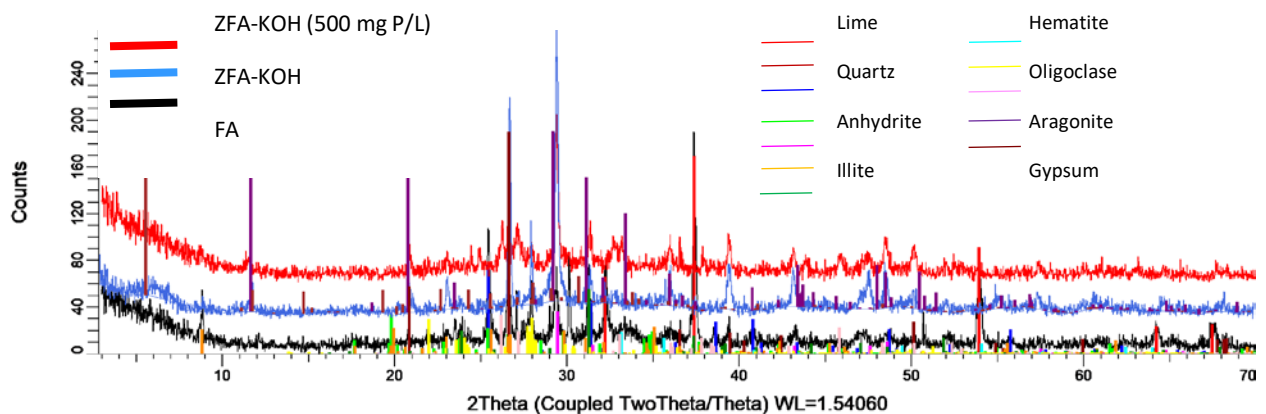
Η υπολειμματική συγκέντρωση του ορθοφωσφορικού φωσφόρου (P) στο διάλυμα μετρήθηκε σε φασματοφωτόμετρο UV-vis (Hach Lange 2800) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο του ασκορβικού οξέος ((APHA, 1999)). Τα λαμβανόμενα δείγματα από το υπερκείμενο διάλυμα, συλλέχθηκαν με μικροπιπέττες (10-100 ή 100-1000 μ L), αραιώθηκαν με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια διηθήθηκαν ή φυγοκεντρήθηκαν στις 4000 rpm για 5 min. Ο χαρακτηρισμός της FA χωρίς ρόφηση όπως και του ZFA πριν και μετά τη ρόφηση, πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές της περιθλασιμετρίας ακτινών-X (XRD) και της δονητικής φασματοσκοπίας υπερύθρου ολικής εσωτερικής ανακλαστικότητας (IR-ATR), όπως περιγράφεται αναλυτικά σε προηγούμενες εργασίες (Mitrogiannis et al., 2017; Mitrogiannis et al., 2018):

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Χαρακτηρισμός ιπτάμενης τέφρας (FA) και συνθετικού ζεόλιθου (ZFA-KOH)

3.1.1. XRD

Η ανάλυση της FA με τη μέθοδο XRD έδειξε την ύπαρξη των εξής ορυκτών φάσεων: χαλαζίας, ασβεστίτης, ασβέστης, ιλλίτης-μοσχοβίτης, ανυδρίτης, γκελενίτης, αιματίτης και πλαγιόκλαστο (Σχήμα 1, FA). Μετά την αλκαλική υδροθερμική επεξεργασία με KOH ανιχνεύθηκαν ζεόλιθος τύπου-L, άμορφη αργιλοπυριτική φάση, χαλαζίας, ασβεστίτης, πλαγιόκλαστο, γκελενίτης και γύψος (Σχήμα 1, ZFA-KOH). Μετά τη ρόφηση ανιχνεύθηκε επίσης αραγωνίτης (Σχήμα 1, ZFA-KOH, 500 mg P/L). Επομένως, ο συνθετικός ζεόλιθος είναι ένα ετερογενές υλικό που αποτελείται από ζεολιθικές και μη ζεολιθικές φάσεις (CaO, CaSO₄, CaCO₃, και Fe₂O₃). Οι τελευταίες προϋπήρχαν στην FA, και είναι ικανές για προσρόφηση και κατακρήμνιση φωσφορικών ανιόντων (Xie et al., 2014). Η FA από την περιοχή της Καρδιάς του Ν. Κοζάνης χαρακτηρίζεται από υψηλό ποσοστό οξειδίων Ca και Al (Itskos et al., 2015), ωστόσο η ανάλυσή μας επιβεβαίωσε μόνο την ύπαρξη του CaO (ασβέστης)(Σχήμα 1).

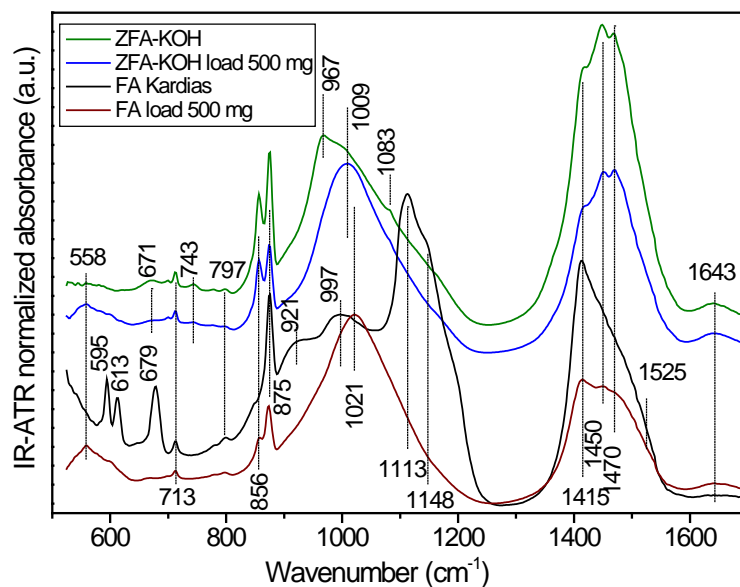


Σχήμα 1. Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X για την ιπτάμενη τέφρα (FA) και τον συνθετικό ζεόλιθο πριν (ZFA-KOH) και μετά τη ρόφηση P (ZFA-KOH, 500 mg P/L).

3.1.2. IR-ATR

Τα φάσματα υπεράυθρου αποτυπώνουν τις βασικές δομικές μονάδες που κυριαρχούν στην FA και το ZFA-KOH πριν και μετά τη ρόφηση P (Σχήμα 2). Στο φάσμα της FA πριν τη ρόφηση, η ισχυρή κορυφή 1113 cm⁻¹ με δύο ώμους στους 1148 cm⁻¹ και ~1200 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί στις ασύμμετρες εκτατικές δονήσεις των οξυγόνων των τετραέδρων SiO₄ με πλήρη συνεκτικότητα σε φάσεις όπως ο χαλαζίας (καθαρό SiO₂). Οι χαμηλότερης έντασης κορυφές στους 921 cm⁻¹ και 997 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν σε αντίστοιχες δονήσεις πυριτικών υάλων χαμηλότερης συνεκτικότητας – στην πρώτη κορυφή 1113 cm⁻¹ υπάρχει συνεισφορά και από τις αντίστοιχες δονήσεις SO₄ του ανυδρίτη (CaSO₄), όπως εξηγούμε παρακάτω. Η κορυφή 797 cm⁻¹ αποδίδεται στις καμπτικές δονήσεις γεφυρών Si-O-Si. Στην FA, η παρουσία του ασβεστίτη είναι επίσης εμφανής με τις ισχυρές δονήσεις του ανιόντος CO₃²⁻ στους 1415 cm⁻¹ (ν₃, ασύμμετρη έκταση) και 875 cm⁻¹ (ν₂, κάμψη

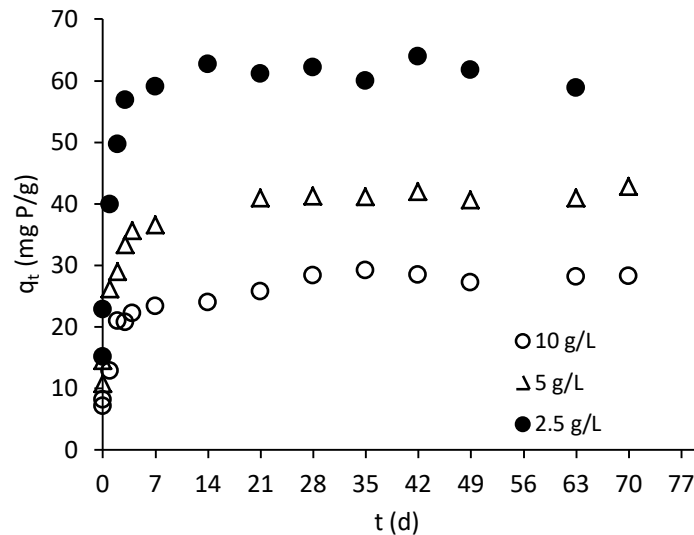
εκτός επιπέδου) και την ασθενέστερη στους 713 cm^{-1} (ν_4 , κάμψη εντός επιπέδου). Στο φάσμα της FA μετά τη ρόφηση (FA load 500 mg), παρατηρούμε σημαντική μετατόπιση της ισχυρής κορυφής από τους 1113 cm^{-1} στους 1021 cm^{-1} με ταυτόχρονη ενίσχυση των κορυφών ~ 560 , 856 , 1450 και 1470 cm^{-1} και εξασφάλιση των κορυφών 595 , 613 και 679 cm^{-1} που αποδίδονται στον ανυδρίτη (π.χ. βλ. RRUFF ID: R040061.1). Η φασματική υπογραφή για τη ρόφηση του ορθοφωσφορικού ανιόντος είναι δύο κορυφές που αντιστοιχούν στις ασύμμετρες εκτατικές (ν_3) και καμπτικές (ν_4) δονήσεις των οξυγόνων των τετραέδρων PO_4^{3-} , οι οποίες αναμένονται στους ~ 960 - 1000 cm^{-1} και ~ 550 - 570 cm^{-1} αντίστοιχα (Mitrogiannis et al., 2018): έτσι, η εμφάνιση της κορυφής 558 cm^{-1} και η μετατόπιση του κέντρου της ζώνης 900 - 1200 cm^{-1} στους 1021 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί ακριβώς στη ρόφηση P. Ταυτόχρονα φαίνεται να ενισχύεται η παρουσία του αραγωνίτη σε σχέση με τον ασβεστίτη – δονήσεις του ανιόντος CO_3^{2-} στους 1450 & 1470 cm^{-1} (ν_3 , ασύμμετρη έκταση), 856 cm^{-1} (ν_2 , κάμψη εκτός επιπέδου) και 713 cm^{-1} (ν_4 , κάμψη εντός επιπέδου). Στο φάσμα του συνθετικού ζεολίθου (ZFA-KOH) πριν τη ρόφηση παρατηρείται η περαιτέρω ενίσχυση του αραγωνίτη, ο οποίος κυριαρχεί στη φασματική περιοχή 1400 - 1550 cm^{-1} , αλλά και συνολική αύξηση της συγκέντρωσης των ανθρακικών φάσεων (πρβλ. δείγμα FA μετά τη ρόφηση) με ταυτόχρονη εμφάνιση μιας σύνθετης ζώνης 900 - 1200 cm^{-1} με κορυφές στους 967 cm^{-1} , 1009 cm^{-1} και 1083 cm^{-1} . Στο φάσμα του συνθετικού ζεολίθου μετά τη ρόφηση (ZFA-KOH load 500 mg), η προαναφερθείσα ζώνη γίνεται πιο συμμετρική με κέντρο στους 1010 cm^{-1} , ενώ εμφανίζεται και η ασθενέστερη κορυφή με κέντρο στους 558 cm^{-1} και το φάσμα μοιάζει με την FA μετά τη ρόφηση P (εξαιρούνται οι διαφορές στις συγκεντρώσεις των ανθρακικών φάσεων). Δύο άλλα χαρακτηριστικά των δειγμάτων είναι: α) η ισχυρή στενή κορυφή δομικών OH στο δείγμα FA στους 3640 cm^{-1} [κατά πάσα πιθανότητα λόγω παρουσίας CaO με τη μορφή $\text{Ca}(\text{OH})_2$] και β) η πολύ μικρότερη παρουσία νερού στο δείγμα FA πριν τη ρόφηση σε σχέση με τα υπόλοιπα (καμπτικές δονήσεις H-O-H στους 1643 cm^{-1}).



Σχήμα 2. Φάσματα αποσβεσμένης ολικής ανακλαστικότητας υπεράυθρου (IR-ATR) για την FA και τον ZFA-KOH πριν και μετά τη ρόφηση P. Τα φάσματα έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την ένταση της περιοχής 950 - 1050 cm^{-1} .

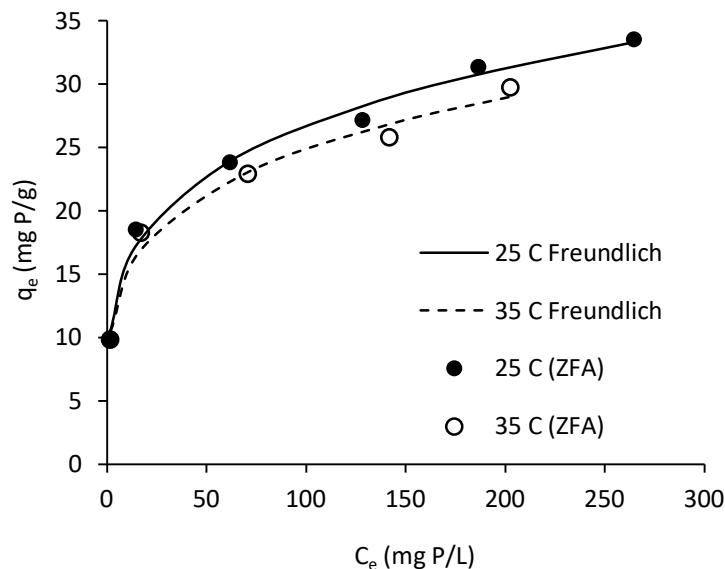
3.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του ZFA-KOH και του χρόνου επαφής στη ρόφηση P

Η κινητική της προσρόφησης του P σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του ZFA-KOH έδειξε ότι η ισορροπία του συστήματος επήλθε σε 21-28 ημέρες (Σχήμα 3) με q_e 28.3, 41.2 και 62.1 mg P/g για 10, 5 και 2.5 g ZFA-KOH/L, αντίστοιχα. Ωστόσο, η μεγαλύτερη ποσότητα του P προσροφήθηκε στις 3-4 πρώτες μέρες της διεργασίας με αντίστοιχη προσροφητική ικανότητα (q_t) 22.2, 35.6 και 56.9 mg P/g.



Σχήμα 3. Κινητική της ρόφησης P σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του συνθετικού ζεολίθου (ZFA-KOH) στους 25 °C ($C_0 = 500$ mg P/L, αρχικό pH = 7.0)

3.3. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του P και της θερμοκρασίας



Σχήμα 4. Πειραματικές τιμές των ισόθερμων ρόφησης στους 25 και 35 °C, και προβλεπόμενες καμπύλες του μοντέλου Freundlich (συγκέντρωση ZFA-KOH = 10 g/L, αρχικό pH = 7.0, χρόνος επαφής = 70 d)

Η μεταβολή της θερμοκρασίας του συστήματος ρόφησης από τους 25 στους 35 °C έδειξε μια μικρή μείωση της προσροφητικής ικανότητας του ZFA-KOH για αρχικές συγκεντρώσεις 300-500 mg P/L (Σχήμα 4). Η μέγιστη πειραματική τιμή της q_e ανήλθε σε 33.5 mg P/g στους 25 °C (για 600 mg P/L) και σε 29.7 mg P/g στους 35 °C (για 500 mg P/L). Τα ποσοστά απομάκρυνσης του P από το διάλυμα κυμάνθηκαν στο 55.8-98.3% και 59.4-98.0% στους 25 και 35 °C, αντίστοιχα. Μετά από 70 ημέρες, οι αντίστοιχες τελικές τιμές του pH στο διάλυμα ήταν 8.5-9.1 και 8.5-9.0, πολύ χαμηλότερες από αυτές (10.8-11.6) που παρατηρήθηκαν με τη χρήση του ZFA-NaOH (Γεωργόπουλος et al., 2017).

3.4. Προσδιορισμός παραμέτρων των μοντέλων ισόθερμων ρόφησης μέσω γραμμικής και μη γραμμικής παλινδρόμησης

Και οι δύο μέθοδοι προσδιορισμού των παραμέτρων έδειξαν ότι το μοντέλο Freundlich περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα στην κατάσταση ισορροπίας και στις δύο θερμοκρασίες ρόφησης. Στην ανάλυση της γραμμικής παλινδρόμησης, το μοντέλο Freundlich παρουσιάζει μεγαλύτερο συντελεστή προσδιορισμού ($R^2 = 0.990$ και 0.986) από το μοντέλο Langmuir (Πίνακας 2 και 3). Στη μη γραμμική παλινδρόμηση, οι τιμές των τεσσάρων συναρτήσεων σφάλματος για την εξίσωση Freundlich είναι μικρότερες από αυτές της Langmuir. Επίσης, οι τιμές της αδιάστατης σταθεράς n του μοντέλου Freundlich, η οποία εκφράζει την ένταση της ρόφησης και μεταβάλλεται με την ετερογένεια του στερεού υλικού, είναι μεγαλύτερες της μονάδας υποδεικνύοντας ευνοϊκή διεργασία ρόφησης.

Πίνακας 2. Υπολογισμός των παραμέτρων των ισόθερμων ρόφησης P στον ZFA-KOH μέσω γραμμικής και μη γραμμικής παλινδρόμησης στους 25 °C ($C_0 = 100$ -600 mg P/L).

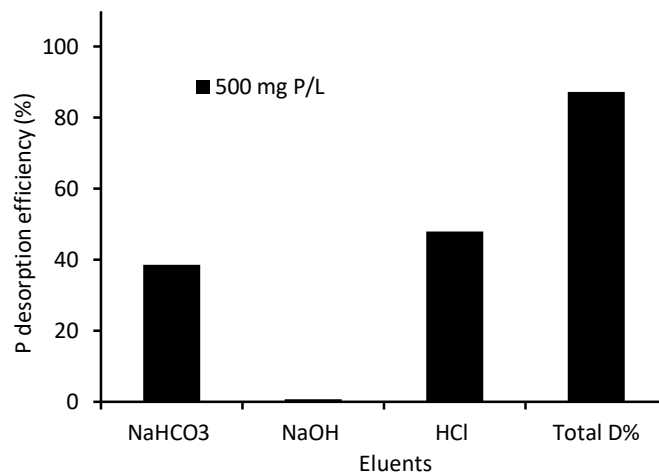
Method						
Non-linear regression	Langmuir			Freundlich		
Error function (EF)	EF value	q_m	K_L	EF value	K_F	n
RSS	54.94	30.84	0.125	3.53	9.35	4.39
χ^2	2.65	29.40	0.245	0.18	9.26	4.35
ARE	14.43	28.83	0.124	2.61	8.68	4.10
EABS	16.16	28.80	0.127	3.41	8.87	4.20
Linear regression*	R^2	q_m	K_L	R^2	K_F	n
	0.987	34.30	0.059	0.990	9.06	4.26

*Langmuir: $C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(q_m K_L)$, Freundlich: $\ln(q_e) = \ln(K_F) + (1/n) \ln(C_e)$

Πίνακας 3. Υπολογισμός των παραμέτρων των ισόθερμων ρόφησης P στον ZFA-KOH μέσω γραμμικής και μη γραμμικής παλινδρόμησης στους 35 °C ($C_0 = 100\text{-}500 \text{ mg P/L}$).

Method						
Non-linear regression	Langmuir			Freundlich		
Error function (EF)	EF value	q_m	K_L	EF value	K_F	n
RSS	29.27	26.91	0.189	3.74	9.09	4.58
χ^2	1.38	26.33	0.262	0.20	8.95	4.50
ARE	8.73	24.69	0.335	3.16	8.36	4.24
EABS	9.78	27.37	0.113	3.64	8.73	4.43
Linear regression	R^2	q_m	K_L	R^2	K_F	n
	0.986	29.98	0.080	0.986	8.72	4.38

3.5. Δοκιμές εκρόφησης P από τον συνθετικό ζεόλιθο



Σχήμα 5. Ποσοστά εκρόφησης του προσροφημένου P από τον KOH-ZFA σε τρία διαδοχικά στάδια και συνολικό ποσοστό εκρόφησης (χρόνος εκρόφησης = 24 h, T = 25 °C).

Η διαδοχική εκρόφηση του προσροφημένου P από το ZFA-KOH, η οποία πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια, έδειξε ότι οι κύριες χημικές φάσεις ήταν ο φυτοδιαθέσιμος P ($\text{NaHCO}_3\text{-P}$) και ο P συνδεδεμένος με το Ca (HCl-P) στην επιφάνεια του ZFA-KOH (Han et al., 2016; Mitrogiannis et al., 2018). Τα ποσοστά εκρόφησης του πρώτου και τρίτου σταδίου ανήλθαν σε 38.6% (12.1 mg P/g) και 47.9% (15.0 mg P/g), αντίστοιχα. Αντίθετα, η εκρόφηση του P μέσω του διαλύματος NaOH ήταν ασήμαντη (0.6%), δείχνοντας τη χαμηλή σύνδεση του P με τα οξείδια και υδροξείδια του αργιλίου ή του σιδήρου (Al-P ή Fe-P) του ZFA-KOH. Το συνολικό ποσοστό εκρόφησης και η εκροφητική ικανότητα των τριών σταδίων ανήλθαν σε 87.2% και 27.3 mg P/g, επιβεβαιώνοντας ότι ο P συνδέθηκε κυρίως με τη στερεά φάση του ZFA-KOH και δεν απομακρύνθηκε από το διάλυμα λόγω

κατακρίμνησης (συμπλοκοποίησης φάσεων Ca-P) στην υδατική φάση. Το σημαντικό ποσοστό φυτοδιαθέσιμου P υποδεικνύει τη δυνατότητα χρήσης του ZFA-KOH μετά τη ρόφηση ως εδαφοβελτιωτικό υλικό εμπλουτισμένο με P. Επιπλέον, το ποσοστό του P που εκροφήθηκε με απιονισμένο νερό από τον ZFA-KOH για διάλυμα $C_0 = 400 \text{ mg P/L}$, παρατηρήθηκε ότι ήταν χαμηλό (3.5% του συνολικά προσροφημένου P). Ο υδατοδιαλυτός P αντιπροσωπεύει τον χαλαρά δεσμευμένο P που μπορεί να εκπλυθεί από το έδαφος και να συμβάλλει στον ευτροφισμό.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι ο συνθετικός ζεόλιθος μπορεί να προσροφήσει φωσφορικά ανιόντα από υδατικά διαλύματα έως 33.5 mg P/g . Το ποσοστό του αφομοιώσιμου για τα φυτά P (38.6% $\text{NaHCO}_3\text{-P}$) στον συνολικά προσροφημένο P, συνιστά την πιθανή χρήση του ZFA-KOH ως εδαφοβελτιωτικό υλικό που περιέχει P. Ωστόσο, περαιτέρω μελέτη απαιτείται για να εξεταστεί η προσροφητική ικανότητα του ZFA-KOH σε πραγματικά υγρά απόβλητα του γεωργοκτηνοτροφικού τομέα (π.χ. υγρό κλάσμα των υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης), παρουσία διαφόρων διαλυτών ανιόντων (HCO_3^-) και κατιόντων (Ca^{2+} , NH_4^+) που αλληλεπιδρούν στη ρόφηση των φωσφορικών. Οι επιπτώσεις της προσθήκης του εμπλουτισμένου με P συνθετικού ζεολίθου στις φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών πρέπει επίσης να διερευνηθούν λαμβάνοντας υπόψη τον τύπο του εδάφους, τις ποζολανικές ιδιότητες του υλικού και την τυχόν απελευθέρωση βαρέων μετάλλων από αυτό.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- APHA. 1999. Standard methods for the examination of water and wastewater., *American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington DC.*
- EC. 2014. European Commission, 20 critical raw materials - major challenge for EU industry. *Press release IP/14/599*(Brussels, 26 May).
- Foo, K., Hameed, B. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, **156**(1), 2-10.
- Freundlich, H. 1907. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **57**(1), 385-470.
- Han, C., Wang, Z., Yang, W., Wu, Q., Yang, H., Xue, X. 2016. Effects of pH on phosphorus removal capacities of basic oxygen furnace slag. *Ecological Engineering*, **89**, 1-6.
- Itskos, G., Itskos, S., Koukouzas, N. 2010a. Size fraction characterization of highly-calcareous fly ash. *Fuel Processing Technology*, **91**(11), 1558-1563.
- Itskos, G., Koukouzas, N., Vasilatos, C., Megremi, I., Moutsatsou, A. 2010b. Comparative uptake study of toxic elements from aqueous media by the different particle-size-fractions of fly ash. *Journal of hazardous materials*, **183**(1-3), 787-792.
- Koukouzas, N., Vasilatos, C., Itskos, G., Mitsis, I., Moutsatsou, A. 2010. Removal of heavy metals from wastewater using CFB-coal fly ash zeolitic materials. *Journal of Hazardous Materials*, **173**(1), 581-588.

- Kumar, K.V., Porkodi, K., Rocha, F. 2008. Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon. *Journal of hazardous materials*, **150**(1), 158-165.
- Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, **38**(11), 2221-2295.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Bolan, N.S. 2014. Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **44**(8), 847-907.
- Lu, S.G., Bai, S.Q., Zhu, L., Shan, H.D. 2009. Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, **161**(1), 95-101.
- Mitrogiannis, D., Psychoyou, M., Baziotis, I., Inglezakis, V.J., Koukouzas, N., Tsoukalas, N., Palles, D., Kamitsos, E., Oikonomou, G., Markou, G. 2017. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)₂ treated natural clinoptilolite. *Chemical Engineering Journal*, **320**, 510-522.
- Mitrogiannis, D., Psychoyou, M., Koukouzas, N., Tsoukalas, N., Palles, D., Kamitsos, E., Pantazidis, A., Oikonomou, G., Baziotis, I. 2018. Phosphate recovery from real fresh urine by Ca(OH)₂ treated natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, **347**, 618-630.
- Tsitouridou, R., Georgiou, J. 1988. A contribution to the study of phosphate sorption by three Greek fly ashes. *Toxicological & Environmental Chemistry*, **17**(2), 129-138.
- Xie, J., Wang, Z., Wu, D., Kong, H. 2014. Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationic and anionic pollutants from water. *Fuel*, **116**, 71-76.
- Γεωργόπουλος, Κ., Μητρόγιαννης, Δ., Ψυχογιού, Μ., Αλεξόπουλος, Δ., Κούκουζας, Ν., Οικονόμου, Γ., Μπαζιώτης, Ι. 2017. Προσρόφιση φωσφόρου με τη χρήση υδροθερμικά επεξεργασμένης ιπτάμενης τέφρας: πιθανές γεωργικές χρήσεις υποπροϊόντων λγνίτη. *Πρακτικά 10ου Εθνικού Συνεδρίου Γεωργικής Μηχανικής, Ένωση Γεωργικών Μηχανικών Ελλάδος, Αθήνα, σελ. 478-487.*

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΕ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΡΙΓΑΝΗΣ ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΖΩΤΟΥΧΟΥ ΛΙΠΑΝΣΗΣ

B. Αντωνιάδης, Έ. Λεβίζου, Ε. Κωστάκος, Μ. Τσικνίδης, Ε.Ε. Γκόλια &Κ.Ι. Καραμανώλη

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Οδός Φυτόκου, 384 46, Ν. Ιωνίας, Βόλος, e-mail: antoniadis@uth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο μόλυβδος (Pb) είναι ένα τοξικό μέταλλο, το οποίο απαντάται στο έδαφος σε υψηλές συγκεντρώσεις σε περιπτώσεις ανθρωπογενούς επιβάρυνσης. Σε πείραμα σε γλάστρες, εφαρμόσαμε 0 (μάρτυρας, C), 300 (M-1) και 900 mgPbkg⁻¹ εδάφους (M-2) και φυτεύτηκε ρίγανη (*Origanum vulgare*). Όπως ήταν αναμενόμενο, βρήκαμε ότι στο έδαφος η συγκέντρωση του Pb αυξήθηκε με την προσθήκη του στοιχείου (ολικές συγκεντρώσεις με aquaregia, όπως και διαθέσιμες με DTPA). Επίσης στο φυτό, υπέργειο τμήμα και ρίζα, υπήρχε σημαντική αύξηση του Pb στις μεταχειρίσεις M-1 και M-2 σε σχέση με τον μάρτυρα (C). Ωστόσο, η ρίγανη δεν φάνηκε να καταπονήθηκε σημαντικά (όπως φαίνεται από το γεγονός ότι η ξηρή ουσία αυξήθηκε στην μεταχείριση M-2 σε σχέση με το μάρτυρα), και αυτό ενδεχομένως οφείλεται στην ταυτόχρονη χορήγηση N. Συμπεραίνουμε ότι η ρίγανη μπορεί να ανταποκριθεί ικανοποιητικά στις υψηλές συγκεντρώσεις του τοξικού Pb, εφόσον άλλοι περιοριστικοί παράγοντες ανάπτυξης (π.χ., λίπανση) εξαλειφθούν.

Λέξεις κλειδιά: Ρύπανση εδάφους, καταπόνηση ρίγανης.

LEAD DYNAMICS IN OREGANO AS INFLUENCED BY NITROGEN ADDITION

G. Thalassinos, E. Levizou, E. Kostakos, M. Tsiknidis, E.E. Golia, K.I. Karamanoli & V. Antoniadis

University of Thessaly, Department of Agriculture Crop Production and Rural Environment, Fytokou Street, 384 46, N. Ionia, Volos, e-mail: antoniadis@uth.gr

ABSTRACT

Lead (Pb) is a potentially toxic metal which is found in elevated concentrations in soils when anthropogenically enriched.. In a pot experiment, we added 0 (control, C), 300 (M-1) and 900 mg Pb kg⁻¹ soil (M-2), and oregano (*Origanum vulgare*) was cultivated. As expected, soil Pb increased, both in pseudo-total (aqua regia) and DTPA extractions. Also plant Pb concentrations in both aerial biomass and roots increased significantly in M-2 compared to the control. However, oregano did not seem to be stressed, as evidenced by the increased dry biomass at M-2 as compared to C, probably due to the concurrent N addition We conclude that oregano can overcome satisfactorily the stress induced by high Pb soil concentrations, provided other restraining factors are eliminated (here, lack of N fertilization).

Keywords: Soil contamination, oregano stress.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο μόλυβδος (Pb) είναι ένα τοξικό μέταλλο για τα φυτά και με καρκινογόνες επιδράσεις για τον άνθρωπο (Rahman et al., 2019). Αν και βρίσκεται στο έδαφος λόγω αποσάθρωσης μητρικών υλικών, σε περιοχές με υψηλά επίπεδα ρύπανσης συσσωρεύεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Η ρίγανη (*Origanum vulgare*) είναι ένα είδος που καλλιεργείται ως άρτυμα (ξηρή βιομάζα) και για τα αιθέρια έλαια που περιέχει (με πολλές χρήσεις όπως σε τρόφιμα και καλλυντικά). Έχει το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό ότι η περιεκτικότητά του σε αιθέρια έλαια δεν επηρεάζεται αρνητικά ή και αυξάνεται όταν το φυτό καταπονείται από αβιοτικούς παράγοντες (όπως από ξηρασία και υψηλή αλατότητα) (Antoniadis et al., 2018). Άρα μπορεί να αποτελέσει καλή εναλλακτική καλλιέργεια σε εδάφη επιβαρυνμένα με Pb, γιατί τα αιθέρια έλαιά της είναι ενδεχόμενο να μην επηρεάζονται από τις υψηλές συγκεντρώσεις του Pb στο έδαφος.

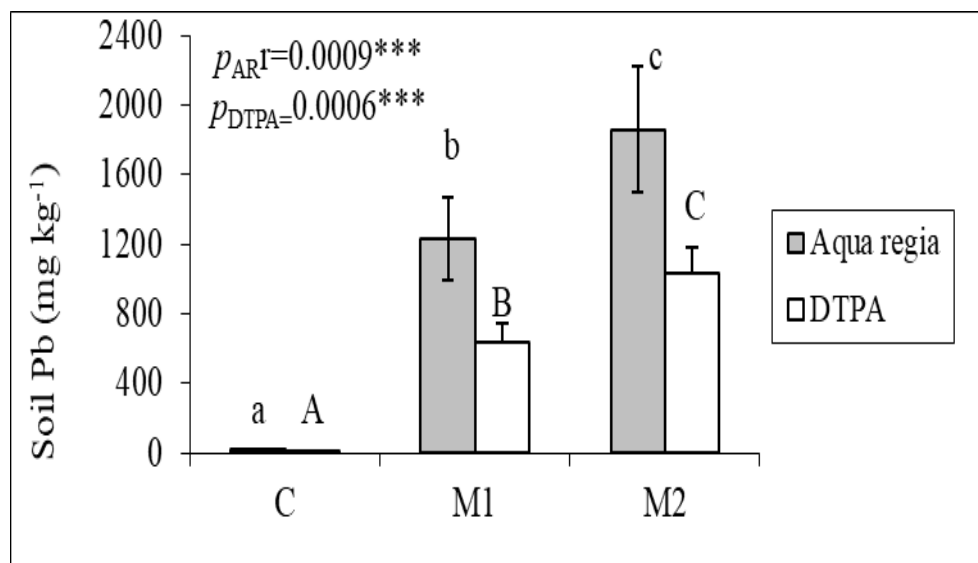
Όταν παράλληλα με έναν τοξικό παράγοντα (όπως ο Pb) χορηγείται και θρεπτικό (όπως το άζωτο) δεν είναι γνωστό ποια θα είναι η συνδυαστική επίδραση στην ανάπτυξη της ρίγανης. Δεν υπάρχουν άλλες εργασίες που να εξετάζουν την δυναμική του Pb σε έδαφος και ρίγανη με παράλληλη χορήγηση N. Σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη της δυναμικής του μολύβδου σε επιβαρυνμένο έδαφος και σε καλλιέργεια ρίγανης, παρουσία και απουσία αζώτου.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

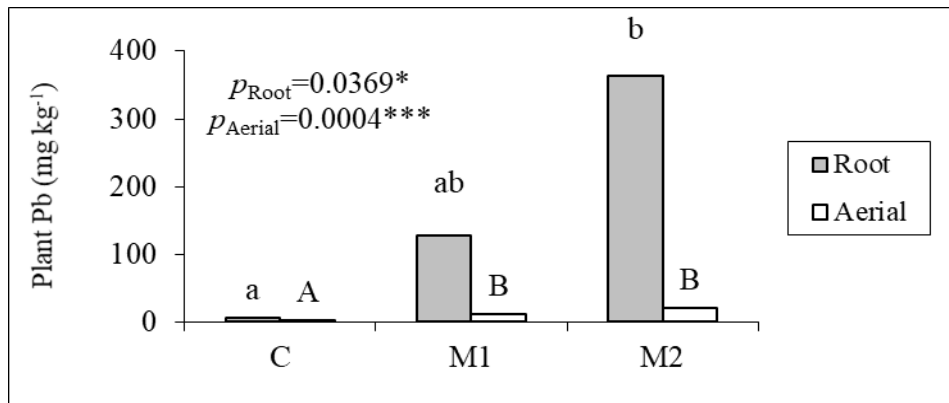
Ελήφθη μία ποσότητα εδάφους αλκαλικού (pH 7,5), μέσης σύστασης (25% άργιλος, 40% άμμος) και χαμηλής περιεκτικότητας σε οργανική ουσία (1,5%) από το Αγρόκτημα της Γεωπονικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στο Βελεστίνο. Το έδαφος αεροξηράνθηκε, κοσκινίστηκε από κόσκινο με ανοίγματα 10 mm, αναμίχθηκε 1:1 κατ' όγκο με περλίτη και τοποθετήθηκε σε γλάστρες χωρητικότητας 2 L. Για την ακρίβεια ανά γλάστρα προστέθηκαν 800 mL εδάφους (βάρους 1 kg) και 800 mL περλίτη. Στις γλάστρες προστέθηκε διάλυμα $Pb(NO_3)_2$ σε τέτοιες ποσότητες ώστε να προστίθενται στο έδαφος 0 (μάρτυρας, C), 300 (M-1) και 900 mg Pb kg⁻¹ εδάφους (M-2). Η χορήγηση έγινε με γνώμονα το γεγονός ότι η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση Pb στο έδαφος σύμφωνα με την Οδηγία της Ε.Ε. 1986/278 (νόμος του Ελληνικού κράτους, ΦΕΚ 641/1991) είναι 300 mg kg⁻¹. Μαζί με το Pb, λόγω του γεγονότος ότι το άλας ήταν νιτρικό, χορηγήθηκαν επίσης στην μεταχείριση M-1 40,6 mg N kg⁻¹ εδάφους ισοδύναμα με 16,2 kg N ανά στρέμμα. Αντίστοιχα στην μεταχείριση M-2 χορηγήθηκαν 121,7 mg N kg⁻¹ εδάφους ισοδύναμα με 48,6 kg N ανά στρέμμα. Σε κάθε μεταχείριση υπήρχαν 50 επαναλήψεις, έτσι ώστε να έχουμε ικανή ποσότητα φυτικού ιστού για απόσταξη αιθερίων ελαίων. Παράλληλα φυτάρια ρίγανης (*Origanum vulgare*) μεταφυτεύτηκαν σε γλάστρες χωρητικότητας 500 mL που περιείχε τύρφη, με σκοπό να μεταφυτευτούν από εκεί στις γλάστρες του πειράματος ένα μήνα μετά την επιμόλυνση (έτσι ώστε η καταπόνηση των φυτών να μην είναι οξεία). Η τελική μεταφύτευση των φυτών ρίγανης έγινε στις 20 Απριλίου 2017, ημερομηνία που αποτελεί την έναρξη του πειράματος. Η ανάπτυξη διήρκεσε 7 εβδομάδες (συγκομιδή στις 8 Ιουνίου 2017). Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης οι γλάστρες ποτίζονταν σύμφωνα με τις ανάγκες τους. Στο τέλος του πειράματος, ελήφθησαν 200-300 g εδάφους από κάθε γλάστρα, αεροξηράνθηκαν, κοσκινίστηκαν σε κόσκινο με ανοίγματα των 2 mm και εκχυλίστηκαν με aqua regia (1 g εδάφους με 15 mL μίγματος πυκνών οξέων 3:1 HCl:HNO₃ και πέψη στους 140 °C για 4 ώρες) και DTPA (20 g εδάφους με 40 mL διαλύματος CaCl₂-EBT-DTPA

και ανακίνηση για 2 h) μια ποσότητα. Στα εκχυλίσματα μετρήθηκε Pb όπως αναφέρεται παρακάτω. Όσο αφορά το φυτό, συγκομίστηκε το υπέργειο τμήμα και η ρίζα διαχωρίστηκε από το έδαφος μετά από κατάλληλη επεξεργασία (εμβάπτιση για 24 h σε διάλυμα NaCl για τη διασπορά της αργίλου του εδάφους και την εύκολη αποκόλληση των εδαφικών τεμαχίων από τη ρίζα με τη βοήθεια τρεχούμενου νερού). Τα φυτικά μέρη πλύθηκαν με απιονισμένο νερό, τοποθετήθηκαν σε χαρτοσακούλες σε φούρνο με θερμοκρασία 70 °C για 48 h. Κατόπιν κονιορτοποιήθηκαν σε μύλο άλεσης, κοσκινίστηκαν, και εκχυλίστηκαν με τη μέθοδο της ξηρής αποτέφρωσης (0,5 g φυτικού υλικού σε κάψες πορσελάνης σε φούρνο στους 500 °C για 5 h και κατόπιν παραλαβή της τέφρας με 20 mL οξέος 20% HCl). Στα φυτικά εκχυλίσματα μετρήθηκε Pb. Η μέτρηση τόσο των εδαφικών όσο και των φυτικών εκχυλισμάτων έγινε σε όργανο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Perkin Elmer 3300). Επίσης ένα μέρος του φυτικού ιστού μετά τη συγκομιδή αφέθηκε να αεροξηρανθεί, και κατόπιν μετρήθηκε για την περιεκτικότητά του σε αιθέρια έλαια. Η απόσταξη και ανάλυση συγκεκριμένων αρωματικών ουσιών αιθερίων ελαίων έγινε στο Εργαστήριο Γεωργικής Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Οι παράμετροι αξιολογήθηκαν στατιστικά με μονοπαραμετρική Ανάλυση της Παραλλακτικότητας (one-way ANOVA) με το στατιστικό πακέτο Statgraphics 2.1 και οι διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων θεωρήθηκαν σημαντικές στο επίπεδο του 95% ($p < 0.05$).

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση



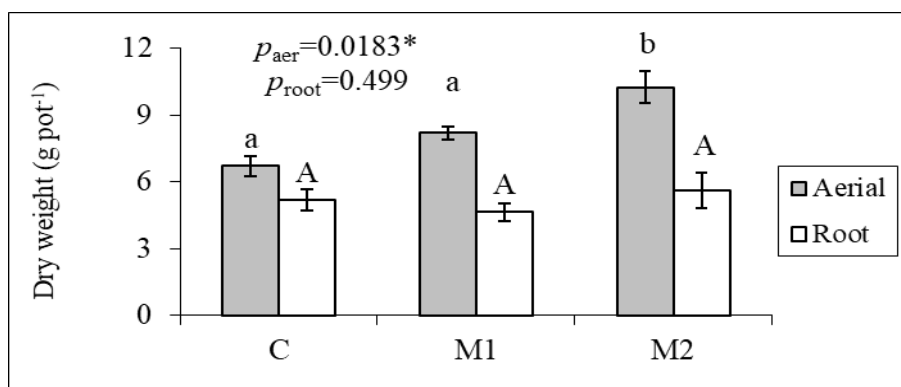
Σχήμα 1. Συγκέντρωση Pb στο έδαφος, με εκχύλιση κατά aqua regia (ψευδο-ολικές συγκεντρώσεις) και κατά DTPA (διαθέσιμες συγκεντρώσεις). C=μάρτυρας (χωρίς χορήγηση Pb), M1 (προσθήκη 300 mg Pb kg⁻¹ εδάφους) και M2 (προσθήκη 900 mg Pb kg⁻¹ εδάφους). Η τιμή p δείχνει σημαντικότητα για τιμές $< 0,050$. Διαφορετικά γράμματα δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων. ***=σημαντικό στο επίπεδο του $p < 0,001$.



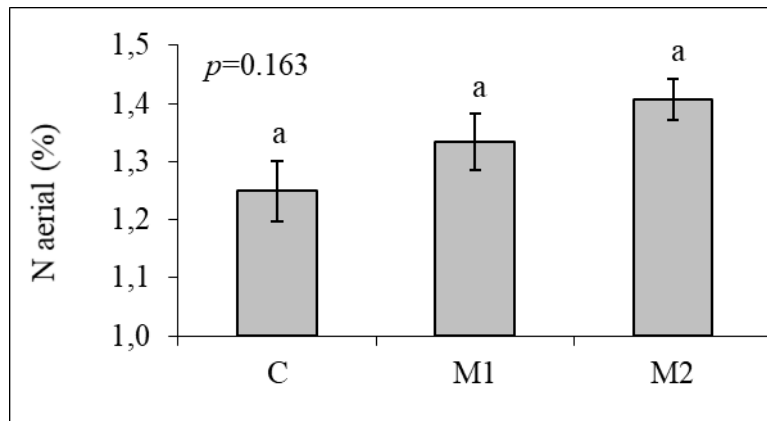
Σχήμα 2. Συγκέντρωση Pb στο υπέργειο τμήμα του φυτού και τη ρίζα. C=μάρτυρας (χωρίς χορήγηση Pb), M1 (προσθήκη 300 mg Pb kg⁻¹ εδάφους) και M2 (προσθήκη 900 mg Pb kg⁻¹ εδάφους). Η τιμή *p* δείχνει σημαντικότητα για τιμές <0,050. Διαφορετικά γράμματα δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων. *=σημαντικό στο επίπεδο του *p*<0,05, και ***=σημαντικό στο επίπεδο του *p*<0,001.

Ο ολικός Pb στο έδαφος-μάρτυρα ήταν 23,86 mg kg⁻¹, συγκέντρωση που δείχνει ότι το έδαφος ήταν μη επιβαρυνμένο (Antoniadis et al., 2008). Η συγκέντρωση αυξήθηκε σημαντικά στη μεταχείριση M-1 στα 1230 και περαιτέρω στην M-2 στα 1857 mg kg⁻¹. Σημειώνεται ότι αυτές οι τιμές είναι μη αναμενόμενες, με δεδομένο ότι οι συγκεντρώσεις που προστέθηκαν ήταν 300 (M-1) και 900 mg kg⁻¹ (M-2). Οι τιμές των ολικών συγκεντρώσεων Pb που μετρήθηκαν δείχνει ότι ίσως ο Pb συγκεντρώθηκε στην επιφάνεια της γλάστρας, από όπου και ελήφθη το δείγμα στο οποίο έγιναν οι εκχυλίσεις κατά aqua regia. Αντίστοιχη ήταν και η αύξηση στις εκχυλίσεις κατά DTPA (Σχήμα 1).

Αν και το εύρημα του Σχήματος 1 δείχνει σφάλμα στην ομογενοποίηση του δείγματος και στην δειγματοληψία, οι συγκεντρώσεις του Pb στη ρίγανη αυξήθηκαν σημαντικά στις μεταχειρίσεις M-1 και M-2 και στην υπέργεια φυτομάζα και στις ρίζες (αν και οι μεταχειρίσεις M-1 και M-2 δεν διέφεραν σημαντικά μεταξύ τους) (Σχήμα 2). Οι συγκεντρώσεις έφτασαν τα 393 στις ρίζες και τα 19,78 mg kg⁻¹ στην υπέργεια βιομάζα στη μεταχείριση M-2. Αυτές οι συγκεντρώσεις είναι μάλλον συνηθισμένες σε παρόμοια πειράματα (Antoniadis et al., 2017).



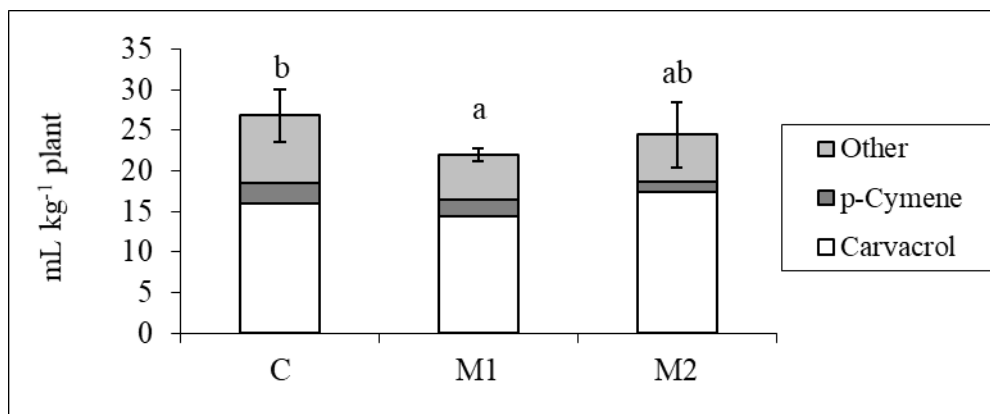
Σχήμα 3. Ξηρή βιομάζα στο υπέργειο τμήμα και τη ρίζα φυτών ρίγανης. C=μάρτυρας (χωρίς χορήγηση Pb), M1 (προσθήκη 300 mg Pb kg⁻¹ εδάφους) και M2 (προσθήκη 900 mg Pb kg⁻¹ εδάφους). Η τιμή *p* δείχνει σημαντικότητα για τιμές <0,050. Διαφορετικά γράμματα δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων. *=σημαντικό στο επίπεδο του *p*<0,05.



Σχήμα 4. Περιεκτικότητα N στο υπέργειο τμήμα φυτών ρίγανης. C=μάρτυρας (χωρίς χορήγηση Pb), M1 (προσθήκη 300 mg Pb kg⁻¹ εδάφους) και M2 (προσθήκη 900 mg Pb kg⁻¹ εδάφους). Η τιμή *p* δείχνει σημαντικότητα για τιμές <0,050. Διαφορετικά γράμματα δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων.

Παράλληλα, η ξηρή υπέργεια βιομάζα της ρίγανης αυξήθηκε σημαντικά στη μεταχείριση M-2 σε σχέση με το M-1 και το μάρτυρα. Αυτό δεν συνέβη στην ρίζα, όπου η ξηρή βιομάζα δεν είχε διαφορές στις διάφορες μεταχειρίσεις (Σχήμα 3).

Η αύξηση της βιομάζας οφείλεται στην παράλληλη χορήγηση N στην ρίγανη (Sotiropoulou and Karamanos, 2010). Αυτό φαίνεται και από το γεγονός ότι η συγκέντρωση N στην υπέργεια βιομάζα αυξήθηκε βαθμιαία από το μάρτυρα στο M-2, αν και η επίδραση αυτή δεν ήταν στατιστικά σημαντική (Σχήμα 4).



Σχήμα 5. Συνολική περιεκτικότητα αιθερίων ελαίων στο υπέργειο τμήμα φυτών ρίγανης και οι δύο σημαντικότερες αρωματικές ουσίες αυτών, *p*-κυμίνη και καρβακρόλη. C=μάρτυρας (χωρίς χορήγηση Pb), M1 (προσθήκη 300 mg Pb kg⁻¹ εδάφους) και M2 (προσθήκη 900 mg Pb kg⁻¹ εδάφους). Διαφορετικά γράμματα δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεταχειρίσεων.

Για να διερευνήσουμε περαιτέρω την απόδοση της ρίγανης, μετρήσαμε την συνολική περιεκτικότητα αιθερίων ελαίων, όπως και τις κυριότερες αρωματικές ουσίες τους, καρβακρόλη και κυμίνη. Στο Σχήμα 5 φαίνεται ότι η περιεκτικότητα μειώθηκε στην μεταχείριση M-1 σε σχέση με τον μάρτυρα, προφανώς λόγω της επιβάρυνσης σε Pb. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι στη μεταχείριση M-2 η περιεκτικότητα αυξήθηκε σε σχέση με το M-1 (αλλά όχι σημαντικά). Είναι πιθανό αυτό να συνέβη λόγω της αύξησης της περιεκτικότητας σε N. Παρόμοια ήταν η πορεία των επιμέρους ουσιών, καρβακρόλης και κυμίνης. Αυτό το εύρημα δεν συμφωνεί με τα αποτελέσματα των Ninou et al. (2017), οι οποίοι βρήκαν ότι η περιεκτικότητα σε αιθέρια έλαια δεν άλλαξε με την χορήγηση N.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ρίγανη απορρόφησε υψηλές συγκεντρώσεις Pb στη ρίζα, αλλά όχι πολύ μεγάλη στην υπέργεια βιομάζα. Επίσης δεν φάνηκε να επηρεάζεται αρνητικά η υπέργεια βιομάζα της. Αυτό έγινε λόγω της παράλληλης χορήγησης N, το οποίο αύξησε την ανάπτυξη του φυτού. Επίσης η περιεκτικότητα σε αιθέρια έλαια, αν και μειώθηκε με την αύξηση της προσθήκης Pb, έτεινε να αυξηθεί με την χορήγηση N. Συμπεραίνουμε ότι σε εδάφη ρυπασμένα με Pb η ρίγανη μπορεί να αποτελέσει μία πιθανή εναλλακτική καλλιέργεια ιδίως κατόπιν χορήγησης ικανοποιητικής ποσότητας N, καθώς η συγκέντρωση Pb που απορροφά στο υπέργειο τμήμα της δεν είναι απαγορευτική και η περιεκτικότητα σε αιθέρια έλαια δεν επηρεάζεται σημαντικά όπου χορηγείται παράλληλα N.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Antoniadis, V., Robinson, J.S., Alloway, B.J. 2008. Effects of short-term pH fluctuations on cadmium, nickel, lead, and zinc availability to ryegrass in a sewage sludge-amended field. *Chemosphere* 71, 759–764.
- Antoniadis, V., Levizou, E., Shaheen, S.M., Ok, Y.S., Sebastian, A., Baum, C., Prasad, M.N.V., Wenzel, W.W., and Rinklebe, J. 2017. Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation—A review. *Earth-Science Reviews* 171, 621-645.
- Antoniadis, A., Zanni, A.A., Levizou, E., Shaheen, S.M., Dimirkou, A., Bolan, N., Rinklebe, J. 2018. Modulation of hexavalent chromium toxicity on *Origanum vulgare* in an acidic soil amended with peat, lime, and zeolite. *Chemosphere* 195, 291-300.
- Ninou, E.G., Paschalidis, K.A., Mylonas, I.G., Vasilikiotis, C., Mavromatis, A.G. 2017. The effect of genetic variation and nitrogen fertilization on productive characters of Greek oregano. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil and Plant Science* 67, 372-379.
- Rahman, M.S., Khan, M.D.H., Jolly, Y.N., Kabir, Akter, S., Salam, A. 2019. Assessing risk to human health for heavy metal contamination through street dust in the Southeast Asian Megacity: Dhaka, Bangladesh. *Science of the Total Environment* 660, 1610-1622.
- Sotiropoulou, D.E., Karamanos, A.J. 2010. Field studies of nitrogen application on growth and yield of Greek oregano (*Origanum vulgare* ssp. *hirtum* (Link) Ietswaart). *Industrial Crops and Products* 32, 450-457.

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΦΡΕΣΚΟΥ ΚΑΙ ΑΠΑΝΘΡΑΚΩΜΕΝΟΥ (BIOCHAR) ΑΧΥΡΟΥ ΣΙΤΟΥ ΣΕ ΟΡΙΣΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΥΟ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΕΔΑΦΩΝ

Μαρίνα Κουϊμτζή, Σοφία Κωστοπούλου & Αθηνά Παυλάτου-Βε

ΑΠΘ, Τμήμα Γεωπονίας, Εργ. Εδαφολογίας 541 24, Θεσσαλονίκη, e-mail: skostop@agro.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης φρέσκων και απανθρακωμένων (biochar) υπολειμμάτων καλλιέργειας σίτου στην ποιότητα ενός πηλώδους και ενός αμμώδους εδάφους. Η αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου πυρόλυσης μείωσε το ρυθμό αποικοδόμησης του biochar ενώ η υφή του εδάφους δεν τον επηρέασε. Αντιθέτως, η ανοργανοποίηση του άχυρου στο πηλώδες έδαφος ήταν υψηλότερη. Η προσθήκη biochar: α) αύξησε εξ ίσου με το άχυρο την οργανική ουσία των εδαφών, β) αύξησε την ηλεκτρική αγωγιμότητα ενώ δεν παρατηρήθηκε αύξηση με το άχυρο γ) δεν μετέβαλε την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων δ) μετέβαλε την κατανομή μεγέθους των συσσωματωμάτων προς τιμές ευνοϊκότερες για την ανάπτυξη των φυτών και ε) αύξησε τη σταθερότητα των συσσωματωμάτων των δύο εδαφών αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σύγκριση με το άχυρο. Η θερμοκρασία και ο χρόνος πυρόλυσης επηρέασαν τις μεταβολές.

Λέξεις κλειδιά: άχυρο, biochar, υφή εδάφους, ανοργανοποίηση C, συσσωμάτωση

EFFECT OF WHEAT STRAW AND OF WHEAT STRAW CHARCOAL (BIOCHAR) ADDITION ON SOME PROPERTIES OF TWO DIFFERENT SOILS

Marina Kouimtzi, Sofia Kostopoulou and Athina Pavlatou-Ve

Laboratory of Soil Science, School of Agriculture, A.U.Th., 54124 Thessaloniki, Greece e-mail: skostop@agro.auth.gr

ABSTRACT

We studied the effect of wheat straw and of biochar (charcoal produced by pyrolysis of wheat straw) on the quality of two agricultural soils with different texture. The increase of pyrolysis time and temperature decreased the mineralization rate of biochar while soil texture had no effect. On the contrary, wheat straw mineralization was higher in the loamy soil in comparison to the sandy one. Biochar addition: a) increased soil organic matter as the wheat straw b) increased the electrical conductivity while no change was detected with wheat straw c) did not change the cation exchange capacity d) shifted the aggregate size distribution of both soils to values more favorable for plant growth and e) increased aggregate stability of both soils but to a minor extent than did the wheat straw. Temperature and time of pyrolysis affected the changes.

Keywords: wheat straw, biochar, soil texture, C mineralization, aggregation

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε μια προσπάθεια εξοικονόμησης οικονομικών και φυσικών πόρων τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει προσελκύσει η παραγωγή πυρολυμένης βιομάζας (biochar) (Valili και συν., 2013; Oleszczuk και συν., 2012; Cruz, 2012) αγροτικών και βιομηχανικών παραπροϊόντων όπως κουκούτσια και πυρήνες ελιάς, ριζίδια κριθαριού, φλοιός από κορμό πεύκου, φλούδες πορτοκαλιού, κόκκους καφέ κλπ. (Zhang και συν., 2013). Το biochar παράγεται με πυρόλυση (θέρμανση σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου). Σκοπός είναι η θερμική διάσπαση της κυτταρίνης (240 – 350 °C), της ήμι-κυτταρίνης (200 – 260 °C) και της λιγνίνης (280 – 500 °C) που περιέχονται στην πρώτη ύλη. Η σύσταση των τελικών προϊόντων εξαρτάται κυρίως από τον ρυθμό της θέρμανσης και από την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα (Yang, 2007). Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, αυξάνεται και η περιεκτικότητα σε άνθρακα του biochar, αυξάνοντας κι αυτό με τη σειρά του την ειδική επιφάνεια του biochar. Κατά την πυρόλυση περίπου το 50% του άνθρακα που περιέχεται στην αρχική πηγή βιομάζας μπορεί να συγκρατηθεί μέσα στο παραγόμενο biochar, ωστόσο τα ποσοστά ανάκτησης εξαρτώνται από την εκάστοτε συνολική διαδικασία πυρόλυσης (Atkinson και συν., 2010). Η ποικιλία στις φυσικές και χημικές ιδιότητές του biochar εξαρτάται από το υλικό που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη, τη διαθεσιμότητα οξυγόνου και τις θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης (Agrafioti και συν., 2014; Atkinson και συν., 2010).

Σύμφωνα με τη Διεθνή Πρωτοβουλία για το Biochar (IBI), το biochar είναι ένας ξυλάνθρακας που μπορεί να ενσωματωθεί στο έδαφος τόσο για γεωργικά όσο και για περιβαλλοντολογικά οφέλη. Η πορώδης δομή του biochar το καθιστά ελκυστικό ως εδαφοβελτιωτικό διότι θεωρείται ότι αυξάνει τη συγκράτηση του νερού και την ειδική επιφάνεια του εδάφους (Manya, 2012). Στα έμμεσα οφέλη που προκύπτουν από τη χρήση πυρολυμένης βιομάζας είναι η αύξηση της μικροβιακής δραστηριότητας λόγω της μείωσης της τοξικότητας του εδάφους από βάρεια μέταλλα και αύξησης της προσωρινής δέσμευσης θρεπτικών ουσιών και νερού (Zhang και συν., 2013; Karami και συν., 2011; Wang και συν., 2015). Έτσι, το biochar μπορεί να υποστηρίξει τη δομική συγκρότηση του εδάφους ενισχύοντας την αλληλεπίδραση μικροοργανισμών και εδαφικών τεμαχιδίων προς σχηματισμό συσσωματωμάτων (Quinet al., 2014). O Brodowski et al. (2006) παρατήρησαν ότι το biochar στο έδαφος μπορεί να συνδεθεί με την ανόργανη στερεά φάση προς συσσωματώματα, τα οποία με τη σειρά τους το προστατεύουν από οξείδωση και αποσύνθεση. Το biochar στο έδαφος μπορεί να αυξήσει και την σταθερότητα των συσσωματωμάτων (Biederman & Harpole, 2013; Lehmann και συν., 2006). Οι Du et al. (2016) αναφέρουν ότι η προσθήκη biochar βελτίωσε σημαντικά το σχηματισμό σταθερών μακροσυσσωματωμάτων σε γεωργικά εδάφη. Ειδικά οι υψηλές προσθήκες είχαν παρόμοια αποτελέσματα στη δομική σταθερότητα των εδαφών με αυτά της ενσωμάτωσης των υπολειμμάτων της καλλιέργειας. Η προσθήκη του biochar στο έδαφος μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στο pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και τη συγκράτηση των θρεπτικών συστατικών (Atkinson και συν., 2010). Σύμφωνα με τους Martinez-Ballesta et al., (2006) το biochar που παράγεται σε υψηλή θερμοκρασία πυρόλυσης (>500°C) όταν προστίθεται στο έδαφος είναι πιθανόν να αυξήσει την αλατότητα του.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης φρέσκων και απανθρακωμένων (biochar) υπολειμμάτων καλλιέργειας σίτου (*Triticum spp*) στην ποιότητα δυο διαφορετικών ως προς την υφή, γεωργικών εδαφών της Ελλάδας. Ερευνήθηκε η επίδραση α) του χρόνου και της θερμοκρασίας πυρόλυσης και β) της υφής του εδάφους στην ανοργανοποίηση του C του προστιθέμενου οργανικού υλικού και στη μεταβολή ορισμένων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των εδαφών.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Έδαφος

Χρησιμοποιήθηκαν δύο επιφανειακά (0-15cm) εδάφη με διαφορετική υφή, ένα αμμώδες (90 % άμμος, 2 % ιλύς, 8 % άργιλος) από την περιοχή του Πύργου Ηλείας και ένα πηλώδες (35 % άμμος, 39 % ιλύς, 26 % άργιλος) από τα Τρίκαλα. Τα εδαφικά δείγματα αεροξηράνθηκαν, λειοτριβήθηκαν και πέρασαν από κόσκινο με διάμετρο οπών 2mm.

2.2. Biochar

Άχυρο σίτου συλλέχθηκε μετά τη συγκομιδή και χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την παραγωγή του biochar. Το φυτικό υλικό τεμαχίστηκε σε μέγεθος τεμαχιδίων <5mm και ξηράθηκε στους 70°C για 48 ώρες. Ξηρό άχυρο τοποθετήθηκε σε μεταλλικούς κυλίνδρους οι οποίοι σφραγίστηκαν με αλουμινόχαρτο για να διασφαλισθούν συνθήκες έλλειψης οξυγόνου κατά την καύση. Στα φύλλα του αλουμινόχαρτου δημιουργήθηκαν μικρές οπές για την απελευθέρωση των αέριων προϊόντων της καύσης (Khadema and Raiesib, 2017). Τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε φούρνο και θερμάνθηκαν: α) στους 250°C και β) στους 500°C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας τους 10°C/min. Ο χρόνος πυρόλυσης (20min και 1 h) αναφέρεται στον χρόνο παραμονής των δειγμάτων στην αντίστοιχη επιθυμητή θερμοκρασία. Έτσι παρήχθησαν τέσσερις διαφορετικοί τύποι biochar (250/20, 250/60, 500/20 και 500/60). Τα τελικά προϊόντα της πυρόλυσης όπως και άχυρο, πέρασαν από κόσκινο με διάμετρο οπών 2mm και αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά δοχεία, σε ξηρές συνθήκες. Στον Πίνακα 2 φαίνονται ορισμένες χημικές ιδιότητες των 4 τύπων biochar που παρήχθησαν όπως επίσης και του ξηρού άχυρου. Ο προσδιορισμός των Ν και C έγινε με στοιχειακό αναλυτή και των pH και EC σε 1:5 υδατικό αιώρημα.

Πίνακας 1: Χημικές ιδιότητες των 4 τύπων biochar και του άχυρου

	N %	C %	C/N	pH	EC μS/cm
b-250/20'	0,73	46,63	63,87	6,18	1697
b-250/60'	0,84	52,71	62,75	6,33	1244
b-500/20'	0,91	52,97	58,52	8,53	3280
b-500/60'	1,05	57,45	54,71	7,96	3460
Άχυρο	0,70	45,00	64,30	6,45	1673

2.3 Μεταχειρίσεις

Σε εδαφικά δείγματα βάρους 50gr έγινε προσθήκη 0,5gr Biochar ή 0,5gr άχυρου (1% κ.β.). Ως μάρτυρας χρησιμοποιήθηκε έδαφος χωρίς καμία προσθήκη.

Τα παραπάνω δείγματα (2 εδάφη x6 μεταχειρίσεις x2 επαναλήψεις=24) τοποθετήθηκαν σε γυάλινα αεροστεγή δοχεία και αφού διυγράνθηκαν με ποσοστό υγρασίας για το μεν αμμώδες έδαφος 10% κ.β. και για το δε πηλώδες 15 %κ.β. (Siguaetal., 2014), επώασθησαν σε σταθερές συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας (20-23°C) επί 2 μήνες. Κατά τη διάρκεια της επώασης προσδιορίστηκε η μικροβιακή αναπνοή σύμφωνα με τον Rowell (1994) για να εκτιμηθεί ο ρυθμός ανοργανοποίησης του άνθρακα των 4 τύπων biochar και του άχυρου που προστέθηκαν στα δύο εδάφη.

Μετά το τέλος της επώασης, τα εδαφικά δείγματα αεροξηράνθηκαν, πέρασαν από κόσκινο με διάμετρο οπών 8mm και προσδιορίστηκε η κατανομή μεγέθους των συσσωματωμάτων με ξηρό κοσκίνισμα, σε μία σειρά κοσκίνων μεγέθους 2, 1, 0,5 και 0,25mm. Η σταθερότητα των συσσωματωμάτων στη διαβροχή (ΣΣ) προσδιορίστηκε σε συσσωματώματα μεγέθους 2-1mm με την μέθοδο του υγρού κοσκίνισματος και χρήση ενός κόσκινου με διάμετρο οπών 0,25mm (Nimmo and Perkins, 2002).

Στη συνέχεια τα εδάφη λειοτριβήθηκαν σε μέγεθος <2mm και στη λεπτή γηπροσδιοριστήκαν το pH σε εκχύλισμα εδάφους-νερού 1:2,5 (McLean, 1982), η Ειδική Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (EC) σε εκχύλισμα πάστας κορεσμού με αγωγιμόμετρο (Αλεξιάδης 1967) και η Οργανική Ουσία με τη μέθοδο της υγρής καύσης (Nelson και Sommers, 1982).

2.4 Στατιστική ανάλυση

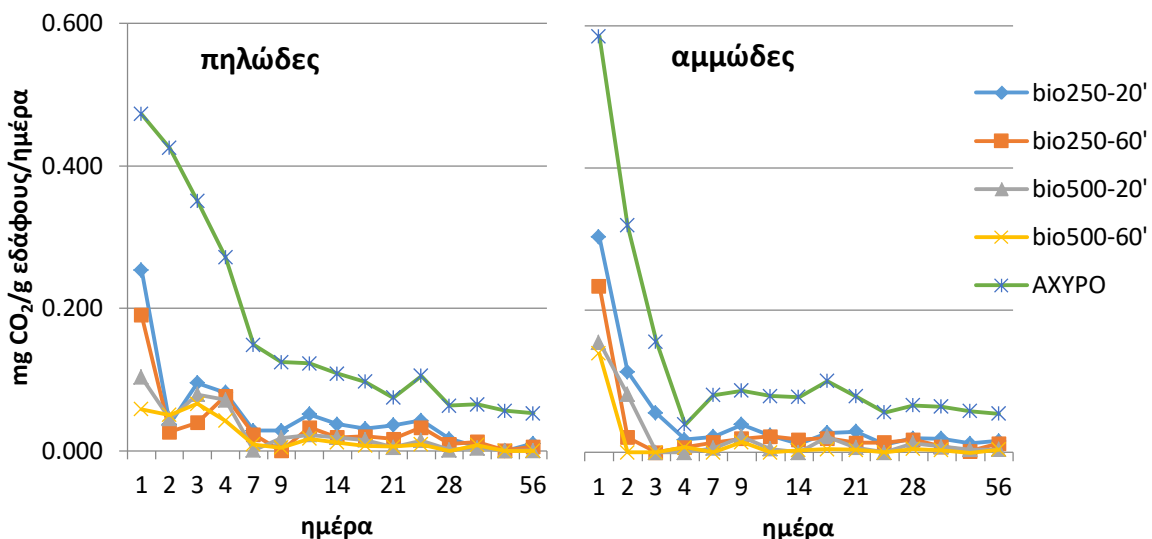
Πραγματοποιήθηκε με ανάλυση παραλλακτικότητας κατά ένα παράγοντα (ANOVA). Το επίπεδο σημαντικότητας όλων των στατιστικών ελέγχων προκαθορίστηκε σε $\alpha=0,05$. Οι συγκρίσεις μέσω των όρων έγιναν με το τεστ της ελάχιστης σημαντικής διαφοράς (LSD).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Εδαφική αναπνοή

Στο Σχ. 1 φαίνεται ο ρυθμός έκλυσης CO_2 για τις διάφορες μεταχειρίσεις, κατά την διάρκεια των 56 ημερών προσδιορισμού της εδαφικής αναπνοής. Το CO_2 που εκλύεται από τον μάρτυρα και οφείλεται στην ανοργανοποίηση της οργανικής ουσίας του εδάφους έχει αφαιρεθεί, έτσι ώστε οι τιμές να είναι αντιπροσωπευτικές α) της ανοργανοποίησης του C των προστιθέμενων άχυρου και biochar και β) της επίδρασης της υφής κάθε εδάφους (Song et al., 2016).

Το άχυρο είχε πολύ μεγαλύτερο ρυθμό αποικοδόμησης σε σχέση με τις μεταχειρίσεις με biochar και στα δύο εδάφη. Ο ρυθμός αποικοδόμησης των biochar ακολουθούσε τη σειρά 250-20 > 250-60 >> 500-20 >= 500-60, με την επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης να είναι μεγαλύτερη από αυτή του χρόνου πυρόλυσης (Σχ. 1).

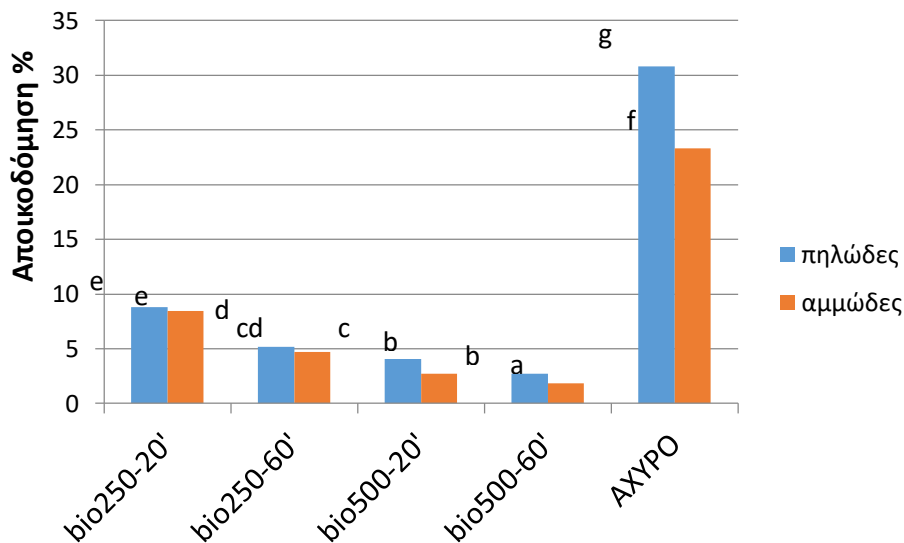


Σχήμα 1: Ρυθμός έκλυσης CO_2 κατά την διάρκεια επώασης 56 ημερών στα δύο εδάφη

Η ανοργανοποίηση του C έγινε σε δύο φάσεις, μία ταχεία στη αρχή της επώασης και εν συνεχεία επιβραδύνθηκε βαθμιαία έως ένα σχετικά σταθερό ρυθμό. Για όλα τα υλικά, το μέγιστο της ανοργανοποίησης παρατηρήθηκε την 1^η μέρα και στα δύο εδάφη με τις υψηλότερες τιμές να

παρατηρούνται στο αμμώδες (Σχ. 1). Όμως, ήδη από τη δεύτερη ημέρα και για το υπόλοιπο της επώασης, η κατάσταση αντιστρέφεται και ο ρυθμός ανοργανοποίησης όλων των υλικών ήταν υψηλότερος στο πηλώδες έδαφος. Η μείωση του ρυθμού αποικοδόμησης που παρατηρήθηκε μετά την 7^η ημέρα στο πηλώδες και μετά την 3^η ημέρα στο αμμώδες οφείλεται στην εξάντληση των εύκολα αποικοδομήσιμων οργανικών υπολειμμάτων (Wongetal., 1998).

Στο Σχήμα 2 φαίνεται το ποσοστό (%) της αποικοδόμησης του άχυρου και των 4 biochar, στα δύο εδάφη, όπως αυτό υπολογίστηκε από το συνολικό CO₂ που εκλύεται σε 56 ημέρες και την ποσότητα του προστιθέμενου οργανικού C (WolfandWagner, 2005). Από το συγκριτικό διάγραμμα φαίνεται ότι το biochar αποικοδομείται στα εδάφη πολύ πιο αργά (8,8 – 2,7 %) σε σύγκριση με το άχυρο (30,8 – 23,3 %) και η διαφορά ήταν στατιστικά σημαντική. Παρόμοια ποσοστά αποικοδόμησης biochar σε σχέση με μη εξανθρακωμένο οργανικό υλικό αναφέρουν οι Mukherjee et al., (2016) και υποστηρίζουν ότι η διαφορά οφείλεται στη δύσκολα αποικοδομήσιμη φύση του biochar και την ικανότητα του να σταθεροποιείται στα εδάφη σε μικρό χρονικό διάστημα. Η αποικοδόμηση των biochar επηρεάστηκε κυρίως από τη θερμοκρασία πυρόλυσης και δευτερευόντως από τον χρόνο πυρόλυσης. Στο συγκριτικό διάγραμμα παρατηρείται ότι μεταξύ των μεταχειρίσεων με biochar αποικοδομείται εντονότερα αυτό με την μικρότερη θερμοκρασία και χρόνο πυρόλυσης (bio 250-20). Σύμφωνα με τους Hale et al. (2012) και Sprokas et al. (2011) η υψηλή θερμοκρασία πυρόλυσης παίζει σημαντικό ρόλο στη δομή του biochar καθώς δημιουργούνται σύνθετοι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που πιθανόν έχουν τοξική επίδραση στους μικροοργανισμούς που αποικοδομούν τον άνθρακα.



Σχήμα 2: Συγκριτικό διάγραμμα της αποικοδόμησης του C στα δύο εδάφη την 56 ημέρα.

Η υφή του εδάφους δεν μετέβαλε το ποσοστό του χαμηλής θερμοκρασίας πυρόλυσης biochar που αποικοδομείται σε δύο μήνες. Αντιθέτως, η ανοργανοποίηση του υψηλής θερμοκρασίας πυρόλυσης biochar και του άχυρου στο πηλώδες έδαφος ήταν στατιστικά σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με το αμμώδες.

3.2 Χημικές και φυσικές ιδιότητες των εδαφών

Στον Πίνακα 2 φαίνεται η μεταβολή ορισμένων ιδιοτήτων των δύο εδαφών μετά την προσθήκη των 4 τύπων biochar και του άχυρου και επώαση των δύο μηνών σε σταθερές συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας.

3.2.1 Χημικές ιδιότητες

Ο οργανικός άνθρακας αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά ελέγχου ποιότητας του εδαφους. Και στα δύο εδάφη παρατηρήθηκε αύξηση του οργανικού άνθρακα σε όλες τις προσθήκες σε σχέση με το μάρτυρα ενώ δεν υπήρξαν διαφορές μεταξύ των διαφόρων υλικών που προστέθηκαν. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν οι Zhangetal., (2017) για ένα πηλώδες έδαφος.

Πίνακας 2: Χημικές και φυσικές ιδιότητες των δύο εδαφών μετά την προσθήκη των biochar και άχυρου και επώαση δύο μηνών

ΠΗΛΩΔΕΣ					
	ΟΡΓ. C%	pH	EC μ S/cm	I.A.K	Σ.Σ. %
ΜΑΡΤΥΡΑΣ	0,574 a	8,10 a	202,5 a	26,45 a	43,59 a
bio250-20'	1,334 b	8,24 a	359,0 c	28,00 a	46,94 ab
bio250-60'	1,350 b	8,15 a	368,0 c	27,22 a	61,20 c
bio500-20'	1,148 b	8,21 a	460,0 d	28,54 a	41,24 a
bio500-60'	1,215 b	8,18 a	473,0 d	27,90 a	51,26 b
ΑΧΥΡΟ	1,334 b	8,30 a	317,0 b	27,63 a	75,36 d
ΑΜΜΩΔΕΣ					
	ΟΡΓ. C%	pH	EC μ S/cm	I.A.K	Σ.Σ. %
ΜΑΡΤΥΡΑΣ	0,177 a	8,50 a	163,3 a	12,56 a	25,56 a
bio250-20'	0,407 b	8,42 a	254,5 c	10,73 a	37,43 b
bio250-60'	0,337 b	8,44 a	263,5 c	14,14 a	42,07 bc
bio500-20'	0,355b	8,47 a	369,0 d	12,05 a	38,46 b
bio500-60'	0,408 b	8,60 a	353,5 d	13,08 a	48,63 c
ΑΧΥΡΟ	0,461 b	8,48 a	181,4 b	10,21 a	68,77 d

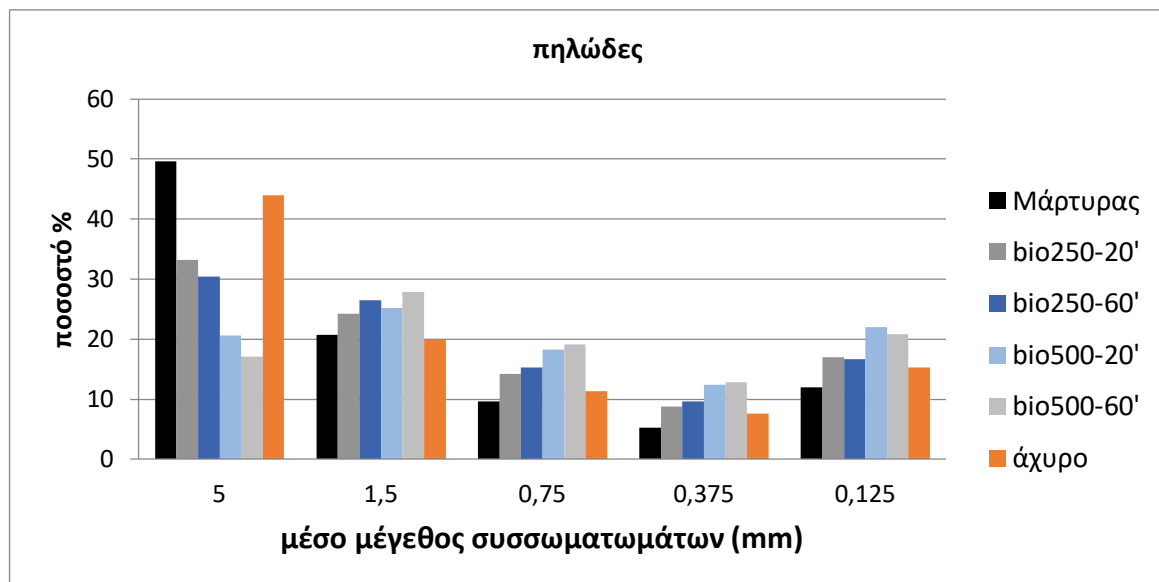
Η προσθήκη του biochar του άχυρου δεν επηρέασε το pH κανενός εδαφους (Πιν. 2). Πιθανόν αυτό οφείλεται στο ότι α) το pH των εδαφών ήταν ήδη αλκαλικό (8,36 και 8,43) και είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε CaCO_3 και β) ότι το pH των biochar δεν ήταν υψηλότερο από αυτό των εδαφών (Πιν. 1). Επίσης, οι VanZwietenetal., (2010) δεν παρατήρησαν μεταβολή του pH μετά την προσθήκη biochar σε ασβεστούχο έδαφος.

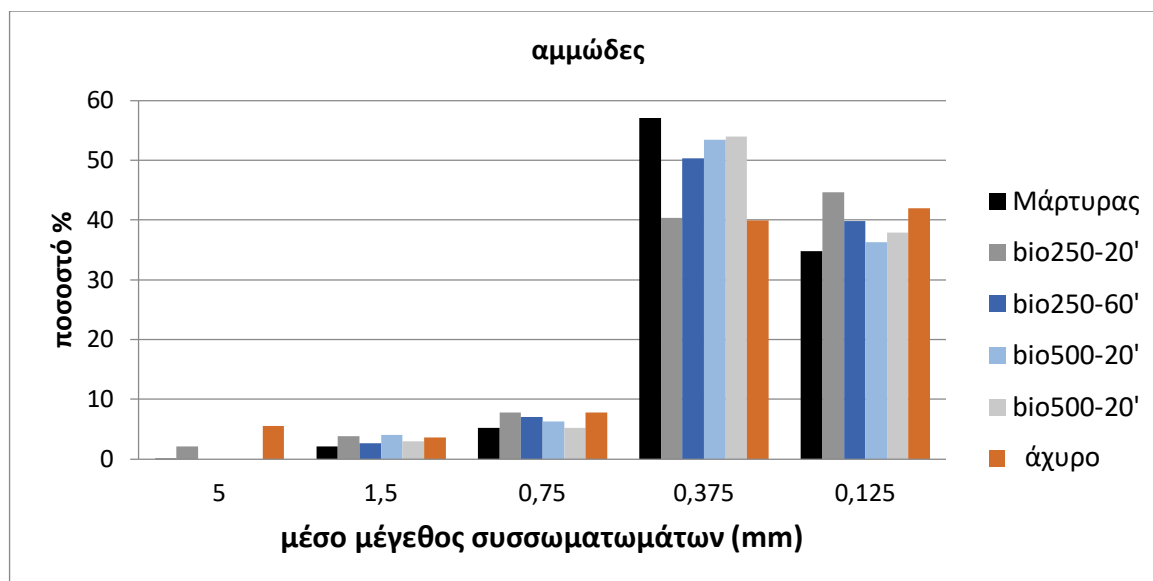
Το biochar έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (Πιν. 1) διότι περιέχει ένα μεγάλο αριθμό βασικών ιόντων τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση της EC του εδαφους (Shahetal., 2017). Όλες οι μεταχειρίσεις αύξησαν σημαντικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα και των δύο εδαφών κατά τη σειρά: άχυρο < bio250 < bio500. Η αύξηση φαίνεται ότι εξαρτάται από τη θερμοκρασία αλλά όχι και από τον χρόνο πυρόλυσης. Στο πηλώδες έδαφος παρατηρήθηκε μεγαλύτερη αύξηση σε σχέση με το αμμώδες.

Ο Atkinson et al., (2010) βρήκαν ότι η προσθήκη biochar αυξάνει την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) του εδάφους. Αντίθετα οι Novak et al., (2009) αναφέρουν ότι η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) ήταν αμελητέα, ακόμα και σε προσθήκη της τάξης του 2%. Στη παρούσα έρευνα η ΙΑΚ δεν παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές με την προσθήκη biochar στα εδάφη σε σχέση με τον μαρτύρα. Βρέθηκε όμως ότι τα ανταλλάξιμα Κ και Να αυξήθηκαν σε σχέση με το μαρτύρα τόσο στο πηλώδες όσο και στο αμμώδες έδαφος. Η αύξηση ήταν ανάλογη του χρόνου και της θερμοκρασίας πυρόλυσης.

3.2.2 Φυσικές ιδιότητες

Στο Σχήμα 3 φαίνεται η κατανομή μεγέθους των συσσωματωμάτων στα δύο εδάφη. Στο πηλώδες έδαφος μειώθηκαν τα ποσοστά των πολύ μεγάλων (2-8mm) συσσωματωμάτων και αυξήθηκαν όλων των υπολοίπων κατηγοριών μεγέθους. Παρατηρήθηκε ότι το biochar που παράγεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασίας πυρόλυσης επηρεάζει εντονότερα τη ΚΜΣ καθώς η μεταβολή των ποσοστών των διαφόρων κλάσεων μεγέθους συσσωματωμάτων σε σχέση με τον μαρτύρα ακολουθούσε τη σειρά: άχυρο < 250-20 = 250-60 < 500-20 = 500-60.





Σχήμα 3: Κατανομή μεγέθους συσσωματωμάτων στα δύο εδάφη στις διάφορες μεταχειρίσεις.

Στο αμμώδες έδαφος, τα ποσοστά όλων των κλάσεων μέσου μεγέθους > 0,75mm αυξήθηκαν εις βάρος των 0,5-0,25mm συσσωματωμάτων και η μεταβολή ακολουθούσε τη σειρά: άχυρο > 250-20 > 250-60 > 500-20 > 500-60. Φαίνεται λοιπόν ότι η προσθήκη biochar έστρεψε την ΚΜΣ και των δύο εδαφών προς μεγάθη συσσωματωμάτων ευνοϊκότερα για την ανάπτυξη των φυτών. Οι Duetal., (2017) αναφέρουν ότι η προσθήκη biochar αύξησε τα 250–2000 μm μακροσυσσωματώματα σε σχέση με τον μάρτυρα αλλά σε σύγκριση με την προσθήκη άχυρου η βελτίωση της συσσωμάτωσης ήταν περιορισμένη.

Όλες οι μεταχειρίσεις, γενικά αύξησαν την ΣΣ των εδαφών σε σχέση με τον αντίστοιχο μάρτυρα (Πιν. 2). Ωστόσο, η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρήθηκε στην μεταχείριση με τη προσθήκη άχυρου και στα δύο εδάφη. Στο πηλώδες έδαφος η αύξηση ήταν σημαντική μόνο για τα δύο biochar με μεγάλο χρόνο πυρόλυσης. Στο αμμώδες έδαφος, παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές σε σχέση με τον μάρτυρα σε όλες τις μεταχειρίσεις με biochar. Μεταξύ των μεταχειρίσεων, και σε αυτό το έδαφος η αύξηση ήταν μεγαλύτερη για τον μεγάλο χρόνο πυρόλυσης ενώ η θερμοκρασία πυρόλυσης δεν επηρεάζει το αποτέλεσμα. Αύξηση της σταθερότητας στη διαβροχή σε μακροσυσσωματώματα διαφορετικών εδαφών μετά από προσθήκη biochar και επώαση αναφέρουν και οι Herathetal. (2013).

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου πυρόλυσης μείωσε το ρυθμό αποικοδόμησης του biochar ενώ ο τύπος του εδάφους δεν τον επηρέασε. Η προσθήκη biochar στα εδάφη: α) αύξησε εξ ίσου με το άχυρο την οργανική ουσία, για τα biochar χαμηλής θερμοκρασίας πυρόλυσης β) αύξησε την ηλεκτρική αγωγιμότητα των εδαφών. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδήγησε σε υψηλότερες τιμές EC ενώ δεν παρατηρήθηκε αύξηση της EC με το άχυρο γ) αύξησε τα ανταλλάξιμα K και Na των δύο εδαφών ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου πυρόλυσης ενώ οι συγκεντρώσεις των Ca και Mg δεν μεταβλήθηκαν δ) μείωσε το μέσο μέγεθος των συσσωματωμάτων του πηλώδους εδάφους και αύξησε αυτό του αμμώδους προς τιμές ευνοϊκότερες για την ανάπτυξη των φυτών. Η αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου πυρόλυσης επηρέασαν τη μεταβολή και ε) αύξησε τη σταθερότητα των συσσωματωμάτων και των δύο εδαφών αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σύγκριση με το άχυρο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Agrafioti, E., Kalderis, D., and Diamadopoulos, E., 2014. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 133, 309-314.
- Atkinson, C., Fitzgerald, J., and Hipsley, N., 2010. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant Soil*, 337, 1-18.
- Biederman, L.A. and Harpole, W.S., 2013. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *GCB Bioenergy* 5, 202–214
- Brodowski, S., John B., Flessa H. and Amelung W., 2006. Aggregate occluded black carbon in soil. *European J. Soil Sci.*, 57, 539–546.
- Cruz D.C., 2012. “Production of Bio-coal and Activated Carbon from Biomass”, Electronic Thesis and Dissertation Repository, Western University, Ontario.
- Du Z-L., Zhao J-K., Wang Y-D. and Zhang Q-Z., 2017. Biochar addition drives soil aggregation and carbon sequestration in aggregate fractions from an intensive agricultural system. *J Soils Sediments* 17, 581–589.
- Hale, S.E., Lehmann, J., Rutherford, D., Zimmerman, A.R., Bachmann, R.T., Shitumbanuma, V., O’Toole, A., Sundqvist, K.L., Arp, H.P., Cornelissen, G., 2012. Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2830–2838.
- Herath H.M.S.K., Camps-Arbestain Marta and Hedley Mike, 2013. Effect of biochar on soil physical properties in two contrasting soils: An Alfisol and an Andisol. *Geoderma* 209–210: 188–197.
- Karami N., Clemente R., Moreno-Jiménez E., Leppä N.W., and Beesley L, 2011. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass. *J. of Hazardous Materials*, 191: 41–48.
- Khadem A. and Raiesi F., 2017. Responses of microbial performance and community to corn biochar in calcareous sandy and clayey soils. *Applied Soil Ecology* 114, 16–27.
- Lehmann, J., Gaunt, J., and Rondon, M., 2006. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems—a review. *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change* 11, 395–419.
- Manya J.J., 2012. Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 7939–7954.
- Martinez-Ballesta M.C., Silva C., López-Berenguer C., Cabañero F.J., and Carvajal M., 2006. Plants aquaporins: new perspectives on water and nutrient uptake in saline environment *Plant Biol.*, 18, 535–546.
- Mc Lean E. O., 1982. Soil pH and lime requirement. In: *Methods of soil analysis, Part 2. Chemical and microbiological properties*. Page A. L., Miller R. M. and Keeney D. R. (eds). SSSA p.p. 199-224.
- Mukherjee S., Weiermueller L., Tappe W., Vereecken H. and Burauel P., 2016. Microbial respiration of biochar- and digestate-based mixtures. *Biol. Fertil. Soils* 52, 151–164.
- Nelson D.W. and Sommers L.E., 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. In *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and microbiological properties*. Page A.L., Miller R.M. and Keeney D.R. (eds). S.S.S.A., Madison, Wisconsin, U.S.A. p.539-580.
- Nimmo J.R. and K.S. Perkins, 2002. Aggregate stability and size distribution. In *Methods of Soil Analysis, Part 4*: SSSA. Madison, Wisconsin, U.S.A. 317-328.
- Novak J.M., Busscher W.J., Laird D.L., Ahmedna M., Watts D.W. and Mohamed A. S. Niandou M.A.S., 2009. Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal Plain Soil. *Soil Sci.* 174, 105-112.
- Oleszczuk P., Hale S.E., Lehmann J. and Cornelissen G., 2012. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. *Bioresource Technology*, 111, 84–91.

- Quin, P.R., Cowie, A.L., Flavel, R.J., Keen, B.P., Macdonald, L.M., Morris, S.G., Singh, B.P., Young, I.M. and Van Zwieten, L., 2014. Oil mallee biochar improves soil structural properties—A study with x-ray micro-CT. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 191, 142–149.
- Rowell D.L., 1994. Air in soils –Supply and demand. In soil science. Methods and applications. Chapter 6. Addison Wesley Longman Limited, Edinburg, England. 109-130.
- Sigua G.C., Novak J.M., Watts D.W., Cantrell K.B., Shumaker P.D., Stogi A.A. and Johnson M.G., 2014. Carbon mineralization in two ultisols amended with different sources and particle sizes of pyrolyzed biochar. *Chemosphere* 103, 313-321.
- Song D., Xi X., Huang S., Liang G., Sun J., Zhou W. and Wang X. 2016. Short-Term Responses of Soil Respiration and C-Cycle Enzyme Activities to Additions of Biochar and Urea in a Calcareous Soil. *PLoS ONE* 11(9): e0161694. doi:10.1371/journal.
- Shah, T., Khan, S., Shah, P.D.Z., 2017. Soil Respiration, pH and EC as Influenced by Biochar. *Soil Environ.* 36(1): 77-83.
- Spokas, K.A., Novak, J.M., Stewart, C.E., Cantrell, K.B., Uchimiya, M., DuSaire, M.G. and Ro, K.S., 2011. Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar. *Chemosphere* 85, 869–882.
- Valili S., Siavalas G., Karapanagioti H.K., Manariotis I.D., and Christanis K., 2013. Phenanthrene removal from aqueous solutions using well characterized, raw, chemically treated, and charred malt spent rootlets, a food industry by-product. *J. of Environmental Management*, 128, 252-258.
- Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K. Y., Downie, A. and Rust, J., 2010. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant Soil* 327, 235–246.
- Wang S., Gao B., Zimmerman A.R., Li Y., Ma L., Harris W.G. and Migliaccio K.W., 2015. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresource Technology*, 175, 391 – 395.
- Wolf D. and Wagner G., 2005. Carbon transformations and soil organic matter formation. In: Sylvia D, Fuhrmann J, Hartel P, Zuberer S eds. Principles and applications of soil microbiology. New Jersey, USA, Parson Prentice Hall. Pp. 285-332.
- Yang H., Yan R., Chen H., Ho Lee D., and Zheng C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781–1788.
- Zhang X., Wang H., He L., Lu K., Sarmah A., Li J., Bolan N. S., Pei J., and Huang H., 2013. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environmental Science Pollution Research*, 20, 8472-8483.
- Zhang M., Cheng G., Feng H., Sun B., Zhao Y., Chen H., Chen J., Dyck M., Wang X., Zhang J., Zhang A., 2017. Effects of straw and biochar amendments on aggregate stability, soil organic carbon, and enzyme activities in the Loess Plateau, China. *Environ Sci Pollut Res*
- Αλεξιάδης Κ.Α., 1997. Φυσική και χημική ανάλυση του εδάφους. Θεσσαλονίκη.

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΒΛΑΣΤΗΣΗΣ ΣΤΗ
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΟΣ
ΚΑΛΥΨΗΣ ΛΑΤΟΜΙΚΟΥ ΧΩΡΟΥ**

Μ. Αληφραγκή¹, Μ. Ορφανουδάκης², Α. Παυλάτου-Βε³ & Σ. Κωστοπούλου³

¹Δ.Π.Θ., Τμήμα Αγροτικής Ανάπτυξης, 68200, Ορεστιάδα, e-mail: mariaalifragki@yahoo.com

²Δ.Π.Θ., Τμήμα Δασολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, 68200, Ορεστιάδα

³Α.Π.Θ., Τμήμα Γεωπονίας, 54124 Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της βλάστησης στη σταθερότητα των συσσωματωμάτων (ΣΣ) ενός μίγματος κάλυψης λατομικού χώρου ασβεστόλιθου που αποτελείται κυρίως από παραπροϊόντα πυρολουσίτη. Στον υπό ανάπτυξη χώρο φυτεύτηκαν τρία δασικά είδη (πεύκο, κυπαρίσσι και σπάρτο). Στη διάρκεια του πειράματος (3,5 έτη) η ΣΣ στη ριζόσφαιρα των φυτικών ειδών κυμάνθηκε από 81,53 έως 85,93 % και στο υπόλοιπο υπόστρωμα από 79,22 έως 88,55 %. Αρχικά παρατηρήθηκε μείωση της ΣΣ της ριζόσφαιρας. Στις τρεις πρώτες δειγματοληψίες υπήρξαν σημαντικές διαφορές στην ΣΣ μεταξύ της ριζόσφαιρας και του υπόλοιπου υποστρώματος και διαπιστώθηκε πως η επίδραση του φυτικού είδους ήταν στατιστικώς σημαντική. Στο τέλος του πειράματος η ΣΣ στην περιοχή της ριζόσφαιρας αυξήθηκε και δεν διέφερε σημαντικά από του Μάρτυρα (85,47%).

Λέξεις κλειδιά: σταθερότητα συσσωματωμάτων, φυτοαποκατάσταση, παραπροϊόντα πυρολουσίτη

EFFECT OF VEGETATION ON AGGREGATE STABILITY OF LIMESTONE QUARRY COVER MIX

M. Alifragki¹, M. Orfanoudakis², A. Pavlatou-Ve³, & S. Kostopoulou³

¹D.U.Th., Department of Agricultural Development, 68200, Orestiada, Greece, e-mail: mariaalifragki@yahoo.com

²D.U.Th., Department of Forestry and Management of the Environment and Natural Resources, 68200, Orestiada, Greece

³A.U.Th., School of Agriculture, 54124 Thessaloniki, Greece

ABSTRACT

The aggregate stability of limestone quarry cover mix, consisted mainly by pyrolusite's by-products was investigated. Three different plant species (pine, cypress and broom) were planted at the experimental site. During the experiment (3.5 years) the aggregate stability in plant rhizosphere ranged from 81.53 to 85.93 % and in the rest of the substrate the values were 79.22 to 88.55 %. Initially was observed significant decrease of aggregate stability in the rhizosphere. At first three samplings, there were significant differences in aggregate stability between rhizosphere and the rest of the substrate and the effect of the plant species was found to be statistically significant. At the end of the experiment aggregate stability did not differ significantly from the Control (85.47 %).

Keywords: aggregate stability, phytoremediation, pyrolusite's by-products

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εύρεση κατάλληλης ποιότητας εδάφους για εδαφοκάλυψη των διαταραγμένων επιφανειών λατομικών χώρων αποτελεί μείζον πρόβλημα σε κάθε προσπάθεια αποκατάστασης (Lunaet al., 2016). Για την αντιμετώπιση αυτού είτε εισάγεται έδαφος από άλλες περιοχές (LandUseConsultants, 1992), είτε δημιουργείται επί τόπου από υλικά που σχηματίζουν έδαφος. Τα εδάφη αυτά όμως δεν αποκτούν πάντα τα επιθυμητά χαρακτηριστικά για την ανάπτυξη της βλάστησης (Legwailaet al., 2015).

Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες αποκατάστασης των λατομικών χώρων ασβεστόλιθου και έχουν μελετηθεί πολλά υλικά ως εδαφοβελτιωτικά σε διάφορες προσπάθειες αποκατάστασης διαταραγμένων περιοχών (Moreno-Pañaranda et al., 2004; Jordán et al., 2009; Finkenbein et al., 2013; Luna et al., 2016).

Σε ορισμένες από αυτές χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα υλικά προερχόμενα από το ίδιο το λατομείο (Gunn & Bailey, 1993; Jordán et al., 2004; 2008; 2009), τα οποία εμπλουτίστηκαν με οργανική ουσία. Σε όλες σχεδόν τις προσπάθειες αποκατάστασης το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται για την εγκατάσταση βλάστησης αρχικά δεν έχει τα χαρακτηριστικά ενός «υγιούς εδάφους». Στόχος λοιπόν είναι η δημιουργία τέτοιων υποστρωμάτων που με την πάροδο του χρόνου τα φυσικοχημικά και βιολογικά τους χαρακτηριστικά αλλάζουν και βελτιώνεται η ποιότητά τους.

Μια φυσική ιδιότητα που χρησιμοποιείται ως δείκτης των μεταβολών της ποιότητας του υποστρώματος, μεταξύ άλλων, είναι και η σταθερότητα των συσσωματωμάτων (Arshad & Cohen, 1992; Hortensius & Welling, 1996; Arshad & Martin, 2002; An et al., 2013). Η συσσωμάτωση είναι ένας από τους καλύτερους δείκτες γονιμότητας του εδάφους, επειδή συνδυάζει τις φυσικές με τις βιοχημικές ιδιότητες του εδαφικού συστήματος (Young & Crawford, 2004). Επιδρά στην κίνηση και την αποθήκευση του νερού στο έδαφος, στον αερισμό του εδάφους, στη διάβρωση, τη βιολογική δραστηριότητα και την ανάπτυξη των φυτών (Zhang & Miller, 1996). Έτσι, η δημιουργία σταθερών συσσωματωμάτων στη διαβροχή είναι σημαντική για την επιτυχία της αποκατάστασης ως προς τη δομή και τη λειτουργία του υποστρώματος (Harris, 2003). Ωστόσο, η παράμετρος αυτή μεταβάλλεται εξαιρετικά αργά και ως εκ τούτου απαιτούνται αρκετά χρόνια ώστε να παρατηρηθούν σημαντικές μεταβολές (Pascualet et al., 2000).

Αν και η σπουδαιότητά της έχει αναγνωριστεί έχουν γίνει λίγες μελέτες σχετικά με την εξέλιξη της σταθερότητας των συσσωματωμάτων στη διάρκεια προσπαθειών φυσικής αναβλάστησης (Guo et al., 2010) και θεωρείται σκόπιμη η μελέτη της επίδρασης της αναβλάστησης στην ιδιότητα αυτή (An et al., 2013).

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να μελετηθεί η επίδραση της βλάστησης στη σταθερότητα των συσσωματωμάτων του μίγματος κάλυψης του λατομικού χώρου που αποτελείτο από παραπροϊόντα ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας πυρολουσίτη.

2. ΥΛΙΚΑ – ΜΕΘΟΔΟΙ

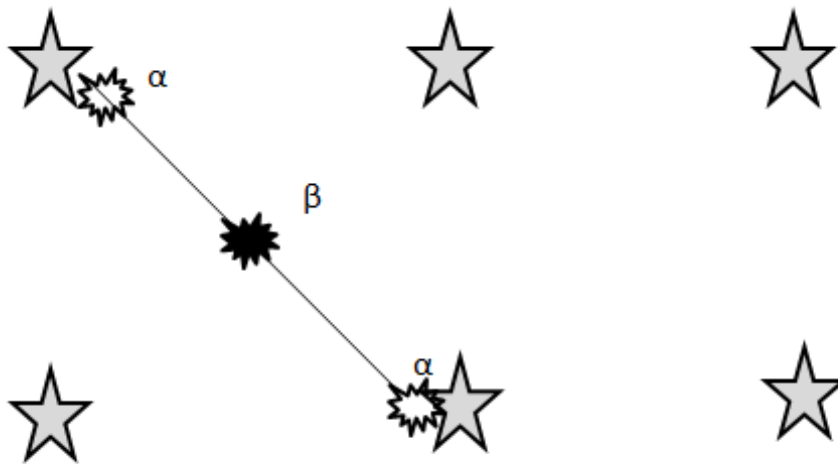
Για την κάλυψη μέρους λατομείου ασβεστόλιθου της Βορείου Ελλάδος χρησιμοποιήθηκε μίγμα παραπροϊόντων ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας πυρολουσίτη (MnO_2) (70 %), άμμου (10 %), εδάφους (10 %), και ρυζοφλοιού (10 %). Ο υπό μελέτη χώρος χωρίστηκε σε 9 ίσα τετράγωνα διαστάσεων 10 x 10 m όπου με τυχαία επιλογή φυτεύτηκαν 3 δασικά φυτικά είδη σε τρεις επαναλήψεις και φυτευτικό σύνδεσμο 1,5 x 1,5 m. Τα είδη που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: πεύκο (*Pinus brutia*), κυπαρίσσι (*Cupressus sempervirens*) και σπάρτο (*Spartium junceum*). Σε κάθε τετράγωνο φυτεύτηκαν 36 φυτά από το ίδιο είδος.

Η εγκατάσταση της βλάστησης έγινε (8 περίπου μήνες μετά την ομοιόμορφη κάλυψη του λατομείου) τον Απρίλιο του 2011. Τον Μάιο της ίδιας χρονιάς έγινε η πρώτη δειγματοληψία μίγματος από πέντε τυχαία σημεία της πειραματικής επιφάνειας και η οποία χρησιμοποιείται ως Μάρτυρας.

Η κοκκομετρική σύσταση του Μάρτυρα ήταν 52,3% τεμαχίδια διαμέτρου άμμου, 28,1% τεμαχίδια διαμέτρου ιλύος και 19,5% τεμαχίδια διαμέτρου αργίλου. Η σταθερότητα των συσσωματωμάτων στη διαβροχή του Μάρτυρα ήταν 85,47% (Kemper & Rosenau, 1986). Επίσης, ο Μάρτυρας περιείχε 30,77% υγρασία (Αλεξιάδης, 1977), το pH του ήταν 8,14 (ηλεκτρομετρικώς σε αιώρημα 1:2,5 H_2O , McLean, 1982), η IAK ήταν 75,93 meq 100 g^{-1} (ως άθροισμα των ανταλλάξιμων κατιόντων K^+ , Na^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} , Thomas, 1982) και η μικροβιακή βιομάζα ήταν 85,84 $gC\text{ g}^{-1}$ (Rowell, 1994).

Ακολούθησαν άλλες πέντε δειγματοληψίες υλικού μίγματος κάλυψης: τον Μάρτιο του 2012 (1^η), τον Σεπτέμβριο του 2012 (2^η), τον Απρίλιο του 2013 (3^η), τον Οκτώβριο του 2013 (4^η) και τον Οκτώβριο του 2014 (5^η).

Στις δειγματοληψίες αυτές λαμβάνονταν δείγματα μίγματος κάλυψης από κάθε τετράγωνο (block), βάθους 0-10 εκ. περίπου. Λαμβάνονταν δείγματα μίγματος κοντά στην ρίζα δύο γειτονικών διαγωνίως φυτών του ίδιου τετραγώνου και ενοποιούνταν ώστε να προκύψει ένα μικτό δείγμα (Εικόνα 1) και αναφέρονται ως δείγματα της περιοχής ριζόσφαιρας. Επίσης, λαμβάνονταν δείγματα μίγματος κάλυψης στη μέση του διάκενου που δημιουργούσαν διαγώνια δυο γειτονικά φυτά του ίδιου τετραγώνου και αναφέρονται ως δείγματα μίγματος υπόλοιπου υποστρώματος. Σε όλες τις δειγματοληψίες τα δείγματα λαμβάνονταν από τα ίδια φυτά, τα οποία είχαν επιλεχτεί να βρίσκονται στην μέση κάθε τετραγώνου.



Εικόνα 1. Σχηματική παράσταση του τρόπου δειγματοληψιών του μίγματος κάλυψης λατομικού χώρου. Τα αστεράκια αντιπροσωπεύουν τα φυτά (*Pinus brutia*, *Cupressus sempervirens* και *Spartium junceum*) που είναι εγκατεστημένα στην πειραματική επιφάνεια. Τα δείγματα μίγματος που ελήφθησαν κοντά στην ρίζα φυτών (συμβολίζεται με α) αναφέρονται ως δείγματα της περιοχής ριζόσφαιρας. Τα δείγματα μίγματος από το διάκενο μεταξύ δύο γειτονικών διαγωνίως φυτών (συμβολίζεται με β) αναφέρονται ως δείγματα υπόλοιπου υποστρώματος.

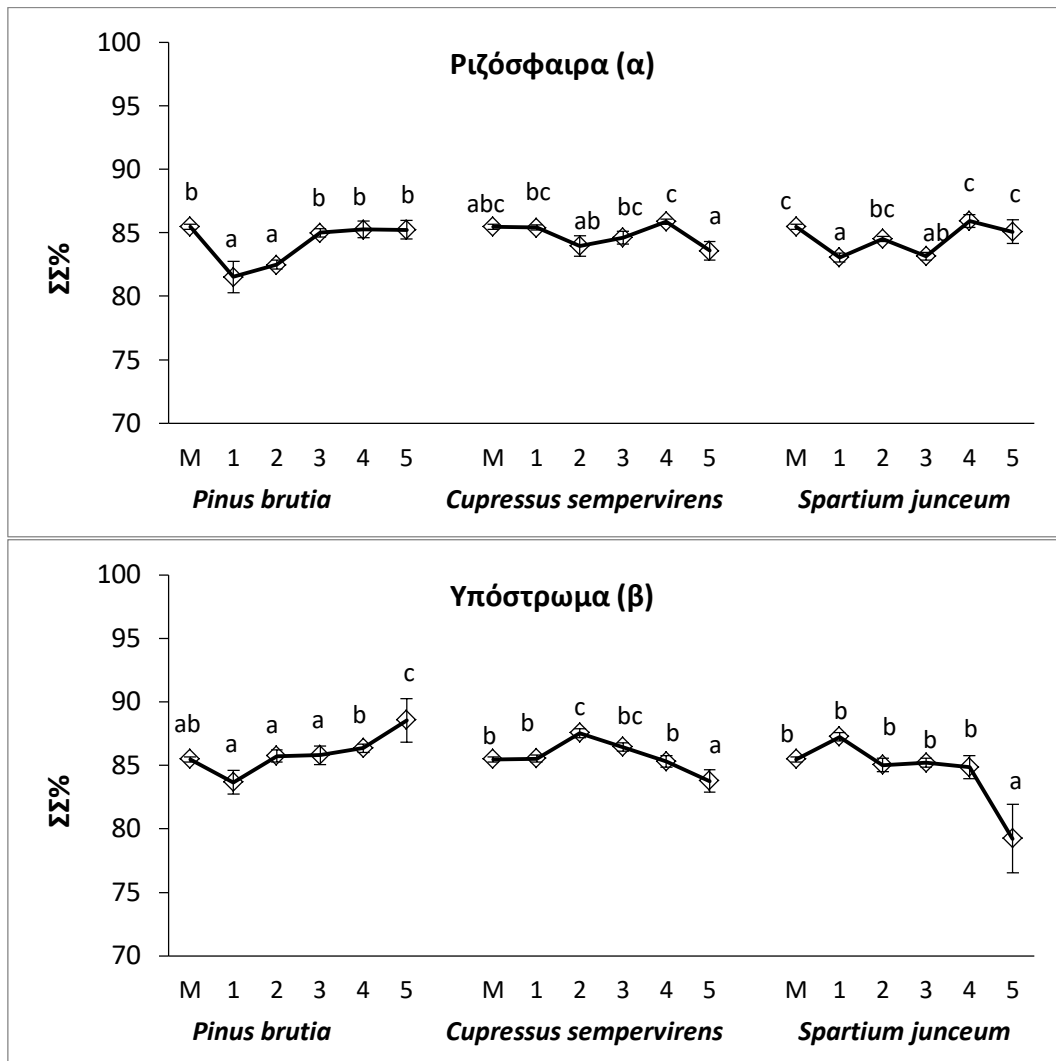
Τα δείγματα μίγματος αεροξηράθηκαν, κοσκινίστηκαν με κόσκινα 2 mm (ή 10 mesh) και σε αυτά προσδιορίστηκε το ποσοστό των σταθερών συσσωματωμάτων (1-2 mm) στη διαβροχή με υγρό κοσκίνισμα σε ένα κόσκινο με διάμετρο οπών 250 μm (Kemper&Rosenau, 1986). Όλες οι αναλύσεις από κάθε δείγμα του μίγματος κάλυψης έγιναν σε τρεις επαναλήψεις.

Η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων έγινε με ανάλυση διακύμανσης κατά ένα παράγοντα (ANOVA). Έγινε έλεγχος των σημαντικών διαφορών με τη δοκιμασία της ελάχιστης σημαντικής διαφοράς (LSD-test) και συσχετίσεις μεταξύ των μετρήσεων με το συντελεστή συσχέτισης Pearson, για επίπεδο σημαντικότητας 95% ($p < 0,05$). Το στατιστικό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το StatgraphicsCenturion XV.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Το ποσοστό της σταθερότητας των συσσωματωμάτων στη διαβροχή(ΣΣ) του Μάρτυρα (αρχή πειραματικού χρόνου) ήταν 85,47%. Στη διάρκεια του πειράματος ο μέσος όρος της ΣΣ στην

περιοχή της ριζόσφαιρας των φυτικών ειδών κυμάνθηκε από 81,53 έως 85,93 % και στο υπόλοιπο υπόστρωμα από 79,22 έως 88,55% (Πίνακας1).



Σχήμα 1. Μέσοι όροι (n=9) του ποσοστού (%) σταθερότητας των συσσωματωμάτων στη διαβροχή (ΣΣ) α) στην περιοχή της ριζόσφαιρας και β) στο υπόλοιπο υπόστρωμα των χειρισμών *Pinus brutia*, *Cupressus sempervirens* και *Spartium junceum*, στον Μάρτυρα και σε κάθε μία από τις 5 δειγματοληψίες. Σημεία στον ίδιο φυτικό χειρισμό που συνοδεύονται από το ίδιο γράμμα, αντιπροσωπεύουν τιμές που δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά, σε επίπεδο σημαντικότητας $p < 0,05$. Οι μπάρες δείχνουν το τυπικό σφάλμα.

Η ΣΣ στην περιοχή της ριζόσφαιρας του πεύκου στην 1^η και 2^η δειγματοληψία ήταν σημαντικά μικρότερη από του Μάρτυρα (Σχήμα 1α). Στην περιοχή της ριζόσφαιρας του κυπαρισσιού η ΣΣ σε καμία δειγματοληψία δεν διέφερε σημαντικά από του Μάρτυρα, ενώ στην περιοχή της ριζόσφαιρας του σπάρτου, στη 1^η, 2^η και 3^η δειγματοληψία η ΣΣ ήταν σημαντικά μικρότερη από του Μάρτυρα (Σχήμα 1α).

Στο υπόλοιπο υπόστρωμα του χειρισμού του πεύκου η ΣΣ στην 5^η δειγματοληψία αυξήθηκε σημαντικά σε σχέση με τις προηγούμενες δειγματοληψίες και του Μάρτυρα (Σχήμα 1β). Στο υπόλοιπο υπόστρωμα του χειρισμού του κυπαρισσιού υπήρξε αρχικά μια τάση αύξησης της ΣΣ η οποία στην 2^η δειγματοληψία ήταν σημαντική σε σχέση με τον Μάρτυρα, κατόπιν ακολούθησε

μείωση των τιμών της ΣΣ η οποία ήταν σημαντική στη 5^η δειγματοληψία. Στο υπόλοιπο υπόστρωμα του χειρισμού του σπάρτου η ΣΣ διέφερε σημαντικά από τον Μάρτυρα μόνο στην 5^η δειγματοληψία και μάλιστα ήταν σημαντικά μικρότερη απ' όλες τις προηγούμενες δειγματοληψίες (Σχήμα 1β).

Από τον Πίνακα 1 φαίνεται ότι η ΣΣ στην 1^η δειγματοληψία στην περιοχή της ριζόσφαιρας του σπάρτου (83,05 %) ήταν σημαντικά μικρότερη από του υπόλοιπου υποστρώματος (87,26 %). Στην 2^η δειγματοληψία η ΣΣ στην περιοχή της ριζόσφαιρας του πεύκου και του κυπαρισσιού (82,49 και 83,96 %, αντίστοιχα) ήταν σημαντικά μικρότερη από του υπόλοιπου υποστρώματος (85,74 και 87,54 %, αντίστοιχα). Τέλος, στην 3^η δειγματοληψία η ΣΣ στην περιοχή της ριζόσφαιρας του κυπαρισσιού και του σπάρτου (84,62 και 83,16 %, αντίστοιχα) ήταν σημαντικά μικρότερη από του υπόλοιπου υποστρώματος (86,45 και 85,21 %, αντίστοιχα). Στις δύο τελευταίες δειγματοληψίες δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο περιοχών.

Πίνακας 1. Μέσοι όροι του ποσοστού (%) σταθερότητας των συσσωματωμάτων στη διαβροχή (ΣΣ) του μίγματος υποστρώματος (Υπ.) και του μίγματος στην περιοχή της ριζόσφαιρας (Ριζ.), για *Pinus brutia*, *Cupressus sempervirens* και *Spartium junceum*, ανά δειγματοληψία.

Δειγμ.		<i>Pinus brutia</i>	<i>Cupressus sempervirens</i>	<i>Spartium junceum</i>
1 ^η	Ριζ	81,53 a	85,41 a	83,05 a
	Υπ.	83,68 a	85,53 a	87,26 b
2 ^η	Ριζ	82,49 a	83,96 a	84,53 a
	Υπ.	85,74 b	87,54 b	85,03 a
3 ^η	Ριζ	85,01 a	84,62 a	83,16 a
	Υπ.	85,80 a	86,45 b	85,21 b
4 ^η	Ριζ	85,26 a	85,89 a	85,93 a
	Υπ.	86,36 a	85,32 a	84,84 a
5 ^η	Ριζ	85,23 a	83,59 a	85,09 a
	Υπ.	88,55 a	83,78 a	79,22 a

Τιμές στην ίδια στήλη και την ίδια δειγματοληψία με το ίδιο μικρό γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά, σε επίπεδο σημαντικότητας $p < 0,05$.

Από την ανάλυση παραλλακτικότητας φάνηκε ότι για τις τρεις πρώτες δειγματοληψίες η επίδραση του φυτικού είδους ήταν στατιστικώς σημαντική ($p < 0,01$, $p < 0,05$, και $p < 0,01$, αντίστοιχα) στη διαμόρφωση του ποσοστού σταθερότητας των συσσωματωμάτων στη διαβροχή (Πίνακας 2).

Πίνακας 2. Αποτελέσματα ανάλυσης παραλλακτικότητας για τις επιδράσεις του φυτικού είδους στο ποσοστό (%) σταθερότητας των συσσωματωμάτων στη διαβροχή (ΣΣ) του μίγματος στην περιοχή της ριζόσφαιρας, ανά δειγματοληψία.

	ΣΣ	1 ^η	2 ^η	3 ^η	4 ^η	5 ^η
Πηγή παραλλακτικότητας						
Φυτικό είδος		**	*	**	ns	ns

ns: μη σημαντική επίδραση, * και ** σημαντικές επιδράσεις σε $p < 0,05$ και $p < 0,01$, αντίστοιχα.

Πίνακας 3. Συντελεστές συσχετίσεις Pearson του ποσοστού (%) σταθερότητας των συσσωματωμάτων στη διαβροχή (ΣΣ) με το ποσοστό οργανικού C (C_{org}), την μικροβιακή βιομάζα (C_{mic}), την αναπνοή και τη δραστηριότητα των αλκαλικών (ΦΑ) και όξινων φωσφατασών (ΦΟ) στην περιοχή της ριζόσφαιρας και στο υπόλοιπο υπόστρωμα, στο σύνολο των δειγματοληψιών (n=135).

	Ριζόσφαιρα	Υπόστρωμα
C_{org}	0,228**	ns
C_{mic}	ns	-0,184*
Αναπνοή	0,207*	ns
ΦΑ	ns	ns
ΦΟ	ns	0,176*

ns: μη σημαντική συσχέτιση, * και ** σημαντικές συσχετίσεις σε $p < 0,05$ και $p < 0,01$, αντίστοιχα

Τέλος, παρατηρήθηκε σημαντική θετική συσχέτιση της ΣΣ με το ποσοστό του οργανικού C ($r = 0,228$, $p < 0,01$) και την βασική αναπνοή ($r = 0,207$, $p < 0,05$) στην περιοχή της ριζόσφαιρας (Πίνακας 3). Στο υπόλοιπο υπόστρωμα η ΣΣ συσχετίστηκε αρνητικά με την μικροβιακή βιομάζα ($r = -0,184$, $p < 0,05$) και θετικά με τη δραστηριότητα των όξινων φωσφατασών ($r = 0,176$, $p < 0,05$) (Πίνακας 3).

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα ποσοστά ΣΣ που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία στη διάρκεια του πειραματικού χρόνου ήταν σχεδόν ίδια με το ποσοστό ΣΣ που προσδιορίστηκε σε έδαφος κάλυψης που χρησιμοποιήθηκε σε παρόμοια μελέτη αποκατάστασης των Gispertet al. (2013). Οι Edgerton et al. (1995) παρατήρησαν αύξηση της ΣΣ με το πέρασμα του χρόνου, η οποία ακολουθούσε την αύξηση της μικροβιακής βιομάζας. Στην παρούσα μελέτη αποκατάστασης αν και η μικροβιακή βιομάζα αυξήθηκε ως το τέλος του πειράματος (δεδομένα που δεν παρουσιάζονται, Αληφραγκή, 2018; Alifragki et al., 2018), δεν διαπιστώθηκε ανάλογη αύξηση της ΣΣ σε σχέση με του Μάρτυρα, ούτε συσχέτιση των δύο ιδιοτήτων. Υπήρξε όμως θετική συσχέτιση της ΣΣ στη ριζόσφαιρα με την βασική αναπνοή, γεγονός που δείχνει τη συμβολή της μικροβιακής δραστηριότητας και κατά συνέπεια των προϊόντων του μεταβολισμού (π.χ. διάσπαση οργανικής ουσίας, πολυσακχαρίτες, ένζυμα) στη σταθερότητα των συσσωματωμάτων.

Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν τα πρώτα δύο έτη της παρούσας μελέτης έρχονται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των Caravaca et al. (2003), Garcia et al. (2005) και Izquierdo et al. (2005). Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο μικρό χρονικό διάστημα του πειράματος (Pascualet et al., 2000), σε συνδυασμό με τις ιδιότητες του μίγματος υποστρώματος. Αντίθετα, σε μελέτη αποκατάστασης των Arocena et al. (2010), όπου χρησιμοποιήθηκαν παραπροϊόντα εξόρυξης για την ανάπτυξη της βλάστησης, παρατηρήθηκε επίσης μείωση της συσσωμάτωσης αρχικά. Σύμφωνα λοιπόν με τους Arocena et al. (2010), οι ρίζες των φυτών της πρώιμης βλάστησης που εγκαθίσταται σε τέτοιες περιπτώσεις, διασπών και χαλαρώνουν την συνεκτικότητα των παραπάνω υλικών, δημιουργώντας κανάλια να περνάει το νερό (Mooney & Morris, 2008) και συνθήκες ανάπτυξης της μικροβιακής βιομάζας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα αρχικά να μειώνεται η συσσωμάτωση των τεμαχιδίων των υλικών αυτών. Στην πορεία της αποκατάστασης, με την ανάπτυξη της βλάστησης και με την αύξηση της οργανικής ουσίας, το υπόστρωμα μπορεί να αποκτήσει ιδιότητες εδάφους και να αυξηθεί η ΣΣ.

Επίσης, φάνηκε ότι το φυτικό είδος επέδρασε σημαντικά στο ποσοστό της ΣΣ στις τρεις πρώτες δειγματοληψίες. Αυτό συμβαίνει γιατί οι διάφοροι μικροβιολογικοί παράγοντες, οι οποίοι αποτελούν πολύ ευαίσθητους δείκτες της ποιότητας του εδάφους μεταβάλλονται ανάλογα με τον τύπο της βλάστησης και μεταξύ των φυτικών ειδών και επηρεάζουν την τιμή της ΣΣ στις ριζόσφαιρες των διαφόρων φυτικών ειδών (Izquierdo et al., 2005).

Με την πάροδο του χρόνου παρατηρήθηκε εγκατάσταση αυτόχθονος βλάστησης στις περιοχές της ριζόσφαιρας και στο υπόλοιπο υπόστρωμα (Αληφραγκή, 2018). Η αύξηση της ΣΣ στη

ριζόσφαιρα του πεύκου και του σπάρτου και στο υπόλοιπο υπόστρωμα (στον χειρισμό του πεύκου) στα επίπεδα του Μάρτυρα, η οποία παρατηρήθηκε στις δύο τελευταίες δειγματοληψίες, δεν επηρεάστηκε από το φυτικό είδος και μπορεί να αποδοθεί α) στη δημιουργία ενός τρισδιάστατου δικτύου ριζών που συνενώνει τα λεπτά σωματίδια σε συσσωματώματα, β) στην μεγαλύτερη ανάπτυξη του μικροβιακού πληθυσμού και της παραγωγής πολυσακχαριτών που οδηγούν στην σταθεροποίηση των συσσωματωμάτων (Jastrow et al., 1998) και γ) στον πολλαπλασιασμό των μυκηλιακών υφών (Roldán et al., 1994; Jeffries & Barea, 2000). Η μικρή χρονική διάρκεια του πειράματος δεν επέτρεψε την διερεύνηση πιθανής περεταίρω αύξησης της ΣΣ στις ριζόσφαιρας ή του υπόλοιπου υποστρώματος σε επίπεδα υψηλότερα του Μάρτυρα.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ΣΣ έχει τάση μείωσης στις πρώτες δειγματοληψίες και μετά αύξησης όπου όμως στο τέλος του πειραματικού χρόνου δεν διάφερε σημαντικά από του Μάρτυρα. Στις τρεις πρώτες δειγματοληψίες η ΣΣ διαφέρει μεταξύ της ριζόσφαιρας και του υπόλοιπου υποστρώματος και η επίδραση του φυτικού είδους ήταν στατιστικώς σημαντική. Τέλος, η ΣΣ στην περιοχή της ριζόσφαιρας συσχετίστηκε σημαντικά με την αναπνοή και την οργανική ουσία.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αλεξιάδης, Κ. 1977. *Φυσική και Χημική Ανάλυση του Εδάφους*. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Αληφραγκή, Μ., 2018. *Σταδιακή αύξηση της βιολογικής δραστηριότητας σε αποθέσεις παραπροϊόντων επεξεργασίας μαγγανίου (Mn)*. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Γεωπονίας, Α.Π.Θ., 61-63 σελ.
- Alifragki, M.G., Pavlatou, A.K., and Orfanoudakis, M.Z., 2018. *Phytoremediation affects microbial development on a limestone quarry*. International Journal of Phytoremediation, 20:957-963.
- An, S.S., Darboux, F., and Cheng, M., 2013. *Revegetation as an efficient means of increasing soil aggregate stability on the Loess Plateau (China)*. Geoderma, 209-210:75-85.
- Arocena, J.M., van Mourik, J.M., Schilder, M.L.M., and Cano, A.F., 2010. *Initial soil development under pioneer plant species in metal mine waste deposits*. Restoration Ecology, 18:244-252.
- Arshad, M.A., and Cohen, G.M., 1992. *Characterization of soil quality: physical and chemical criteria*. American Journal of Alternative Agriculture, 7: 25-32.
- Arshad, M.A., and Martin, S., 2002. *Identifying critical limits for soil quality indicators in agroecosystems*. Agriculture Ecosystems and Environment, 88: 153-160.
- Caravaca, F., Alguacil, M.M., Figueroa, D., Barea, L.M., and Roldán, A., 2003. *Re-establishment of *Retamasphaerocarpa* as a target species for reclamation of soil physical and biological properties in a semiarid Mediterranean land*. Forest Ecology and Management, 182: 49-58.
- Edgerton, D.L., Harris, J.A., Birch, P., and Bullock, P., 1995. *Linear relationship between aggregate stability and microbial biomass in three restored soils*. Soil Biology and Biochem 27: 1499-1501.
- Finkenbein, P., Kretschmer, K., Kuka, K., Klotz, S., and Heilmeyer, H., 2013. *Soil enzyme activities as bioindicators for substrate quality in revegetation of a subtopical coal mining dump*. Soil Biology and Biochemistry, 56: 87-89.
- Garcia, C., Roldan, A., and Hernandez, T., 2005. *Ability of different plant species to promote microbiological processes in semiarid soil*. Geoderma, 124: 193-202.
- Gispert, M., Emran, M., Pardini, G., Doni, S., and Ceccanti, B., 2013. *The impact of land management and abandonment on soil enzymatic activity, glomalin content and aggregate stability*. Geoderma, 202-203: 51-61.
- Gunn, J., and Bailey, D., 1993. *Limestone quarrying and quarry reclamation in Britain*. Environmental Geology, 21: 167-172.

- Guo, M., Zheng, F.L., An, S.S., Liu, Y., Wang, B., and Darboux, F., 2010. *Application of Le Bissonnais method to study soil aggregate stability in the hilly–gully region*. Science of Soil and Water Conservation, 8: 68–73 (In Chinese with English abstract).
- Harris, J.A., 2003. *Measurements of the soil microbial community for estimating the success of restoration*. European Journal of Soil Science, 54: 801-808.
- Hortensius, D., and Welling, R., 1996. *International standardization of soil quality measurements*. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 27: 387–402.
- Izquierdo, I., Caravaca, F., Alguacil, M.M., Hernandez, G., and Roldan, A., 2005. *Use of microbiological indicators for evaluating success in soil restoration after revegetation of a mining area under subtropical conditions*. Applied Soil Ecology, 30: 3-10.
- Jastrow, J.D., Miller, R.M., and Lussenhop, J., 1998. *Contributions of interacting biological mechanisms to soil aggregate stabilization in restored prairie*. Soil Biol. and Bioch, 30: 905-916.
- Jeffries, P., and Barea, J.M., 2000. *Arbuscular mycorrhiza—a key component of sustainable plant-soil ecosystems*. In: B. Hock (ed) The Mycota IX. Fungal Associations. Berlin: Springer, pp. 95–113.
- Jordán, M.M., García-Sánchez, E., Almendro-Candel, M.B., Pedreño, J., Gómez-Lucas, I., and Melendez, I., 2009. *Geological and environmental implications in the reclamation of limestone quarries in Sierra de Callosa (Alicante, Spain)*. Environmental Earth Sciences, 59: 687-694.
- Jordán, M.M., Navarro-Pedreño, J., García-Sánchez, E., Mateu, J., and Juan, P., 2004. *Spatial dynamics of soil salinity under arid and semiarid conditions: geological and environmental implications*. Environmental Geology, 45: 448–456.
- Jordán, M.M., Pina, S., García-Orenes, F., Almendro-Candel, M.B., and García-Sánchez, E., 2008. *Environmental risk evaluation of the use of mine spoils and treated sewage sludge in the ecological restoration of limestone quarries*. Environmental Geology, 55: 453–462.
- Kemper, W.D., and Rosenau, R.C., 1986. *Aggregate Stability and Size Distribution*. In: A. Klute (ed) *Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods*. Madison, WI: Agronomy, Soil Science Society of America, (pp. 425-442).
- Land Use Consultants, 1992. *Amenity reclamation of mineral working; main report*. London: Crown.
- Legwaila, I.A., Lange, E., and Cripps, J., 2015. *Quarry reclamation in England: A review of techniques*. JASMR, 4: 55-79.
- Luna, L., Pastorelli, R., Bastida, F., Hernández, T., García, C., Miralles, I., and Solé-Benet, A., 2016. *The combination of quarry restoration strategies in semiarid climate induces different responses in biochemical and microbiological soil properties*. Applied Soil Ecology, 107: 33-47.
- McLean, E.O. 1982. *Soil pH and Lime Requirement*. In: A.L. Page, R.H. Miller, and D.R. Keeney (eds), *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbial Properties*. Agronomy Monograph Number 9. Madison, WI: Agronomy Society of America, Soil Science Soc of America, 199-224.
- Moreno-Peñaranda, R., Lloret, F., and Alcañiz, J.M., 2004. *Effects of sewage sludge on plant community composition in restored limestone quarries*. Restoration Ecology, 12: 290-296.
- Mooney, S.J., and Morris, C., 2008. *A morphological approach to understanding preferential flow using image analysis with dye tracers and X-ray computed tomography*. Catena, 73: 204–211.
- Pascual, J.A., Garcia, C., Hernandez, T., Moreno, J.L., and Ros, M., 2000. *Soil microbial activity as a biomarker of degradation and remediation processes*. Soil Biol. and Biochem, 32: 1877-1883.
- Roldán, A., Garcia-Orenes, F., and Lax, A., 1994. *An incubation experiment to determinate factors involving aggregation changes in an arid soil receiving urban refuse*. Soil Biology and Biochemistry, 26: 1699–1707.
- Rowell, D.L. 1994. *Soil Science: Methods and Applications*. Harlow, UK: Longman Group UK, Limited.

- Thomas, G.W. 1982. *Exchangeable cations*. In: A.L. Page (ed), *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties* (2nd ed.). Agronomy Monograph Number 9. Madison, WI: Agronomy Society of America, Soil Science Society of America, pp. 159-164.
- Young, I.M., and Crawford, J.W., 2004. *Interactions and self-organization in the soil-microbe complex*. *Science*, 304:1634–1637.
- Zhang, X.C., and Miller, W.P., 1996. *Physical and chemical crusting processes affecting runoff and erosion in furrows*. *Soil Science Society of America Journal*, 60: 860–865.

ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΧΩΡΙΚΗΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΚΕΝΤΡΟ ΤΗΣ ΠΟΛΗΣ ΤΟΥ ΒΟΛΟΥ

Ε. Ε.Γκόλια¹, Μ.Α. Χαρτοδιπλωμένου¹, Δ. Ζούντα¹, Ο. Δ. Κάντζου¹, Κ. Λακιώτης¹, Χ. Μαμαλούδης¹, Κ. Παρχαρίδου¹, Γ. Θαλασσινός¹, Γ. Μπαθρέλλος², Χ. Σκυλοδήμου² & Βασίλειος Αντωνιάδης¹

¹Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής & Αγροτικού Περιβάλλοντος, Οδός Φυτόκου, 38446 Ν. Ιωνία, Βόλος, Μαγνησίας, e-mail: egol@uth.gr

²Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η απεικόνιση με χρήση εργαλείων Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών των επιπέδων των βαρέων μετάλλων στο κέντρο της πόλης του Βόλου. Για το σκοπό αυτό το καλοκαίρι και το φθινόπωρο του 2018 συνελέγησαν εδαφικά δείγματα από πάρκα, παιδικές χαρές, πλατείες και μικρές περιοχές αστικού πρασίνου. Επίσης δείγματα κατά μήκος των μεγάλων δρόμων του Βόλου, κοντά στο λιμάνι και στο σιδηροδρομικό σταθμό. Στα εδαφικά δείγματα προσδιορίστηκαν οι τιμές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, καθώς και οι ολικές και διαθέσιμες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων. Τα δεδομένα μεταφέρθηκαν στη βάση δεδομένων που δημιουργήθηκε η οποία συνδέθηκε με το χάρτη αναφοράς. Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν θεματικοί χάρτες οι οποίοι αναμένεται να αποτελέσουν ένα πολύτιμο εργαλείο μελέτης και καταγραφής της ρύπανσης στην περιοχή μελέτης.

Λέξεις κλειδιά: GIS, πιθανά τοξικά στοιχεία

SPATIAL VARIABILITY OF HEAVY METAL CONTENT IN THE CENTER OF VOLOS CITY (CENTRAL GREECE)

E.E. Golia¹, O.D. Kantzou¹, M. A. Chartodiplomenou¹, K.Lakiotis¹, D. Zounta¹, Ch. Mamaloudis¹, K. Parharidou¹, G. Thalassinos¹, G. Bathrellos², H. Skilodimou² & V. Antoniadis¹

¹University of Thessaly, Department of Agriculture, Crop Production and Rural Environment Laboratory of Soil Science, Fytokou Road, 36 446 N. Ionia Magnessias, Greece, e-mail: egol@uth.gr

²National Kapodistrian Univ/Athens, Dep.Geology & Climatology, Fac. Geology & Geoenvironment

ABSTRACT

The purpose of this paper was to monitor the levels of heavy metals in the center of the city of Volos, using geostatistical analysis tools. For this purpose, during the summer and autumn of 2018, soil samples from parks, playgrounds, squares and small urban green areas were collected. Also samples along the large streets of Volos, near the harbor and the railway station. The values of their physicochemical properties as well as the total and available concentrations of heavy metals were determined in the soil samples. Data was transferred to the created database that was linked to the reference map. Subsequently, thematic maps were created which are expected to be a valuable tool for the continuous study and monitor of pollution in the center of Volos city.

Keywords: GIS, potentialtoxic elements

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν μια μεγάλη ομάδα μεταλλικών στοιχείων, που έχουν ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 5g/cm^3 και παρουσιάζουν μεγάλο βιομηχανικό και βιολογικό ενδιαφέρον (Alloway, 2001; Kim et al., 2015). Τα βαρέα μέταλλα έχουν εξειδικευμένες χρήσεις στην [ηλεκτρονική μικροσκοπία](#), την πυρηνική επιστήμη, τη [μηχανολογία](#) και τη [σαπωνοποιία](#), που αξιοποιούν τις ιδιότητές τους. Ο όρος που χρησιμοποιείται ολόένα και περισσότερο και αναφέρεται στις επιβλαβείς ιδιότητες αυτών των μετάλλων, είναι ο όρος «Πιθανά τοξικά στοιχεία» (potentially toxic elements, PTE) (Kabata and Pendias, 2001) κι αυτό γιατί ορισμένα από αυτά σε μικρές ποσότητες (ίχνη) είναι απαραίτητα για την ομαλή λειτουργία των οργανισμών, αλλά όταν η συγκέντρωσή του ξεπεράσει μια ορισμένη τιμή γίνονται ιδιαίτερα επικίνδυνα και τοξικά. Το [κάδμιο](#), ο [υδράργυρος](#) και ο [μόλυβδος](#), είναι στοιχεία επικίνδυνα, λόγω της εγγενούς ή επιλεκτικής τοξικότητάς τους, ιδιαίτερα σε ότι αφορά στο [περιβαλλοντικό πλαίσιο](#). Άλλα συνήθη τοξικά βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή είναι το [χρώμιο](#), το [κοβάλτιο](#), το [νικέλιο](#), ο [χαλκός](#), ο [ψευδάργυρος](#), το [αρσενικό](#), το [σελήνιο](#), ο [άργυρος](#), το [αντιμόνιο](#) και το [θάλλιο](#). Ωστόσο, τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται εξίσου ουσιώδη για την ανθρώπινη υγεία σε μικρές ποσότητες. Θεμελιώδη σε ιχνοστοιχεία θεωρούνται το [βανάδιο](#), το [μαγγάνιο](#), ο [σίδηρος](#), το κοβάλτιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το σελήνιο, το [στρόντιο](#) και το [μολυβδαίνιο](#).

Το έδαφος γνωρίζουμε ότι παίζει καθοριστικό ρόλο στο γήινο περιβάλλον, γιατί αποτελεί συνδετικό κρίκο ανάμεσα στην ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα και το σύνολο των ζωντανών οργανισμών (φυτικών και ζωικών). Το έδαφος είναι ανοικτό, φυσικό, δυναμικό σύστημα και υπόκειται σε διακυμάνσεις των ιδιοτήτων του, σε μικρό χρονικό διάστημα, όπως μεταβολές της υγρασίας, του pH και των οξειδο-αναγωγικών συνθηκών (Giuffrè et al., 2012). Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των εδαφών παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές στον χώρο και τον χρόνο, σε μικρο- και μακρο-κλίμακα και έχουν επιπτώσεις στην μορφή και την βιολογική διαθεσιμότητα των μετάλλων. Αποτελεί ταυτόχρονα πηγή μεταλλικών στοιχείων τα οποία είναι απαραίτητα για τη ζωή, αλλά και πηγή μεταλλικών ρυπαντών, οι οποίοι προκαλούν βλάβες στο περιβάλλον και στους οργανισμούς (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

Η αποτύπωση της ρύπανσης του εδάφους από βαρέα μέταλλα και όχι μόνο πραγματοποιείται κυρίως με τη χρήση των γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών (Golia, 2003; Golia et al., 2009; Saha et al., 2015b). Τα Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών (GIS) είναι ένα δυναμικό εργαλείο συλλογής, αποθήκευσης, διαχείρισης, ανάκτησης, μετασχηματισμού και απεικόνισης χωρικών δεδομένων, σχετικών με φαινόμενα που απαντούν-εξελισσονται στον πραγματικό κόσμο. Η λειτουργία των GIS στηρίζεται σε μια βάση δεδομένων η οποία αποτελείται από μια σειρά πληροφοριών (επιπέδων) για την ίδια γεωγραφική περιοχή. Για την κατασκευή των χαρτών με βάση τη Γεωστατιστική Ανάλυση, χρησιμοποιούνται τα σημεία δειγματοληψίας για τη δημιουργία μιας συνεχούς επιφάνειας (Mihailonić et al., 2015). Στα σημεία δειγματοληψίας λαμβάνονται οι μετρήσεις μιας ιδιότητας ή

ενός φαινομένου. Με τη Γεωστατιστική Ανάλυση παράγεται μια συνεχής επιφάνεια (χάρτης) από τις τιμές της παραμέτρου που έχουν μετρηθεί στα σημεία δειγματοληψίας. Η δημιουργία μιας συνεχούς επιφάνειας παραλλακτικότητας με τη χρήση της Γεωστατιστικής Ανάλυσης χαρακτηρίζεται ως εσωεκτίμηση (interpolation). Σε κάθε σημείο πλέον, της επιφάνειας που προκύπτει, είναι δυνατό να προβλεφθεί τιμή για την ίδια παράμετρο, μετά από χρήση του κατάλληλου προτύπου (model). Η Γεωστατιστική Ανάλυση παρέχει δύο κατηγορίες τεχνικών εσωεκτίμησης (interpolation): την προκαθοριστική ή αιτιοκρατική (deterministic) και τη γεωστατιστική μέθοδο. Οι μέθοδοι βασίζονται στην ομοιότητα των ιδιοτήτων δύο ή περισσότερων σημείων δειγματοληψίας που γειτνιάζουν.

Οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των θεματικών χαρτών της πόλης του Βόλου. Στην παρούσα εργασία γίνεται μια πρώτη προσπάθεια καταγραφής των τιμών των φυσικοχημικών παραμέτρων των εδαφικών δειγμάτων από το κέντρο του Βόλου. Παράλληλα καταγράφονται τα επίπεδα χαλκού και ψευδαργύρου και επιπλέον κατασκευάζονται θεματικοί χάρτες απεικόνισης της χωρικής παραλλακτικότητας των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων αυτών.

2. ΥΛΙΚΑ-ΜΕΘΟΔΟΙ

Ο Βόλος είναι πόλη της [Θεσσαλίας](#), κτισμένος στον μυθό του [Παγασητικού κόλπου](#), στους πρόποδες του [Πηλίου](#). Αποτελεί μία από τις πιο μεγάλες πόλεις και ένα από τα σημαντικότερα λιμάνια της [Ελλάδας](#). Ο πληθυσμός του διευρυμένου [Καλλικρατικού Δήμου Βόλου](#) ανέρχεται σε 144.449 κατοίκους. Το καλοκαίρι και το φθινόπωρο του 2018, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία εδάφους στο κέντρο του Βόλου και συγκεκριμένα στην περιοχή που περιβάλλεται από την Κασσαβέτη έως και τη Ζάχου και από τη Γιάννη Δήμου έως και την παραλιακή οδό. Συνολικά 39 σύνθετα δείγματα εδάφους συνελέγησαν και τα σημεία δειγματοληψίας καταγράφηκαν με παγκόσμιο σύστημα εντοπισμού γεωγραφικής θέσης (GPS). Οι ιδιότητες των εδαφικών δειγμάτων μετρήθηκαν στο εργαστήριο (Page et al., 1982), ως εξής: περιεκτικότητα σε άργιλο (%), οργανική ουσία (μέθοδος Walkley-Black), ηλεκτρική αγωγιμότητα και pH (1:1) (έδαφος: νερό). Η διαθέσιμη προς τα φυτά συγκέντρωση των μετάλλων προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας διάλυμα διαιθυλενο-τριαμινο-πενταξικού οξέος (DTPA), του οποίου η τιμή pH ρυθμίστηκε στο 7,3 (Lindsay and Norvell, 1978). Η ολική συγκέντρωση μετάλλων προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εκχύλισης Aqua Regia (μίγμα HCl-HNO₃, 3: 1) (ISO / DIS 11466 1994) μετά από πέψη στους 180 °C για 2 ώρες (Golia et al., 2007b). Όλα τα αντιδραστήρια ήταν αναλυτικής ποιότητας (Merck, Germany). Τα διαλύματα μετάλλων παρασκευάστηκαν από Merck "titrisol". Στη συνέχεια, τα δείγματα εδάφους, αναλύθηκαν προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των μεταλλικών στοιχείων Cu και Zn. Χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (AAS), με εξάρτημα φλόγας (F-AAS) ή φούρνου γραφίτη (GF) (Lajunen, 1992). Για τη διόρθωση υποβάθρου σήματος χρησιμοποιήθηκε λυχνία Δευτερίου (AOAC, 1984).

Για την επαλήθευση της ακρίβειας της συγκέντρωσης των μετάλλων στο έδαφος χρησιμοποιήθηκε πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (CRM) (αριθ. 141R, BCR). Οι τιμές ανάκτησης υπολογίστηκαν από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των συγκεντρώσεων στο υλικό CRM με αυτές της πέψης Aqua Regia και κυμάνθηκαν από 96 έως 104%. Τα όρια ανίχνευσης, τα οποία υπολογίστηκαν ως το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης του λευκού δείγματος (n = 10) υπολογίστηκαν μεταξύ 0,08 και 1,1 μg L⁻¹ (GF-AAS) αντίστοιχα.

Για την κατασκευή των θεματικών χαρτών χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό ArcGIS καθώς και οι προεκτάσεις του ArcMap και ArcTools. Ως υπόβαθρο χρησιμοποιήθηκαν τοπογραφικά διαγράμματα (1: 5.000) της Γεωγραφικής Υπηρεσίας Στρατού, τα οποία ψηφιοποιήθηκαν με τη χρήση του

εργαλείου Arc/Info. Η προβολή που χρησιμοποιήθηκε είναι η Lambert Azimuthal Equal Area. Συνολικά ψηφιοποιήθηκαν 5 διαφορετικά επίπεδα (layers) τα οποία περιλαμβάνουν: 1) τα υψομετρικά σημεία της περιοχής, 2) τους οικισμούς, 3) το οδικό δίκτυο, 4) το υδρογραφικό δίκτυο και 5) τα σημεία δειγματοληψίας. Η σύγκριση των συγκεντρώσεων των μετάλλων της μελέτης πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη δοκιμή t (t -*test*) σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 και 0,01, με τη χρήση του στατιστικού πακέτου SPSS® για Windows.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφικών δειγμάτων που αναλύθηκαν.

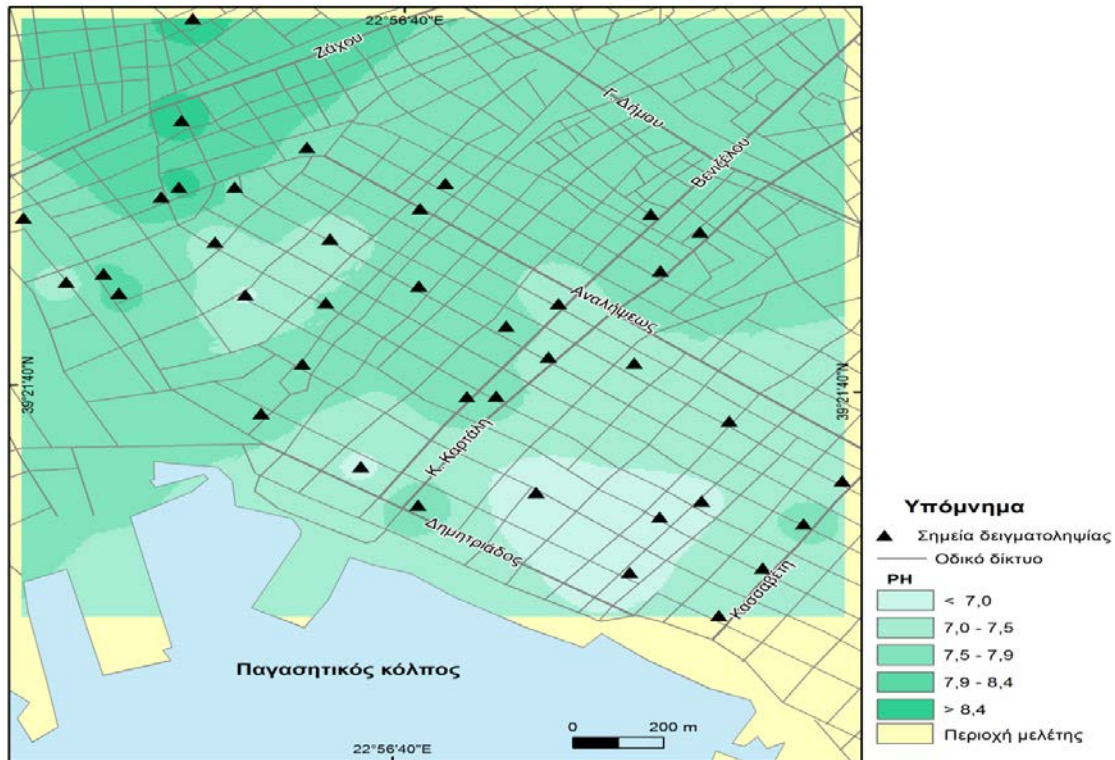
Τα αποτελέσματα αυτά αναφέρονται στα εδαφικά δείγματα που συνελέγησαν από όλες τις περιοχές πρασίνου του κέντρου του Βόλου, δηλ και από τα πάρκα και από τις παιδικές χαρές της γειτονιάς και από τα παρτέρια που βρίσκονται στους κεντρικούς άξονες μέσα στις λεωφόρους του Βόλου. Τα εδαφικά δείγματα ήταν στο σύνολό τους αργιλώδη καθώς το ποσοστό της αργίλου στη συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων ήταν μεγαλύτερο από το ποσοστό της ιλύος και της άμμου. Επίσης τα εδαφικά δείγματα εμφάνισαν υψηλά ποσοστά ανθρακικού ασβεστίου και υψηλές τιμές pH. Οι τιμές της οργανικής ουσίας (%) σε δύο από τα 39 δείγματα εμφανίστηκαν σημαντικά υψηλές, πιθανώς λόγω της προσθήκης κοπριάς κατά τη διάρκεια φροντίδων από τις υπηρεσίες πρασίνου του δήμου.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφικών δειγμάτων.

	pH (1:1)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (HA) ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Οργανική Ουσία (OO) (%)	CaCO ₃ (%)	Άργιλος (%)
Ελάχιστη τιμή	6,5	102	0,9	0	28
Μέγιστη τιμή	8,7	5857	9,9	24,4	44
Μέση τιμή	7,4	2270	2,9	9,9	33
CV %	19	43	36	43	19

Όπου CV % : Ο συντελεστής μεταβλητότητας

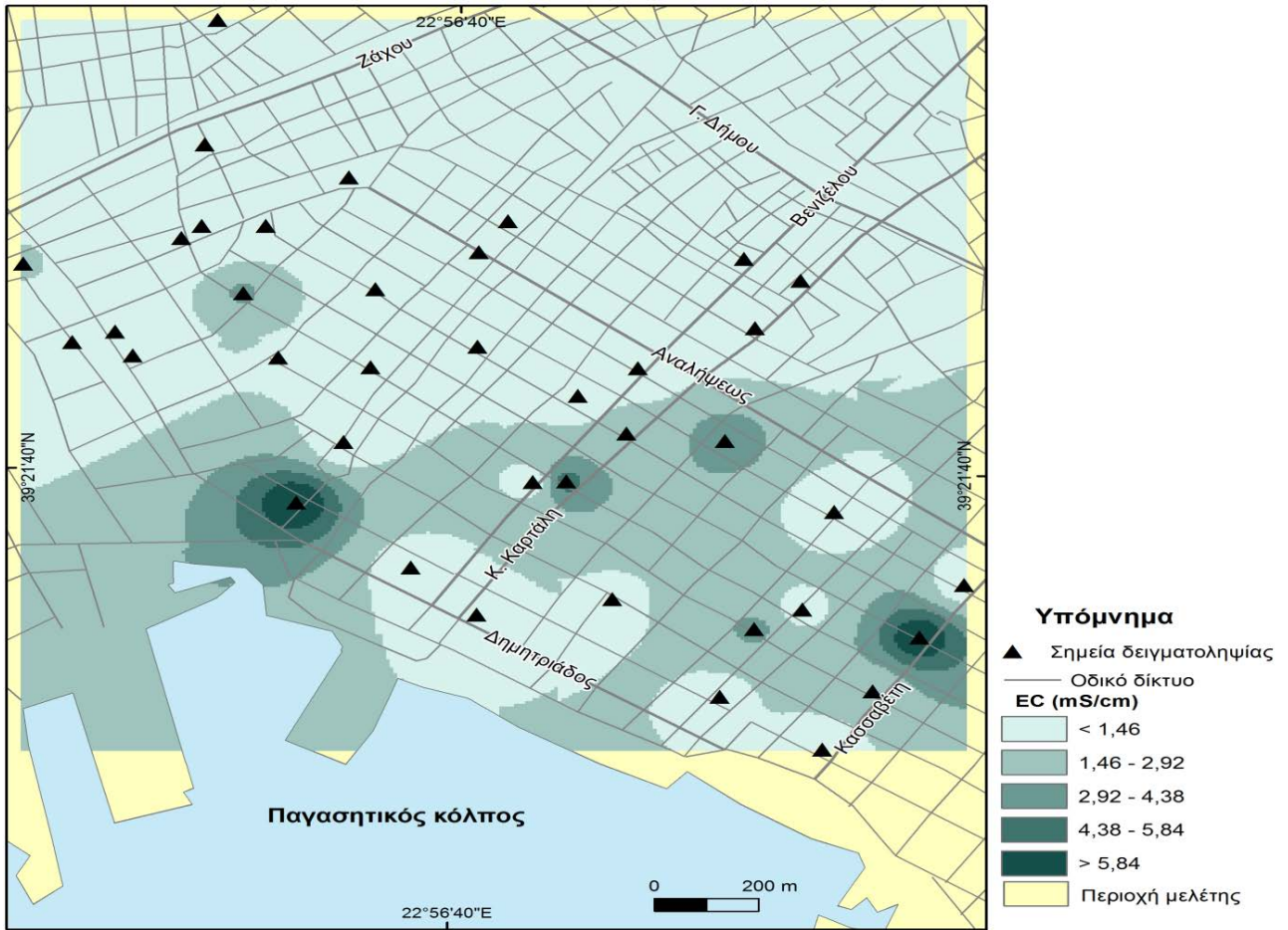
Με βάση τις τιμές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των εδαφικών δειγμάτων κατασκευάστηκαν οι θεματικοί χάρτες που παρουσιάζονται στη συνέχεια.



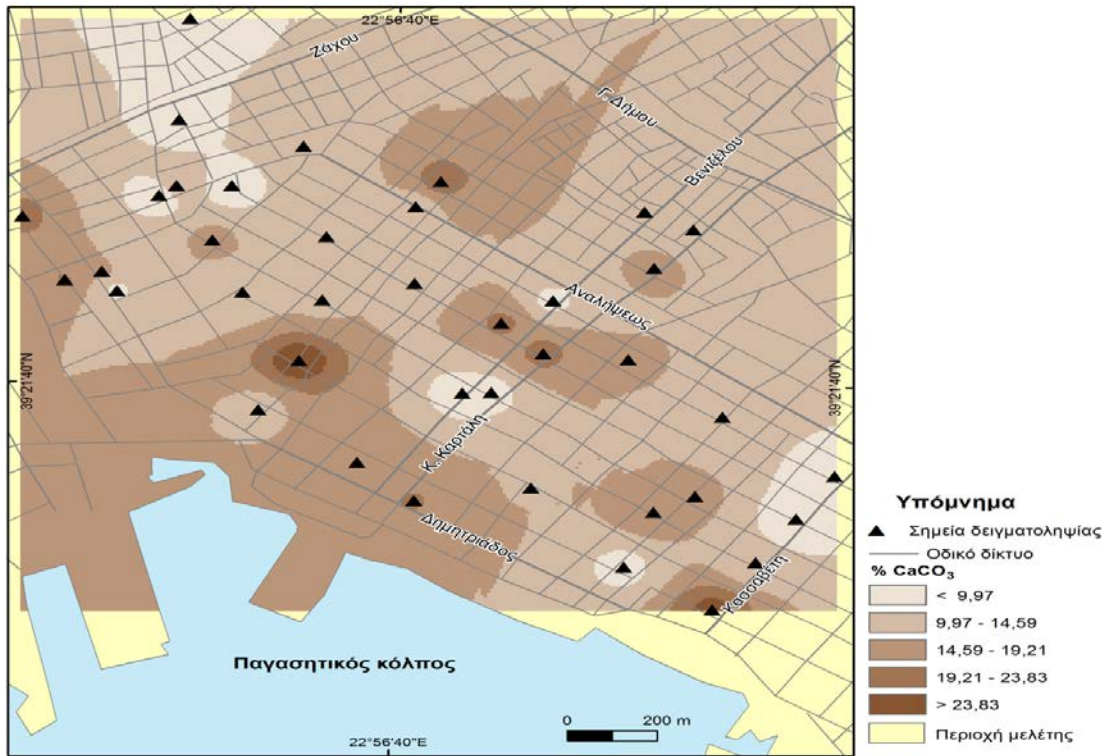
Χάρτης 1: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του εδαφικού pH

Στο χάρτη 1 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα της τιμής του pH για τα εδαφικά δείγματα στην περιοχή μελέτης. Στις παρυφές της Νέας Ιωνίας, στα σημεία δειγματοληψίας που γειτνιάζουν στις όχθες του ποταμού Κραυσίδαωνα και πλησιάζοντας στην οδό Ζάχου παρουσιάζονται οι υψηλότερες τιμές εδαφικού pH. Στην ανατολική πλευρά του χάρτη και πλησιάζοντας την οδό Κασσαβέτη παρατηρήθηκαν οι χαμηλότερες τιμές pH και τα εδάφη χαρακτηρίζονται ως ελαφρά όξινα. Στο χάρτη 2 παρουσιάζεται η χωρική παραλλακτικότητα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα εδαφικά δείγματα που συνελέγησαν. Εδάφη με τις μεγαλύτερες τιμές αλατότητας παρουσιάστηκαν προς το νότιο τμήμα του χάρτη πλησιάζοντας στο λιμάνι του Βόλου και συνεπώς κοντά στην παραλιακή οδό.

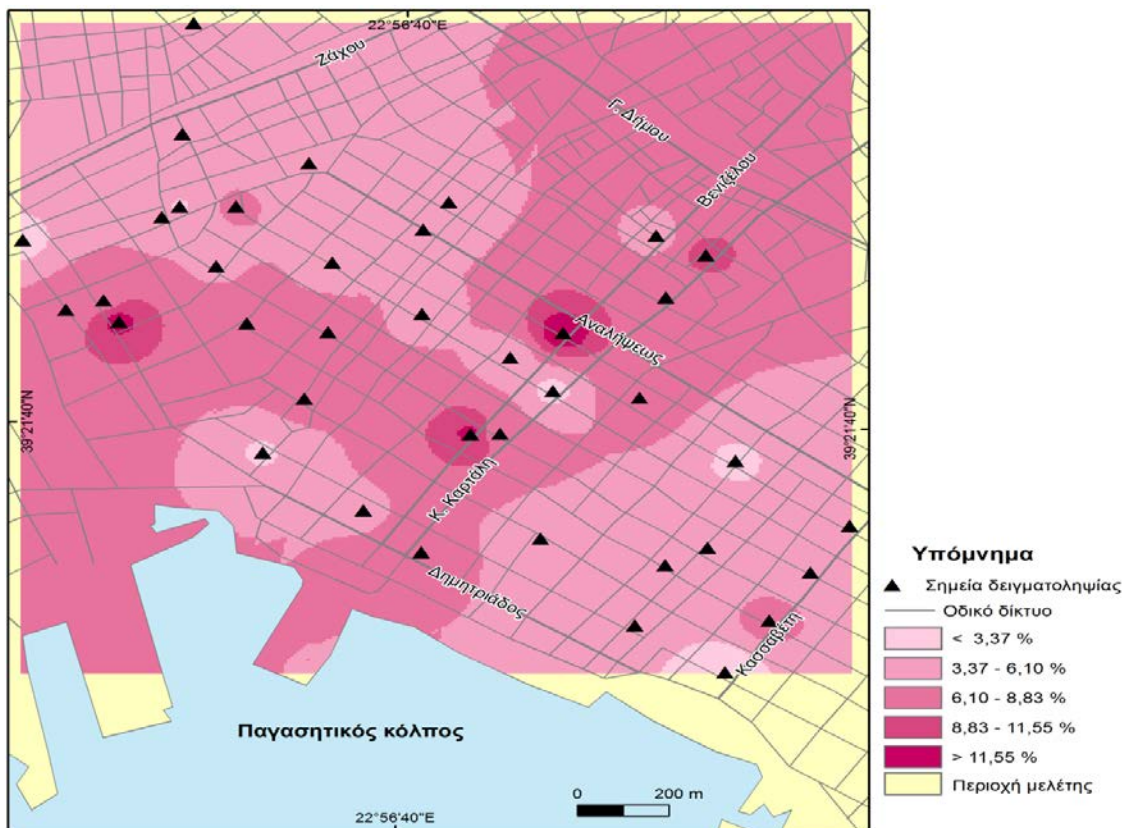
Στους χάρτες 3 και 4 παρουσιάζεται η χωρική παραλλακτικότητα του ποσοστού του ανθρακικού ασβεστίου και του ποσοστού της οργανικής ουσίας των εδαφικών δειγμάτων. Τα αυξημένα ποσοστά της οργανικής ουσίας πιθανώς να οφείλονται σε προσθήκη κοπριάς σε παρτέρια σε μικρούς χώρους πρασίνου από την υπηρεσία πρασίνου του δήμου στο πλαίσιο παροχής υποστηρικτικής φροντίδας σε καλλωπιστικά φυτά.

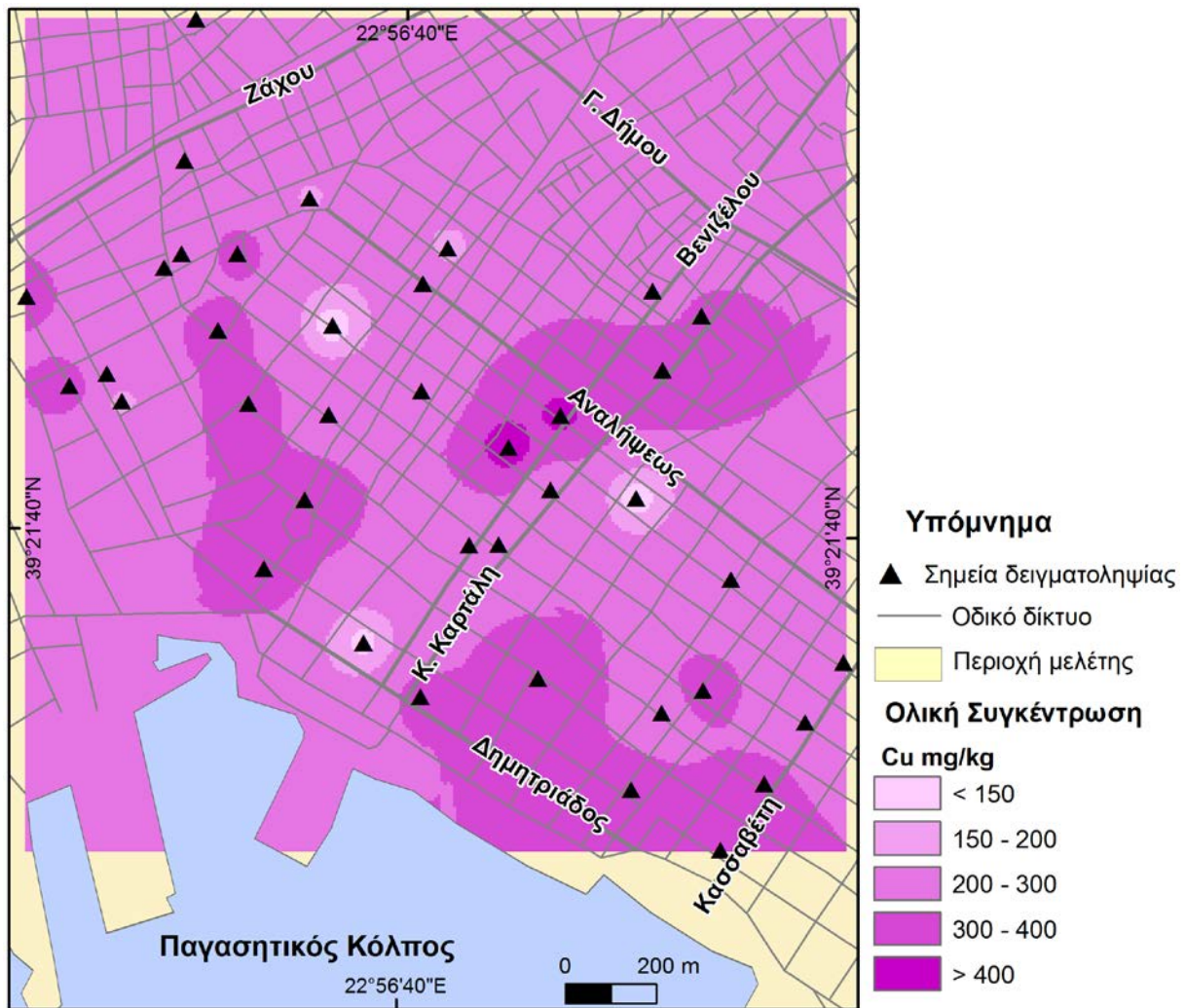


Χάρτης 2: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ηλεκτρικής αγωγιμότητας



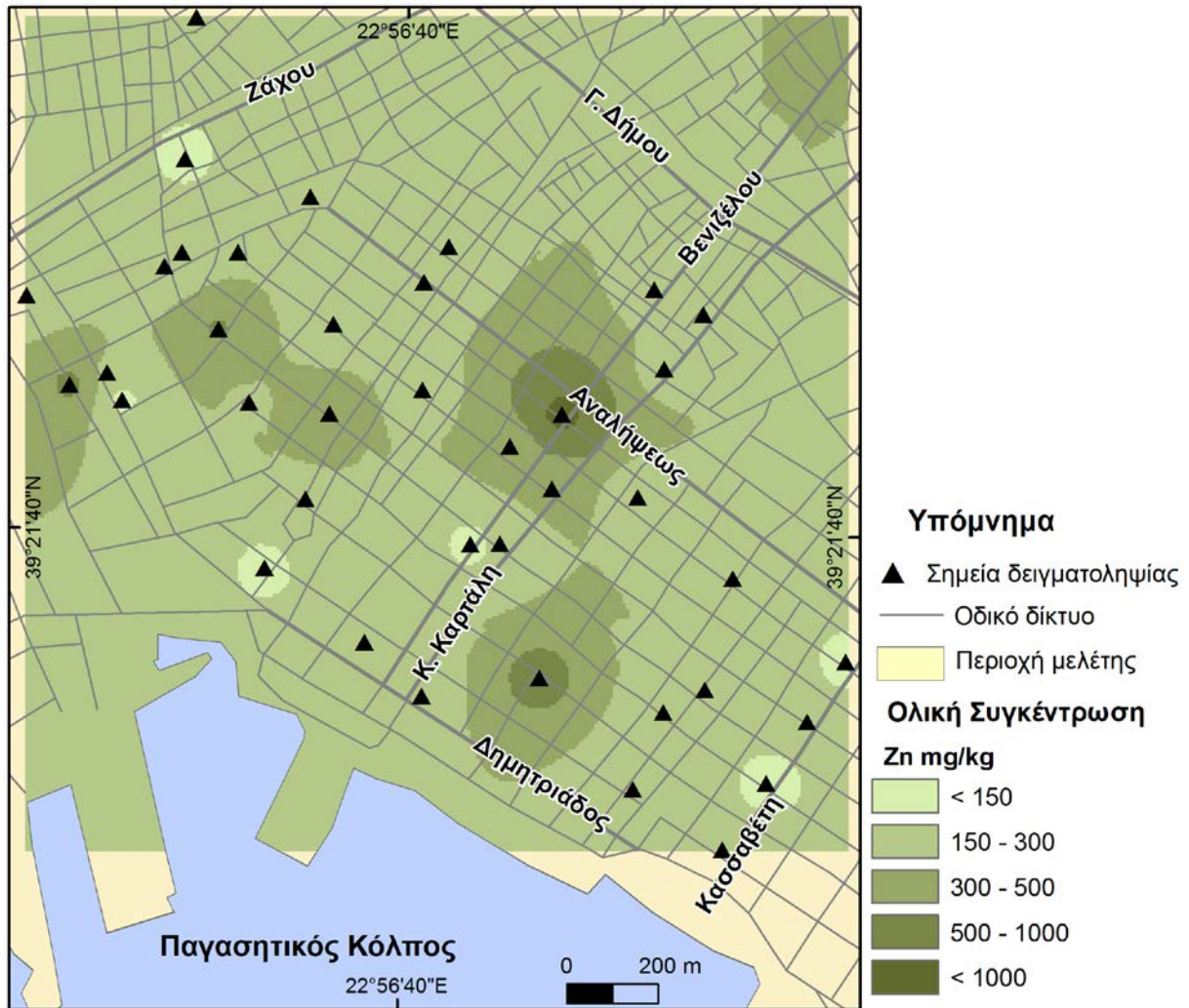
Χάρτης 3: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του % CaCO_3



Χάρτης 4: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της οργανικής ουσίας (%)**Χάρτης 5:** Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ολικής συγκέντρωσης του χαλκού

Στο Χάρτη 5 φαίνεται η κατανομή των συγκεντρώσεων του ολικού χαλκού στην πόλη του Βόλου. Παρατηρήθηκαν τιμές ιδιαίτερα υψηλές, παρόμοιες των ολικών συγκεντρώσεων που παρατηρήθηκαν σε αντίστοιχες μελέτες που υλοποιήθηκαν σε άλλες μεγάλες πόλεις της Ευρώπης, αλλά και της Ελλάδας. Παρατηρήθηκε ότι εκατέρωθεν μιας μεγάλης λεωφόρου που βρίσκεται στην καρδιά της πόλης, την Αναλήψεως, βρέθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού. Τα υψηλά αυτά επίπεδα σχετίζονται προφανώς με ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως με τη μετακίνηση οχημάτων, λεωφορείων, σχολικών λεωφορείων κα. Το ίδιο ακριβώς παρατηρείται και στο νότιο μέρος του χάρτη, στις οδούς Δημητριάδος και Ιάσονος, αλλά και στην Κασσαβέτη. Να σημειωθεί ότι στους συγκεκριμένες οδούς παρατηρείται και δραστηριότητα επαγγελματική που σχετίζεται με επεξεργασία ή χρήση μετάλλων, όπως σιδηρουργεία μικρής κλίμακας, πρατήρια καυσίμων, ξενοδοχεία, καταστήματα εστίασης, κα

Στο δυτικό μέρος του χάρτη απαντώνται επίσης υψηλές μεταλλικές συγκεντρώσεις, κυρίως γύρω από το σταθμό του ΟΣΕ και τις σιδηροδρομικές γραμμές, κοντά στο σταθμό του ΚΤΕΛ αστικών και υπεραστικών λεωφορείων και κοντά στις αποθήκες και στο σταθμό επιβίβασης του Οργανισμού Λιμένος Βόλου.



Χάρτης 6: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ολικής συγκέντρωσης του ψευδαργύρου

Αντίστοιχη είναι και η αποτύπωση της ρύπανσης στο χάρτη 6, στον οποίο απεικονίζεται η ολική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στην περιοχή μελέτης της πόλης του Βόλου. Παρατηρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις και πάλι στις οδούς που παρατηρείται καθημερινά μεγάλη κίνηση τροχοφόρων, όπως στην Αναλήψεως αλλά και στις οδούς που είναι κοντά στην παραλιακή οδό. Στο σιδηροδρομικό σταθμό και στους χώρους που γειτνιάζουν στο ΚΤΕΛ και στο λιμάνι παρατηρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου, όπως και στην περίπτωση του χαλκού. Αλλά και εδαφικά δείγματα τα οποία ελήφθησαν από χώρους πρασίνου στο εμπορικό κέντρο του Βόλου, δηλ από την πλατεία ελευθερίας και από την πλευρά της οδού Ελ Βενιζέλου και από την Κ.Καρτάλη, οι συγκεντρώσεις είναι μεγάλες. Δραστηριότητες ανθρωπογενείς, όπως μετακινήσεις

οχημάτων, σταθμοί επιβίβασης ταξί, στάσεις λεωφορείων κα, ενδεχομένως να συμβάλλουν στην ενίσχυση της συγκέντρωσης των μεταλλικών στοιχείων που μελετήθηκαν.

Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις του χαλκού και του ψευδαργύρου στην πόλη του Βόλου είναι ιδιαίτερα υψηλές. Κυμαίνονται στα επίπεδα άλλων ευρωπαϊκών πόλεων (Marjanović et al., 2009; Massas, et al. 2010; Argyraki et al., 2013; Taghipour et al, 2013; Papazotos et al., 2016). Σε κάποιες περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις των μετάλλων αγγίζουν τις τιμές που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα που γειτνιάζουν σε βιομηχανικές περιοχές (Antoniadis et al., 2017)

Ωστόσο οι συγκεκριμένες τιμές δεν αποτελούν παρά μόνο ένδειξη ρύπανσης στο κέντρο της πόλης. Είναι αναγκαίο η μελέτη να συνεχιστεί και τα επόμενα έτη, προκειμένου να προσδιοριστεί η μεταβολή των συγκεντρώσεων των στοιχείων μέσα στο χρόνο. Οι χάρτες που κατασκευάστηκαν αποτελούν αναμφίβολα ένα σπουδαίο εργαλείο, καθώς έχουν τη δυνατότητα να ανανεώνουν και να επικαιροποιούν τη βάση δεδομένων τους και να προβλέπουν, με τη χρήση των κατάλληλων μαθηματικών μοντέλων, τη ρύπανση στην περιοχή μελέτης.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Antoniadis V., Golia E.E., Shaheen S.M., Rinklebe J. 2017. *Bioavailability and health risk assessment of potentially toxic elements in Thrasio Plain, near Athens, Greece*. Environmental Geochemistry and Health, 39, 319–330.
- Alloway, B., 2001. *Heavy metals in soils*. Blackie, Glasgow, UK.
- Argyraki A., Kelepertzis E., Fligos G., Athanasiou E., Gardiakos K. and Kourgia, V., 2013. *Geochemical mapping of urban soils in Athens, Greece- Preliminary Results*. Bulletin of the Geological Society of Greece, vol. XLVII. Proceedings of the 13 th International Congress, Chania.
- AOAC, 1984. *Official method of analysis 14th Ed*. Sidney Williams. Association of official chemists, Inc. Virginia, USA.
- Giuffrè L., Romaniuk R. I., Marbán L., Ríos R. P. and García Torres T. P., 2012. *Public health and heavy metals in urban and periurban horticulture*. Emirates Journal of Food and Agriculture, 24 (2), 148-154.
- Golia, E.E., 2003. *Pollution of soils from Thessaly by heavy metals and their intake of tobacco varieties. Illustration of the spatial variability of heavy metals in selected areas of the study*. Dissertation. University of Thessaly. Volos, Greece.
- Golia, E.E., Tsiropoulos, N.G., Dimirkou, A. and Mitsios, I.K., 2007b. *Distribution of heavy metals of agricultural soils of central Greece using the modified BCR sequential extraction method*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 87: 1053–1063.
- Golia, E.E., Floras, S.A. and Dimirkou, A., 2009. *Monitoring the Variability of Zinc and Copper in Surface Soils from Central Greece*. Bulletin of Environmental Contamination Toxicology, 82:6–10.

- ISO/DIS 11466 , 1994. In *Environment Soil Quality*. ISO standards compendium, Switzerland
- Kabata, A. and H. Pendias , 2001, Trace elements in soils and plants. New York
- Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.B., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer Verlag.
- Kim, R.Y., Yoon, J.K., Kim, T.S., Yang, J.E., Owens, G., Kim, K.-R. , 2015. Bioavailability of heavy metals in soils: Definitions and practical implementations. A critical review. *Environmental Geochemistry and Health*, 37, 1041-1061.
- Lajunen, L.H.G., 1992, *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission; The Royal Society of Chemistry*: Cambridge, England.
- Lindsay, W.L. and Norvell, W.A., 1978. *Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper*. American Journal of Soil Science, 42: 421-428.
- Marjanović M.D., Vukčević M.M., Antonović D.G., Dimitrijević S.D., Jovanović Đ.M., Matavulj M.N., Ristić M.Đ., 2009. *Heavy metals concentration in soils from parks and green areas in Belgrade*. Journal of Serbian Chemistry Society, 74 (6), 697–706.
- Massas, I., Ehaliotis, C., Kalivas, D. and Panagopoulou, G., 2010. *Concentrations and Availability Indicators of Soil Heavy Metals; the Case of Children’s Playgrounds in the City of Athens (Greece)*. Water Air Soil Pollution, 212, 51-63.
- Mihailovića A., Budinski-Petković Lj. , Popov S. , Ninkov J. , Vasin J. , Ralević N.M., Vučinić M., Vasića. 2015. *Spatial distribution of metals in urban soil of Novi Sad, Serbia: GIS based approach*. Journal of Geochemical Exploration, 150, 104–114.
- Page, A.L., Miller, H.R., and Keeney, R.D, 1982. *Methods of soil analysis Part II -chemical and microbiological properties*. Inc. Soil Science of America, Madison, Wisconsin, USA.
- Papazotos P., Chalkiadaki O., Chatzistamatiou E.A., Georgopoulos G., Gkiouleka I., Katsikis I., Zygouri E., Kelepertzis E. and Argyraki A., 2016. *Heavy metals in urban park soils from Athens, Greece*. Bulletin of the Geological Society of Greece, vol. L, p. 2251-2260.
- Saha, N., Rahman, M.S., Jolly, Y.N., Rahman, A., Sattar, M. A., Hai, M.A. 2015b. *Spatial distribution and contamination assessment of six heavy metals in soils and their transfer into mature tobacco plants in Kushtia District, Bangladesh*. Environmental Science and Pollution Research 23, 1-13.
- Taghipour H., Mosafery M., Armanfar F., Gaemmagami S. J., 2013. *Heavy metals pollution in the soils of suburban areas in big cities: a case study*. International Journal of Environmental Science and Technology, 10, 243–250.

ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΑΣΤΙΚΟΥ ΠΡΑΣΙΝΟΥ- Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΔΗΜΟΥ ΒΟΛΟΥ

**Ευαγγελία Γκόλια, Ουρανία - Δέσποινα Κάντζου, Μαρία -Άννα
Χαρτοδιπλωμένου, Κοσμάς Λακιώτης, Δήμητρα Ζούντα, Χρήστος Μαμαλούδης
& Βασίλειος Αντωνιάδης**

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής & Αγροτικού Περιβάλλοντος,
Οδός Φυτόκου, 38446 Ν. Ιωνία, Βόλος, Μαγνησίας, e-mail: egol@uth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη των επιπέδων των βαρέων μετάλλων σε εδάφη του πολεοδομικού συγκροτήματος του Δήμου Βόλου. Το καλοκαίρι και το φθινόπωρο του 2018 συνελέγησαν 41 εδαφικά δείγματα από το κέντρο της πόλης και κυρίως από πάρκα, παιδικές χαρές, πλατείες και μικρές περιοχές αστικού πρασίνου. Επίσης δείγματα κατά μήκος των μεγάλων δρόμων του Βόλου, κοντά στο λιμάνι και στο σιδηροδρομικό σταθμό. Στα εδαφικά δείγματα προσδιορίστηκαν οι τιμές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, καθώς και οι ολικές και διαθέσιμες συγκεντρώσεις των μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου. Τα επίπεδα των ολικών συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων ήταν αρκετά υψηλά, αλλά η διαθέσιμη συγκέντρωσή τους φαίνεται να επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Κρίθηκε αναγκαίο η μελέτη να επαναληφθεί για ένα έτος ακόμη και να παρακολουθηθεί η εποχική διακύμανση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων εντός του έτους.

Λέξεις κλειδιά: αστικά εδάφη, πιθανά τοξικά στοιχεία

MONITORING OF HEAVY METAL LEVELS IN URBAN GREEN AREAS - THE CASE OF VOLOS CITY

**E.E. Golia, O.D. Kantzou, M. A. Chartodiplomenou, K.Lakiotis, D. Zounta,
Ch. Mamaloudis & V. Antoniadis**

University of Thessaly, Department of Agriculture, Crop Production and Rural Environment
Laboratory of Soil Science ,Fytokou Road, 36 446 N. Ionia Magnessias, Greece, e-mail: egol@uth.gr

349

ABSTRACT

The purpose of this study was to study the levels of heavy metals in the soils of the Municipality of Volos. In the summer and autumn of 2018, 41 soil samples were collected from the city center and mainly from parks, playgrounds, squares and small urban green areas. Also samples along the large streets of Volos, near the harbor and the railway station. The values of their physicochemical properties as well as the total and available concentrations of the Cu, Zn and Ni metals were determined in the soil samples. The levels of total metallic concentrations were quite high, but their available concentration seems to be affected by many factors. It was considered necessary to repeat the study for one year even to monitor the seasonal fluctuations of heavy metal concentrations within the year.

Keywords: urban soils, potential toxic elements

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν μια μεγάλη ομάδα μεταλλικών στοιχείων που παρουσιάζουν βιομηχανικό και βιολογικό ενδιαφέρον (Alloway, 2001). Ο όρος που χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο και αναφέρεται στις επιβλαβείς ιδιότητες αυτών των μετάλλων, είναι ο όρος «Πιθανά τοξικά στοιχεία» (potentially toxic elements, PTE) (Kabata and Pendias, 2001).

Τα μεταλλικά αυτά στοιχεία χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με την επικινδυνότητά τους από περιβαλλοντικής και τοξικολογικής άποψης (Alloway and Steinnes, 1999). Στην πρώτη ομάδα περιλαμβάνονται τα μέταλλα Al, Co, Cu, Mn, Mo, Se, Ti, V, Sn και Zn που θεωρούνται λιγότερο επικίνδυνα, είτε γιατί η ρύπανση του περιβάλλοντος με αυτά περιορίζεται τοπικά, είτε γιατί σε μικροποσότητες είναι απαραίτητα σε φυτά, τα ζώα ή ακόμη και σε μικροοργανισμούς. Τα στοιχεία της δεύτερης ομάδας As, Be, Cr, Ni, Po χαρακτηρίζονται από καρκινογόνο και ραδιενεργό δράση, ενώ στην τρίτη ομάδα περιλαμβάνονται τα σημαντικότερα από περιβαλλοντική - τοξικολογική άποψη στοιχεία Pb, Hg, Cd και Tl και ιδιαίτερα τα μέταλλα Pb, Cd και Hg (Giuffré et al., 2012).

Το έδαφος παίζει καθοριστικό ρόλο στο γήινο περιβάλλον, γιατί αποτελεί συνδετικό κρίκο ανάμεσα στην ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα και το σύνολο των ζωντανών οργανισμών (φυτικών και ζωικών). Αποτελεί ταυτόχρονα πηγή μεταλλικών στοιχείων τα οποία είναι απαραίτητα για τη ζωή, αλλά και πηγή μεταλλικών ρυπαντών, οι οποίοι προκαλούν βλάβες στο περιβάλλον και στους οργανισμούς (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να προέρχονται από διάφορες πηγές στο έδαφος, οι κυριότερες από τις οποίες είναι οι εξής: γεωχημική προέλευση, διάβρωση μητρικών πετρωμάτων, χρήση λιπασμάτων, χρήση φυτοφαρμάκων, χρήση λάσπης που προέρχεται από βιολογικό καθαρισμό και από οικιακή χρήση, ατμοσφαιρικές αποθέσεις-καύση ορυκτών καυσίμων, βιομηχανικές χρήσεις βαρέων μετάλλων, απόθεση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων κ.α. (Daylam-jafarabad et al., 2013). Η αστική γεωχημεία είναι ένας επιστημονικός κλάδος ο οποίος αναπτύσσεται τα τελευταία χρόνια κυρίως λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκύπτουν από την αστικοποίηση (Marjanović et al. 2009; Papazotos et al., 2016).

Ο χαλκός και ο ψευδάργυρος έχουν ένα μεγάλο αριθμό ιδιοτήτων οι οποίες οδηγούν σε έναν μεγάλο αριθμό εφαρμογών και χρήσεων στην καθημερινότητα του ανθρώπου. Ο χαλκός είναι ένα βιοστατικό στοιχείο, δηλαδή παρεμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνειά του (Patel et al., 2015). Λόγω αυτής της ιδιότητας του, χρησιμοποιείται για την κατασκευή βιοστατικών ινών, για πόμολα θυρών και φίλτρων σε κλιματιστικά, ιδιαίτερα σε νοσοκομειακές εγκαταστάσεις. Χρησιμοποιείται για στέγες και σωληνώσεις. Κυριότερα κράματά του με εκτεταμένη χρήση είναι

ο [ορείχαλκος](#) και ο [μπρούντζος](#), που χρησιμοποιούνται σε κατασκευή εργαλείων, όπλων, αγαλμάτων, διακοσμητικών σκευών, μουσικών οργάνων κ.α. (Taghiour et al., 2013). Ο ψευδάργυρος συνήθως χρησιμοποιείται ως αντιδιαβρωτικός παράγοντας. Η επικάλυψη με ψευδάργυρο, που χρησιμοποιείται στο σίδηρο ή το [χάλυβα](#) για να προστατεύσει τα μέταλλα από τη διάβρωση, είναι η πιο διαδεδομένη εφαρμογή. Ένα κράμα που χρησιμοποιείται ευρέως και περιέχει ψευδάργυρο είναι ο [ορείχαλκος](#), ο οποίος είναι γενικά πιο όλκιμος και ισχυρότερος από το χαλκό και έχει ανώτερη αντίσταση στη διάβρωση. Αυτές οι ιδιότητες τον καθιστούν χρήσιμο στον εξοπλισμό επικοινωνίας, το υλικό μέρος του υπολογιστή (hardware), τα μουσικά όργανα και τις βαλβίδες νερού (Χιυχία, 2014).

Στην παρούσα εργασία γίνεται μια προσπάθεια καταγραφής των επιπέδων τους σε αστικά εδάφη που προέρχονται από χώρους πρασίνου, πάρκα και παιδικές χαρές από το κέντρο του Βόλου. Η εκτεταμένη χρήση τους στην καθημερινή ζωή μας, αλλά και άλλες παράμετροι οι οποίες συμβάλουν στον εμπλουτισμό της συγκέντρωσής τους στο αστικό περιβάλλον, θεωρούμε ότι επιβάλλει την καταγραφή και παρακολούθησή τους και φυσικά χρήζει μεγαλύτερης ανάλυσης στο άμεσο μέλλον.

2. ΥΔΙΚΑ-ΜΕΘΟΔΟΙ

Ο Βόλος είναι πόλη της [Θεσσαλίας](#), κτισμένος στον μυθό του [Παγασητικού κόλπου](#), στους πρόποδες του [Πηλίου](#). Αποτελεί μία από τις πιο μεγάλες πόλεις και ένα από τα σημαντικότερα λιμάνια της [Ελλάδας](#). Ο πληθυσμός του διευρυμένου [Καλλικρατικού Δήμου Βόλου](#) ανέρχεται σε 144.449 κατοίκους. Το καλοκαίρι και το φθινόπωρο του 2018, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία εδάφους στο κέντρο του Βόλου και συγκεκριμένα στην περιοχή που περιβάλλεται από την Κασσαβέτη έως και τη Ζάχου και από την Αναλήψεως έως και την παραλιακή οδό. Συνολικά 41 σύνθετα δείγματα εδάφους συνελέγησαν και τα σημεία δειγματοληψίας καταγράφηκαν με παγκόσμιο σύστημα εντοπισμού γεωγραφικής θέσης (GPS). Οι ιδιότητες των εδαφικών δειγμάτων μετρήθηκαν στο εργαστήριο (Page et al., 1982), ως εξής: περιεκτικότητα σε άργιλο (%), οργανική ουσία (μέθοδος Walkley-Black), ηλεκτρική αγωγιμότητα και pH (1:1) (έδαφος: νερό). Η διαθέσιμη προς τα φυτά συγκέντρωση των μετάλλων προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας διάλυμα διαιθυλενο-τριαμινο-πενταξικού οξέος (DTPA), του οποίου η τιμή pH ρυθμίστηκε στο 7,3 (Lindsay and Norvell, 1978). Η ολική συγκέντρωση μετάλλων προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εκχύλισης Aqua Regia (μίγμα HCl-HNO₃, 3: 1) (ISO / DIS 11466 1994) μετά από πέψη στους 180 °C για 2 ώρες (Golia et al., 2007b). Όλα τα αντιδραστήρια ήταν αναλυτικής ποιότητας (Merck, Germany). Τα διαλύματα μετάλλων παρασκευάστηκαν από Merck "titrisol". Στη συνέχεια, τα δείγματα εδάφους, αναλύθηκαν προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των μεταλλικών στοιχείων Cu και Zn. Χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (AAS), με εξάρτημα φλόγας (F-AAS) ή φούρνου γραφίτη (GF) (Lajunen, 1992). Για τη διόρθωση υποβάθρου σήματος χρησιμοποιήθηκε λυχνία Δευτερίου (AOAC, 1984).

Για την επαλήθευση της ακρίβειας της συγκέντρωσης των μετάλλων στο έδαφος χρησιμοποιήθηκε πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (CRM) (αριθ. 141R, BCR). Οι τιμές ανάκτησης υπολογίστηκαν από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των συγκεντρώσεων στο υλικό CRM με αυτές της πέψης Aqua Regia και κυμάνθηκαν από 96 έως 104%. Τα όρια ανίχνευσης, τα οποία υπολογίστηκαν ως το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης του λευκού δείγματος (n = 10) υπολογίστηκαν μεταξύ 0,08 και 1,1 μg L⁻¹ (GF-AAS) αντίστοιχα.

Η σύγκριση των συγκεντρώσεων των μετάλλων της μελέτης πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη δοκιμή t (t -test) σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 και 0,01, με τη χρήση του στατιστικού πακέτου SPSS® για Windows.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφικών δειγμάτων που αναλύθηκαν.

Τα αποτελέσματα αυτά αναφέρονται στα εδαφικά δείγματα που συνελέγησαν από όλες τις περιοχές πρασίνου του κέντρου του Βόλου, δηλ και από τα πάρκα και από τις παιδικές χαρές της γειτονιάς και από τα παρτέρια που βρίσκονται στους κεντρικούς άξονες μέσα στις λεωφόρους του Βόλου. Τα εδαφικά δείγματα ήταν στο σύνολό τους αργιλώδη καθώς το ποσοστό της αργίλου στη συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων ήταν μεγαλύτερο από το ποσοστό της ιλύος και της άμμου. Επίσης τα εδαφικά δείγματα εμφάνισαν υψηλά ποσοστά ανθρακικού ασβεστίου και υψηλές τιμές pH. Οι τιμές της οργανικής ουσίας (%) σε τρία από τα 41 δείγματα εμφανίστηκαν σημαντικά υψηλές, πιθανώς λόγω της προσθήκης κοπριάς κατά τη διάρκεια φροντίδων από τις υπηρεσίες πρασίνου του δήμου.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφικών δειγμάτων.

	pH (1:1)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (HA) ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Οργανική Ουσία (OO) (%)	CaCO ₃ (%)	Άργιλος (%)
Ελάχιστη τιμή	6,6	99	0,9	0	28
Μέγιστη τιμή	8,7	2257	9,9	23	44
Μέση τιμή	7,5	1670	2,9	9,9	33
CV %	18	47	36	43	19

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι τιμές των διαθέσιμων, προς το φυτό, συγκεντρώσεων καθώς και των ολικών συγκεντρώσεων του χαλκού και ψευδαργύρου στα εδαφικά δείγματα.

Πίνακας 2. Διαθέσιμες και ολικές συγκεντρώσεις χαλκού και ψευδαργύρου των εδαφικών δειγμάτων

	Cu _{DTPA}	Zn _{DTPA}	Cu _{AquaRegia}	Zn _{AquaRegia}
	mg/kg ξηρού εδάφους		mg/kg ξηρού εδάφους	
Ελάχιστη τιμή	0,45	8,1	126,7	104,3
Μέγιστη τιμή	15,2	171,6	458,5	1158,6

Μέση τιμή	3,5	37,3	279,5	263,3
CV %	34	55	23	54

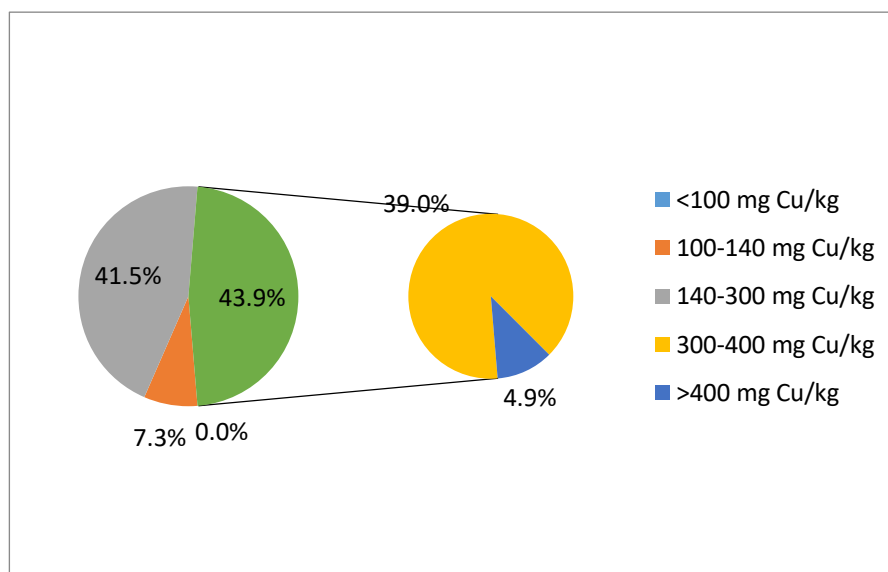
Όπου CV % : Ο συντελεστής μεταβλητότητας

Οι διαθέσιμες προς τα φυτά συγκεντρώσεις του χαλκού και του ψευδαργύρου είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις συνήθεις και φυσικά αρκετά μεγαλύτερες από αυτές που συναντούμε σε εδάφη αγροτικά (Golia et al, 2007a; 2009; 2016) και κυρίως σε εδάφη που καλλιεργούνται εδώδιμα φυτά, φρούτα και λαχανικά (Castaldi and Melis, 2004). Στις περιπτώσεις αυτές έχουν ιδιαίτερα μεγάλο ενδιαφέρον οι διαθέσιμες τιμές των συγκεντρώσεων, καθώς αυτές καθορίζουν τη διαθεσιμότητα και επομένως και το ποσοστό των μεταλλικών στοιχείων που διοχετεύονται από το έδαφος στο φυτό και προς τον άνθρωπο (Kwon-Rae et al., 2012).

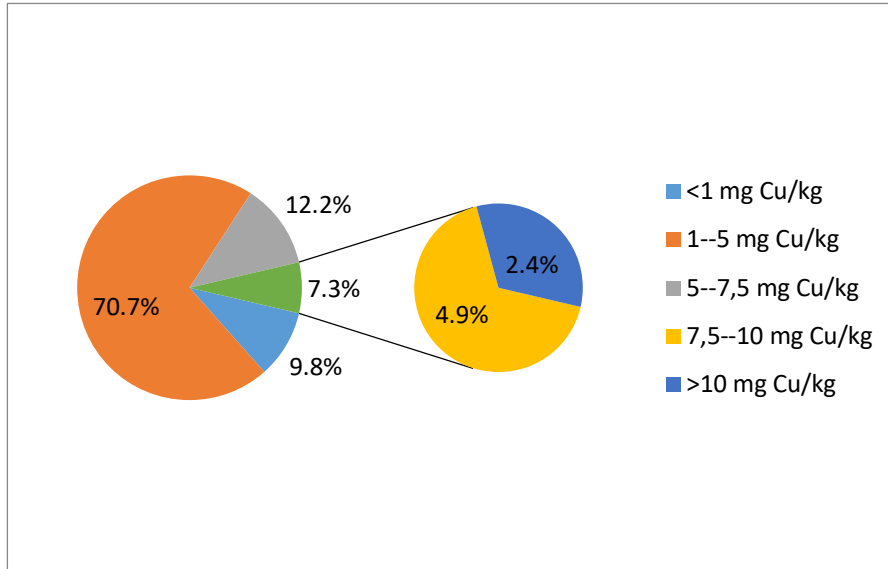
Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται οι ολικές συγκεντρώσεις των στοιχείων που βρίσκονται στα εδαφικά δείγματα που συνελέγησαν κατά τη διάρκεια της μελέτης. Οι μέγιστες ολικές συγκεντρώσεις του χαλκού, του ψευδαργύρου αλλά και οι ελάχιστες συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα υψηλές.

Στα Σχήματα 1, 2 και 3 απεικονίζεται το ποσοστό (%) των εδαφικών δειγμάτων που ανήκει σε κάθε κλάση συγκέντρωσης του μεταλλικού στοιχείου.

Στο Σχήμα 1α παρουσιάζονται 5 κλάσεις συγκέντρωσης του ολικού χαλκού και το ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων που ανήκει σε καθεμία από αυτές. Δεν υπάρχει ούτε ένα δείγμα με συγκέντρωση μικρότερη από 100 mg Cu/kg. Ποσοστό 7,3% των δειγμάτων έχει συγκέντρωση μικρότερη της οριακής συγκέντρωσης των 140 mg/kg που έχει οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Ποσοστό 92,7% των εδαφικών δειγμάτων παρουσιάζουν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από τα όρια συγκέντρωσης. Παρατηρούμε επομένως ότι οι ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στο μεγαλύτερο μέρος των δειγμάτων που βρίσκονται στο κέντρο του Βόλου είναι ιδιαίτερα υψηλές.



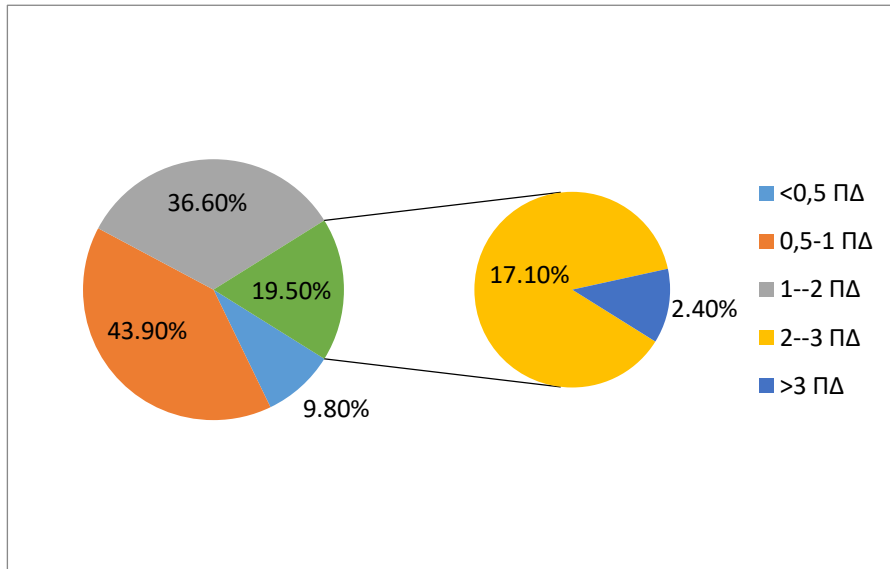
Σχήμα 1α: Κατανομή της ολικής συγκέντρωσης Cu (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.



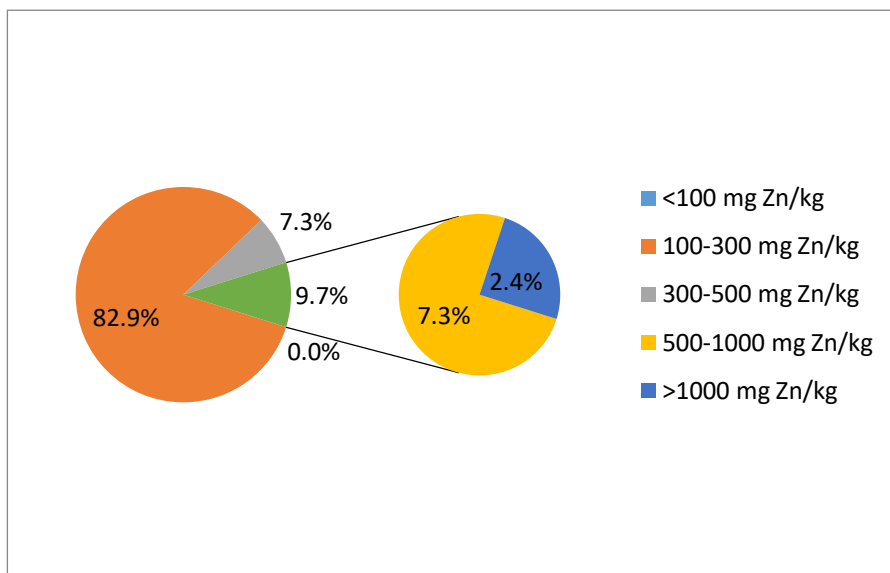
Σχήμα 1β: Κατανομή της διαθέσιμης συγκέντρωσης Cu (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 1β, όπου απεικονίζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις της διαθέσιμης συγκέντρωσης του χαλκού, είναι φανερό ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων έχει διαθέσιμη συγκέντρωση από 1 έως και 5 mg/kg. Ποσοστό 2,4% των δειγμάτων έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 10 mg Cu/kg εδάφους.

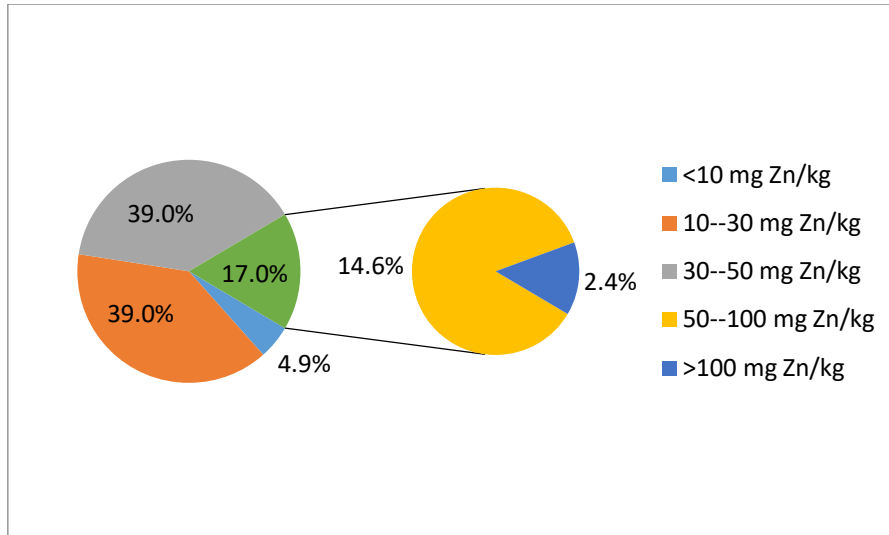
Στο Σχήμα 1γ έχουμε κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του Cu. Το ποσοστό διαθεσιμότητας υπολογίστηκε από το λόγο της διαθέσιμης προς την ολική συγκέντρωση του χαλκού στο έδαφος, επί τοις εκατό. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι ποσοστό 19,5 % των δειγμάτων έχουν το μεγαλύτερο δείκτη και ποσοστό διαθεσιμότητας του χαλκού. Αυτό σημαίνει ότι 8 δείγματα από περιοχές του κέντρου του Βόλου έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν προς τα φυτά το 30% της ολικής και πολύ υψηλής συγκέντρωσης του χαλκού στο έδαφος.



Σχήμα 1γ: Κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του Cu στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.



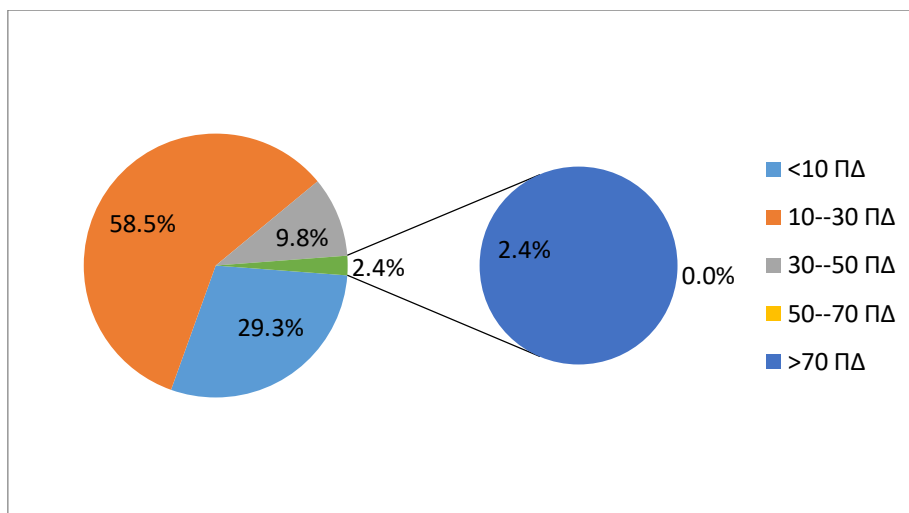
Σχήμα 2α: Κατανομή της ολικής συγκέντρωσης Zn(mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.



Σχήμα 2β: Κατανομή της διαθέσιμης συγκέντρωσης Zn (mg/kg) στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 2α παρουσιάζονται 5 κλάσεις συγκέντρωσης του ολικού ψευδαργύρου αλλά και το ποσοστό των εδαφικών δειγμάτων που ανήκει σε καθεμία από αυτές. Και στην περίπτωση αυτή όλα τα εδαφικά δείγματα παρουσιάζουν συγκέντρωση μεγαλύτερη από 100 mg Zn/kg. Ποσοστό 82,9% των δειγμάτων έχει συγκέντρωση έως τα όρια συγκέντρωσης (300 mg Cu/kg εδάφους) που έχουν οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση, ενώ ποσοστό περίπου 17% παρουσιάζει συγκέντρωση υψηλότερη της οριακής συγκέντρωσης των 300 mg/kg. Η μέση τιμή ωστόσο της συγκέντρωσης των δειγμάτων είναι εντός των ορίων που έχουν οριστεί. Ένα μόνο δείγμα στο κέντρο του Βόλου παρουσίασε την υψηλότερη συγκέντρωση >1000 mg Zn/kg εδάφους.

Στο Σχήμα 1β, όπου απεικονίζεται η κατανομή σε 5 κλάσεις της διαθέσιμης συγκέντρωσης του ψευδαργύρου είναι φανερό ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων έχει διαθέσιμη συγκέντρωση από 10 έως και 100 mg/kg. Ποσοστό 4,9% των δειγμάτων έχει συγκέντρωση μικρότερη από 10 mg Zn /kg εδάφους.



Σχήμα 2γ: Κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του Zn στο έδαφος σε κλάσεις. Το % ποσοστό αναφέρεται στα δείγματα εδάφους.

Στο Σχήμα 2γ έχουμε κατανομή του ποσοστού διαθεσιμότητας του Zn. Το ποσοστό διαθεσιμότητας υπολογίστηκε από το λόγο της διαθέσιμης προς την ολική συγκέντρωση του Zn στο έδαφος, επί τοις εκατό. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι ποσοστό 29,3% έχουν το χαμηλότερο δείκτη διαθεσιμότητας. Τα μισά και πλέον δείγματα έχουν δείκτη διαθεσιμότητας έως 30%. 5 από τα 41 δείγματα, δηλαδή ποσοστό 12,2 % των δειγμάτων από περιοχές του κέντρου του Βόλου έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν προς τα φυτά το 50% και άνω της ολικής και πολύ υψηλής συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στο έδαφος.

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τις ολικές συγκεντρώσεις τόσο του χαλκού όσο και του ψευδαργύρου, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι στην πόλη του Βόλου τα επίπεδα ρύπανσης είναι αντίστοιχα με αυτά άλλων ευρωπαϊκών πόλεων (Massas et al., 2010, Argyraki et al., 2013, Antisari et al., 2015, Antoniadis et al., 2017). Στη μελέτη χαρτογράφησης και αποτύπωσης της ρύπανσης σε αστικά εδαφικά δείγματα από πάρκα, παιδικές χαρές και σχολικά συγκροτήματα της Αθήνας, βρέθηκαν αντίστοιχα υψηλές τιμές της ολικής συγκέντρωσης χαλκού και ψευδαργύρου. Αλλά και στην περίπτωση της Ισπανίας (Σεβίλλη) και της Ιταλίας (Νάπολη) προσδιορίστηκαν υψηλές τιμές σε βαρέα μέταλλα και συγκεκριμένα στο χαλκό και τον ψευδάργυρο. Στο σύνολο των περιπτώσεων που μελετήθηκαν και αποτυπώθηκαν οι συγκεντρώσεις των μεταλλικών ρυπαντών σε αστικά περιβάλλοντα, μελετήθηκαν παράλληλα και οι πιθανές πηγές προέλευσης τους. Οπότε, θεωρείται αυτονόητο ότι τα στοιχεία τα οποία καταγράφηκαν και αποτυπώθηκαν στην παρούσα μελέτη ως μια πρώτη προσέγγιση, χρειάζεται να αναλυθούν περαιτέρω, ώστε: α) να προσδιοριστούν οι πηγές ρύπανσης με χρήση κατάλληλων στατιστικών μεθόδων, β) να μελετηθούν οι δραστηριότητες οι οποίες αναπτύσσονται στο αστικό και περι αστικό περιβάλλον, αλλά και οι μετεωρολογικές και κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή και συμβάλλουν στη ρύπανση της περιοχής (Taghipour et al., 2013) και γ) να γίνει γεωστατιστική ανάλυση ώστε να ενσωματωθούν στη μελέτη όλες οι παράμετροι εκείνες που συνεισφέρουν στην αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλικών στοιχείων και επομένως να δημιουργήσουν και να βελτιώσουν μαθηματικό μοντέλο πρόβλεψης της ρύπανσης στην περιοχή του Βόλου (Golia et al., 2019; Mihailovića et al. 2015).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις του χαλκού και του ψευδαργύρου στην πόλη του Βόλου είναι ιδιαίτερα υψηλές.

Ωστόσο οι συγκεκριμένες τιμές δεν αποτελούν παρά μόνο ένδειξη ρύπανσης στο κέντρο της πόλης. Χρειάζεται αν γίνει ενδελεχής μελέτη ανά έτος και μέσα στο έτος ώστε να μελετηθούν οι συγκεντρώσεις και οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων ανά εποχή, προκειμένου να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για το βαθμό ρύπανσης της περιοχής μελέτης. Η δημιουργία θεματικών χαρτών θα μπορούσε επίσης να αποτελέσει ένα σοβαρό επιστημονικό εργαλείο απεικόνισης της ρύπανσης. Τέλος είναι επιτακτική η ανάγκη μελέτης των παραμέτρων εκείνων που συνδέονται και

επιηρεάζουν τις συγκεντρώσεις του χαλκού και του ψευδαργύρου, αλλά ενδεχομένως και άλλων δυνητικά τοξικών στοιχείων ή βαρέων μετάλλων στο κέντρο του Βόλου.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Antoniadis V., Golia E.E., Shaheen S.M., Rinklebe J. 2017. *Bioavailability and health risk assessment of potentially toxic elements in Thriasio Plain, near Athens, Greece*. Environmental Geochemistry and Health, 39, 319–330.
- Alloway, B., 2001. *Heavy metals in soils*. Blackie, Glasgow, UK.
- Alloway, B. and Steinnes, E., 1999. *Antropogenic Additions of Cadmium to Soils, Cadmium in Soils and Plant*. Springer.
- Antisari L.V., Francesco Orsini F., Marchetti L., Vianello G., Gianquinto G., 2015. *Heavy metal accumulation in vegetables grown in urban gardens*. Agronomy for Sustainable Development, 35, 1139–1147.
- Argyrazi A., Kelepertzis E., Fligos G., Athanasiou E., Gardiakos K. and Kourgia, V., 2013. *Geochemical mapping of urban soils in Athens, Greece- Preliminary Results*. Bulletin of the Geological Society of Greece, vol. XLVII. Proceedings of the 13 th International Congress, Chania.
- AOAC, 1984. *Official method of analysis 14th Ed*. Sidney Williams. Association of official chemists, Inc. Virginia, USA.
- Castaldi, P. and Melis, P., 2004. *Growth and Yield Characteristics and Heavy Metal Content on Tomatoes Grown in Different Growing Media*. Communications in Soil Science Analysis 35 (1 & 2): 85–98.
- Daylam-jafarabad M., Azadfar, D., Arzanesh M.H. 2013. *The ability to filter heavy metals of lead, copper and zinc in some species of tree and shrub*. International journal of Advanced Biological and Biomedical Research, 1 (1), 53-60.
- Giuffré L., Romaniuk R. I., Marbán L., Ríos R. P. and García Torres T. P., 2012. *Public health and heavy metals in urban and periurban horticulture*. Emirates Journal of Food and Agriculture, 24 (2), 148-154.
- Golia, E.E., Dimirkou, A. and Mitsios, I.K., 2007a. *Accumulation of Heavy Metals on Burley, Virginia and Oriental Tobacco Leaves Grown in an Agricultural Area in Relation to Soil*. Bulletin of Environmental Contamination Toxicology, 79: 158–162.
- Golia, E.E., Tsiropoulos, N.G., Dimirkou, A. and Mitsios, I.K., 2007b. *Distribution of heavy metals of agricultural soils of central Greece using the modified BCR sequential extraction method*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 87: 1053–1063.
- Golia, E.E., Floras, S.A. and Dimirkou, A., 2009. *Monitoring the Variability of Zinc and Copper in Surface Soils from Central Greece*. Bulletin of Environmental Contamination Toxicology, 82:6–10.

- Golia, E.E., Fuleky, G., Dimirkou, A. and Gizas, G., 2016. *Influence of zeolite and Posidonia oceanica (L.) in reduction of Cadmium uptake by tobacco (Nicotiana tabacum) plants of Central Greece*. Book of Proceedings of the *Cyprus 2016 International Conference on Sustainable Solid Waste Management*, Limassol, Cyprus, 24-25 June 2016.
- ISO/DIS 11466 , 1994. In *Environment Soil Quality*. ISO standards compendium, Switzerland
- Kabata, A. and H. Pendias , 2001, Trace elements in soils and plants. New York
- Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.B., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer Verlag
- Kwon-Rae, K., Jeong-Gyu, K., Jeong-Sik, P., Min-Suk, K., Gary, O., Gyu-Hoon, Y. and Jin-Su, L., 2012. *Immobilizer-assisted management of metal-contaminate agricultural soils for safer food production*, Journal of Environmental Management, 102, 88-95.
- Lajunen, L.H.G., 1992, *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission; The Royal Society of Chemistry*: Cambridge, England.
- Lindsay, W.L. and Norvell, W.A., 1978. *Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper*. American Journal of Soil Science, 42: 421-428.
- Marjanović M.D., Vukčević M.M., Antonović D.G., Dimitrijević S.D., Jovanović Đ.M., Matavulj M.N., Ristić M.Đ., 2009. *Heavy metals concentration in soils from parks and green areas in Belgrade*. Journal of Serbian Chemistry Society, 74 (6), 697–706.
- Massas, I., Ehaliotis, C., Kalivas, D. and Panagopoulou, G., 2010. *Concentrations and Availability Indicators of Soil Heavy Metals; the Case of Children’s Playgrounds in the City of Athens (Greece)*. Water Air Soil Pollution, 212, 51-63.
- Mihailovića A., Budinski-Petković Lj. , Popov S. , Ninkov J. , Vasin J. , Ralević N.M., Vučinić M., Vasića. 2015. *Spatial distribution of metals in urban soil of Novi Sad, Serbia: GIS based approach*. Journal of Geochemical Exploration, 150, 104–114.
- Page, A.L., Miller, H.R., and Keeney, R.D, 1982. *Methods of soil analysis Part II -chemical and microbiological properties*. Inc. Soil Science of America, Madison, Wisconsin, USA.
- Papazotos P., Chalkiadaki O., Chatzistamatiou E.A., Georgopoulos G., Gkiouleka I., Katsikis I., Zygouri E., Kelepertzis E. and Argyraki A., 2016. *Heavy metals in urban park soils from Athens, Greece*. Bulletin of the Geological Society of Greece, vol. L, p. 2251-2260.
- Patel K.S., Sharma R., Dahariya N. S., Yadav A., Blazhev B., Matini L., Hoinkis J., 2015. *Heavy Metal Contamination of Tree Leaves*. American Journal of Analytical Chemistry, 6, 687-693.
- Taghipour H., Mosaferi M., Armanfar F., Gaemmagami S. J., 2013. *Heavy metals pollution in the soils of suburban areas in big cities: a case study*. International Journal of Environmental Science and Technology, 10, 243–250.
- Xiuxia Li, 2014. *Distribution of the heavy metal in urban soils*. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 6(6), 2260-2263.

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΡΙΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (EC) ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΩΝ ΑΝΑΛΟΓΙΩΝ ΕΔΑΦΟΥΣ-ΝΕΡΟΥ 1:1 ΚΑΙ 1:5

Γ.Κάργας, Ειρήνη Γιοβά , Νίκη Γκούση , Ιωάννα Καράλη , Βασιλική Κοτσιφάκη
Γεωπονικό Παν/μιο Αθηνών, Τμήμα ΑΦΠ-ΓΜ, Ιερά Οδός 75, 11855, Αθήνα, e-mail: kargas@aua.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία διερευνάται η επίπτωση στην τιμή της Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας (EC) του εκχυλίσματος, στην περίπτωση των αναλογιών εδάφους:νερού 1:1 και 1:5, όταν χρησιμοποιούνται διαφορετικές μέθοδοι για την απόκτηση των εκχυλισμάτων στο ίδιο έδαφος. Στην εργασία χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι ανακίνησης και ισορροπίας για την απόκτηση του εκχυλίσματος των αναλογιών 1:1 και 1:5. Επίσης στα ίδια εδάφη προσδιορίστηκε η Ηλεκτρική Αγωγιμότητα του εκχυλίσματος της πάστα κορεσμού (EC_e). Τα εδαφικά δείγματα για την πραγματοποίηση των πειραμάτων συλλέχτηκαν από τις περιοχές της Λακωνίας, των Ιρίων Αργολίδας και της Κω. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η μέθοδος με χρόνο ηρεμίας των αιωρημάτων 1:1 και 1:5 23 ώρες και ανακίνηση 1 ώρας δίνει μεγαλύτερες τιμές EC συγκριτικά με τις άλλες δύο μεθόδους όταν EC_e<3 dSm⁻¹. Το μέγεθος της διαφοράς φαίνεται να εξαρτάται από τον χρόνο ισορροπίας της κάθε αναλογίας πριν την μέτρηση. Για τιμές EC_e>3 dSm⁻¹ οι τρεις μέθοδοι φαίνεται να δίνουν τα ίδια σχεδόν αποτελέσματα.

Λέξεις κλειδιά: Πάστα κορεσμού , ηλεκτρική αγωγιμότητα , αλατότητα

COMPARISON OF THE THREE ELECTRICAL CONDUCTIVITY METHODS IN THE CASE OF SOIL-WATER RATIO 1:1 & 1:5.

G.Kargas, Irene Giova , Niki Gousi , Joanna Karali , Vasiliki Kotsifaki

Agricultural University of Athens, Department NRM & Ag. Eng., Iera Odos 75, 11855, Athens, e-mail:
kargas@aua.gr

ABSTRACT

In this project we analyze the effect on the Electric Conductivity (EC) value of the extract in the case of soil ratios: water 1: 1 and 1: 5, when different methods are used to obtain the extracts. Three different methods of shaking and equilibrium were used to obtain the extract in ratios of 1: 1 and 1: 5. Also in the same soils the electrical conductivity of the saturation paste extract (EC_e) was

determined. The soil samples for the experiments were collected from the regions of Laconia, Iria Argolida and Kos. From the results it appears that the 1: 1 and 1: 5 suspension method for 23 hours and shaking for 1 hour gives higher EC values compared to the other two methods when $EC_e < 3 \text{ dSm}^{-1}$. This difference seems to depend on the balance time of each ratio before the measurement. For $EC_e > 3 \text{ dSm}^{-1}$, the three methods appear to produce nearly the same results.

Keywords: saturated paste, electrical conductivity, salinity.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ως Αλατότητα του εδάφους ορίζεται η συγκέντρωση των διαλυτών αλάτων στο εδαφικό διάλυμα και είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες που καθορίζουν την καταλληλότητα ενός εδάφους ως προς την καλλιέργειά του. Οι περισσότερες καλλιέργειες εμφανίζουν ευαισθησία στην αυξημένη συγκέντρωση αλάτων. Η παρουσία αυξημένης συγκέντρωσης αλάτων στο εδαφικό διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της οσμωτικής πίεσης του, πράγμα που δυσχεραίνει την πρόσληψη νερού από το ριζικό σύστημα των φυτών.

Το πρόβλημα της αλατότητας συχνά εντοπίζεται κυρίως σε ξηρές και ημίξηρες περιοχές, με υψηλή υπόγεια στάθμη αλλά και όπου το αρδευτικό νερό είναι κακής ποιότητας. Αυτό συμβαίνει καθώς είναι εντονότερη η εξάτμιση νερού από το έδαφος και έτσι αυξάνεται η συγκέντρωση των αλάτων κοντά στην περιοχή της ριζόσφαιρας. Η εκτίμηση του επιπέδου της αλατότητας του εδάφους γίνεται με την μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του εκχυλίσματος της εδαφικής πάστας κορεσμού (EC_e) η οποία έχει καθιερωθεί σαν πρότυπη μέθοδος (USDA, 1954). Αλατούχα θεωρούνται τα εδάφη όπου το εκχύλισμα της πάστας κορεσμού εμφανίζει τιμές πάνω από 4 dSm^{-1} . Έχει αποδειχθεί ότι η τιμή της συγκέντρωσης των αλάτων στο εκχύλισμα της πάστας κορεσμού είναι περίπου η μισή αυτής στην υδατοϊκανότητα και το $\frac{1}{4}$ αυτής στο σημείο μάρανσης. Όπως θα αναφερθεί και παρακάτω εκτενέστερα η διαμόρφωση της πάστας στην τελική της μορφή καθώς και η μέτρηση του εκχυλίσματος είναι χρονοβόρες και επίπονες διαδικασίες ειδικά όταν υπάρχει μεγάλος αριθμός δειγμάτων αλλά και όταν τα εδάφη είναι αργιλώδη καθώς μόνο η παραλαβή του εκχυλίσματος της πάστας μέσω της μύζησης διαρκεί συνήθως περισσότερο από 4 ώρες.

Καθώς αυτή η μέθοδος αποδεικνύεται επίπονη και χρονοβόρα, πολλοί ερευνητές αναζητούν ευκολότερους τρόπους εκτίμησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του εκχυλίσματος της πάστας κορεσμού από την ηλεκτρική αγωγιμότητα του εκχυλίσματος της ανάμειξης εδάφους και νερού σε διάφορες αναλογίες κατά βάρος. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι είναι η 1:1 αναλογία εδάφους-νερού, ($EC_{1:1}$) και 1:5 αναλογία εδάφους-νερού ($EC_{1:5}$). Η μέθοδος 1:5 εφαρμόζεται κυρίως στην Αυστραλία και την Κίνα (Rayment and Lyons, 2011; Wang et al., 2011) ενώ η μέθοδος 1:1 στις ΗΠΑ (He et al., 2012). Συνεπώς μεταξύ των διάφορων περιοχών και οργανισμών έχουν προταθεί αλλά και εφαρμόζονται διαφορετικές μέθοδοι για την απόκτηση της τιμής της EC. Οι τιμές των $EC_{1:1}$ και $EC_{1:5}$ χρησιμοποιούνται στην συνέχεια για την εκτίμηση της EC_e .

Πολλοί ερευνητές έχουν προτείνει εξισώσεις συσχέτισης της EC των διάφορων αναλογιών με την μέθοδο EC_e (Kargas et al., 2018) (Πίνακας 1). Η ύπαρξη διαφορετικών συντελεστών στις προτεινόμενες γραμμικές σχέσεις μεταξύ των μεθόδων EC_e και $EC_{1:1}$ και $EC_{1:5}$ έχει αποδοθεί σε πολλούς παράγοντες. Μεταξύ αυτών συνήθως αναφέρονται η μηχανική σύσταση των εδαφών, η περιεκτικότητα σε γύψο του εδάφους και το είδος των ιόντων του εδαφικού διαλύματος. Έχει τεκμηριωθεί ότι τα χονδρόκκοκα εδάφη παρουσιάζουν μεγαλύτερη τιμή της κλίσης της γραμμικής σχέσης συγκριτικά με τα λεπτόκκοκα εδάφη (Sonmez et al., 2008). Επίσης η παρουσία γύψου στο έδαφος επηρεάζει τους συντελεστές της γραμμικής σχέσης αφού η αυξανόμενη αραίωση με την εφαρμογή της μεθόδου 1:5 από την μία οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης ορισμένων ιόντων ενώ από την άλλη οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του ασβεστίου και των θεικών. Ένας παράγοντας ο οποίος μπορεί να παίζει ρόλο αλλά δεν έχει εξεταστεί εκτεταμένα η επίδρασή του

είναι η μέθοδος απόκτησης του εκχυλίσματος στις μεθόδους 1:5 και 1:1 (He et al., 2012). Οι He et al., (2012) αναφέρουν ότι οι διαφορετικές μέθοδοι απόκτησης της $EC_{1:5}$ δίνουν διαφορετικά αποτελέσματα και ότι σημαντικό ρόλο παίζει η τιμή της EC_e . Έτσι για τιμές $EC_e < 4 \text{ dSm}^{-1}$ οι διαφορές μεταξύ των μεθόδων στην τιμή της EC είναι σημαντικές ενώ για τιμές μεγαλύτερες από 4 dSm^{-1} ο ρόλος των διαφορετικών μεθόδων μειώνεται.

Μεταξύ των διάφορων μεθόδων που έχουν χρησιμοποιηθεί ειδικά στην περίπτωση της 1:5 ξεχωρίζουν οι παρακάτω τρεις μέθοδοι:

- i) Μηχανική ανακίνηση 1 ώρα και 20 λεπτά ηρεμίας του αιωρήματος. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στην Αυστραλία (Loveday 1974).
- ii) 23 ώρες ηρεμία και 1 ώρα μηχανική ανακίνηση. Μέθοδος NRCS (2011),
- iii) USDA (1954) που απαιτεί 4 ανακινήσεις 30 δευτερολέπτων σε διάστημα 2 ωρών.

Πίνακας 1: Οι σχέσεις $EC_e=f(EC_{1:5})$ και $EC_e=f(EC_{1:1})$ όπως προτείνονται από διάφορους επιστήμονες. Επίσης παρουσιάζονται και οι αντίστοιχες σχέσεις για τα δεδομένα της χώρας μας (Kargas et. al., 2018) .

Βιβλιογραφικές αναφορές	Εξισώσεις
USDA (1954)	$EC_e = 3 (EC_{1:1})^f$
Khorsandi and Yazdi	$EC_e = 7.94 (EC_{1:5}) + 0.27^d$ $EC_e = 9.14 (EC_{1:5}) - 15.72^e$
Sonmez et al.	$EC_e = 2.03 (EC_{1:1}) - 0.41^c$ $EC_e = 7.36 (EC_{1:5}) - 0.24^c$
Frazen	$EC_e = 2.96 (EC_{1:1}) - 0.95^c$
Aboukila and Norton	$EC_e = 5.04 (EC_{1:5}) + 0.37^c$
Chi and Wang	$EC_e = 11.74 (EC_{1:5}) - 6.15^b$ $EC_e = 11.04 (EC_{1:5}) - 2.41^c$ $EC_e = 11.68 (EC_{1:5}) - 5.77^f$
Slavich and Petterson	$EC_e = f (EC_{1:5})$
Ozkan et al.	$EC_e = 1.93 (EC_{1:1}) - 0.57^f$ $EC_e = 5.97 (EC_{1:5}) - 1.17^f$
Aboukila and Abdelaty	$EC_e = 7.46 (EC_{1:5}) + 0.43^a$
Hong and Henry	$EC_e = 1.56 (EC_{1:1}) - 0.06^f$
Zhang et al.	$EC_e = 1.79 (EC_{1:1}) + 1.46^f$
Visconti et al.	$EC_e = 5.7 (EC_{1:5}) - 0.2$
Kargas et al.	$EC_e = 1.83 (EC_{1:1}) + 0.117^c$ $EC_e = 6.53 (EC_{1:5}) - 0.108^c$

Οι δείκτες a, b, c αναφέρονται σε χονδρόκοκκο, μεσαίο και λεπτόκοκκο έδαφος αντίστοιχα. Οι δείκτες d και e αναφέρονται στην παρουσία ή απουσία γύψου, αντίστοιχα. Ο δείκτης f αναφέρεται σε μέσης σύστασης εδάφη.

Από τα μέχρι τώρα δεδομένα δεν έχει γίνει σε βάθος ερευνητική εργασία για την επίπτωση των διαφορετικών μεθόδων στην τιμή της EC ειδικά σε εδάφη της χώρας μας. Μόνο οι He et al., (2012) έχουν εξετάσει διαφορετικές μεθόδους στην περίπτωση 1:5 ενώ για την μέθοδο 1:1 δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα ακόμα και στην διεθνή βιβλιογραφία.

Η παρούσα εργασία έχει ως στόχους i) την διερεύνηση του ρόλου των διαφορετικών μεθόδων για την απόκτηση της EC των αναλογιών 1:1 και 1:5. ii) Την διερεύνηση ύπαρξης ορίου στην τιμή της EC_e κάτω από το οποίο ενδεχόμενα να αυξάνεται ο ρόλος των διαφορετικών μεθόδων στην τιμή της EC. iii) Την εξέταση της σχέσης μεταξύ της EC_e και της EC των διαφορετικών μεθοδολογιών.

2.ΥΛΙΚΑ - ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Συλλογή και επεξεργασία εδαφικών δειγμάτων

Η συλλογή των δειγμάτων από την Λακωνία έγινε από αρδευόμενο ελαιώνα 2 στρεμμάτων που περιλαμβάνει νεαρά δενδρύλλια 4-5 ετών. Το σύνολο των δειγμάτων τα οποία συλλέχτηκαν είναι 50. Η διαδικασία της δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε τον Σεπτέμβρη με σκοπό να έχει παρέλθει η αρδευτική περίοδος. Από τα Ιρια Αργολίδας συλλέχτηκαν 12 δείγματα από διάφορες αρδευόμενες καλλιέργειες στο τέλος της αρδευτικής περιόδου ενώ από την Κω συλλέχτηκαν 23 δείγματα από θερμοκήπιο κηπευτικών καλλιεργειών. Το βάθος συλλογής των δειγμάτων ήταν από βάθος 0-30 cm.

Με την ολοκλήρωση της δειγματοληψίας τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο για αεροξήρανση και κοσκίνισμα με κόσκινο 2 χιλιοστών. Από την μηχανική ανάλυση των δειγμάτων προέκυψε ότι τα εδάφη από την Λακωνία κατατάσσονται στα αργιλοπηλώδη, τα εδάφη από τα Ιρια είναι αργιλώδη και αμμοαργιλώδη αυτά από την Κω

2.2 Απόκτηση των διάφορων εκχυλισμάτων και μετρήσεις

Για την δημιουργία της πάστας κορεσμού χρησιμοποιήθηκαν 350 gr εδάφους και μετά αφέθηκε η πάστα για 24 ώρες σε ηρεμία και στην συνέχεια αποκτήθηκε το εκχύλισμα της για την μέτρηση της EC_e (USDA, 1954).

2.3 Μέθοδος 1:5

Στο πειραματικό κομμάτι δοκιμάστηκαν 3 διαφορετικές μέθοδοι: Της Αυστραλίας (Loveday 1974), του NRCS (2011) και USDA (1954).

Για την εφαρμογή της μεθόδου 1:5 χρησιμοποιούνται 50 gr εδάφους και 250 ml νερού.

Στην μέθοδο της Αυστραλίας το αιώρημα ανακινείται για μια ώρα ακριβώς σε μηχανικό αναδευτήρα και διατηρείται σε πλήρη ηρεμία για 20 λεπτά.

Όσον αφορά τη μέθοδο του NRCS (2011) αλλάζει κυρίως ο χρόνος ηρεμίας του αιωρήματος. Το αιώρημα παραμένει σε πλήρη ηρεμία σε σκιερό μέρος για 23 ώρες και έπειτα ανακινείται μηχανικά για μια ώρα.

Στην μέθοδο USDA (1954) το αιώρημα ανακινείται δια χειρός κάθε μισή ώρα για 30 δευτερόλεπτα και μένει σε ηρεμία για άλλα 30 λεπτά.

Ο τρόπος διήθησης και στις 3 μεθόδους είναι ίδιος και κοινός και ακολουθεί η μέτρηση της EC με αγωγιμόμετρο.

2.4 Μέθοδος 1:1

Όπως στην μέθοδο 1:5 εφαρμόζονται και στη μέθοδο 1:1 οι τρεις διαφορετικές μέθοδοι της Αυστραλίας, του NRCS (2011) και USDA (1954).

Για κάθε μια από τις παραπάνω μεθόδους ζυγίζονται 50gr εδάφους. Στη συνέχεια κάθε διαδικασία πραγματοποιείται κατά τον ίδιο τρόπο όπως παραπάνω.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Εκτίμηση του επιπέδου της αλατότητας των εδαφών

Από τις μετρήσεις της EC_e των εδαφικών δειγμάτων προέκυψε ότι αυτή κυμαίνεται από 0.611 έως 25.9 dSm^{-1} . Από τα δεδομένα αυτά φαίνεται ότι το εύρος μεταβολής της EC_e είναι αρκετά μεγάλο και μπορεί να εξαχθούν σχετικά ασφαλή συμπεράσματα στην συνέχεια για την επίδραση των διαφορετικών μεθόδων υπολογισμού της EC. Επίσης πρέπει να αναφέρουμε ότι το εύρος μεταβολής της EC_e των δειγμάτων από την Λακωνία είναι πολύ μικρότερο συγκριτικά με τις δύο άλλες περιοχές. Πιο συγκεκριμένα η EC_e στα δείγματα από την Λακωνία μεταβάλλεται από 0.611 έως 1.664 dSm^{-1} ενώ στις άλλες δύο περιοχές είναι από 2.32 έως 25.9 dSm^{-1} .

3.2 Σύγκριση μεταξύ των τριών μεθόδων προσδιορισμού της EC στις αναλογίες 1:1 και 1:5 .

Στους Πίνακες 2 και 3 παρουσιάζεται η κλίση της γραμμικής σχέσης ($\psi = \alpha x$) μεταξύ των τριών διαφορετικών μεθόδων καθώς και η τιμή του συντελεστή συσχέτισης (R^2).

Πίνακας 2. Η σχέση μεταξύ των διαφορετικών υπομεθόδων 1:5 για $EC_e < 3 dSm^{-1}$ & $EC_e > 3 dSm^{-1}$

1:5		
$EC_e < 3 dSm^{-1}$		
Υπομέθοδοι	κλίση	R^2
NRCS-AUSTRALIA	1.166	0.872
NRCS - USDA	1.147	0.797
USDA-AUSTRALIA	1.1	0.812
$EC_e > 3 dSm^{-1}$		
NRCS -AUSTRALIA	1.01	0.99
NRCS - USDA	1	0.96
USDA -AUSTRALIA	1	0.976

Πίνακας 3. Η σχέση μεταξύ των διαφορετικών υπομεθόδων 1:1 για $EC_e < 3 dSm^{-1}$ & $EC_e > 3 dSm^{-1}$

1:1		
$EC_e < 3 dSm^{-1}$		
Υπομέθοδοι	κλίση	R^2
NRCS -AUSTRALIA	1.181	0.889
NRCS - USDA	1.165	0.88
USDA -AUSTRALIA	1.01	0.89
$EC_e > 3 dSm^{-1}$		
NRCS -AUSTRALIA	1.01	0.984
NRCS - USDA	0.91	0.945
USDA -AUSTRALIA	1.09	0.952

Από τους πίνακες 2 και 3 παρατηρείται ότι για τιμές της $EC_e < 3 dSm^{-1}$, κάθε μια από τις τρεις υπομεθόδους, δίνει διαφορετικά αποτελέσματα είτε για την $EC_{1:1}$ είτε για την $EC_{1:5}$.

Η μέθοδος NRCS (2011) παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές EC συγκριτικά με τις άλλες δύο μεθόδους τόσο στην αναλογία 1:1 όσο και στην 1:5. Μεγαλύτερη διαφορά παρατηρείται μεταξύ της μεθόδου NRCS και αυτής της Αυστραλίας και στις δύο αναλογίες. Αντιθέτως οι διαφορές μεταξύ της μεθόδου USDA (1954) και Αυστραλίας είναι αρκετά μικρότερες. Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι σε μικρές τιμές της $EC_e (<3dSm^{-1})$ η διάρκεια του χρόνου ηρεμίας φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο.

Αντίθετα για τα εδάφη με $EC_e > 3dSm^{-1}$ έχουμε διαφορετική συμπεριφορά καθώς δεν παρατηρείται σημαντική επίδραση του χρόνου ηρεμίας στην τιμή της EC, αφού όλες οι μέθοδοι έδωσαν ίδια αποτελέσματα και η κλίση της γραμμικής σχέσης είναι σχεδόν 1 εκτός της περίπτωσης σύγκρισης μεταξύ των μεθόδων NRCS και USDA (1954) για την μέθοδο 1:1 όπου η κλίση είναι 0.91. Επιπρόσθετα παρατηρούμε πως η τιμή του R^2 για τιμές $EC_e > 3dSm^{-1}$ είναι μεγαλύτερη και για τις τρεις μεθόδους και στις δύο περιπτώσεις 1:5 και 1:1 συγκριτικά με τις τιμές του R^2 για τιμές $EC_e < 3dSm^{-1}$.

3.3 Η σχέση μεταξύ της EC_e και των διάφορων μεθόδων 1:5 και 1:1

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζεται η κλίση της γραμμικής σχέσης ($\psi = \alpha\chi$) μεταξύ της EC_e και των τριών διαφορετικών μεθόδων $EC_{1:5}$.

Πίνακας 4. Η σχέση της EC_e με τις υπομεθόδους 1:5 για $EC_e < 3dSm^{-1}$ & $EC_e > 3 dSm^{-1}$

1:5		
$EC_e < 3 dSm^{-1}$		
Μέθοδοι	κλίση	R^2
EC_e -NRCS	4.68	0.718
EC_e -USDA	4.89	0.537
EC_e -AUSTRALIA	5.46	0.647
$EC_e > 3 dSm^{-1}$		
EC_e - NRCS	6.59	0.99
EC_e -USDA	6.57	0.96
EC_e -AUSTRALIA	6.72	0.976

Πίνακας 4 . Η σχέση της EC_e με τις υπομεθόδους 1:1 για $EC_e < 3dSm^{-1}$ & $EC_e > 3 dSm^{-1}$

1:1		
$EC_e < 3 dSm^{-1}$		
Μέθοδοι	κλίση	R^2
EC_e -NRCS	1.65	0.721
EC_e -USDA	1.93	0.726
EC_e -AUSTRALIA	1.96	0.779
$EC_e > 3 dSm^{-1}$		
EC_e - NRCS	2.08	0.956
EC_e - USDA	1.905	0.97
EC_e -AUSTRALIA	2.120	0.96

Η κλίση της γραμμικής σχέσης μεταξύ της $EC_e < 3dSm^{-1}$ και των τριών μεθόδων 1:5 έχει διαφορετικό συντελεστή, με μικρότερο στην μέθοδο NRCS αφού αυτή παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές EC. Επιπρόσθετα η τιμή του R^2 δείχνει να είναι μικρή ($0.537 < R^2 < 0.718$) συγκριτικά με την περίπτωση της $EC_e > 3dSm^{-1}$ όπου η τιμή του R^2 είναι αρκετά μεγάλη ($0.96 < R^2 < 0.99$), πράγμα που υποδηλώνει ισχυρή γραμμική συσχέτιση μεταξύ της EC_e και της κάθε υπομεθόδου της 1:5. Επίσης οι τιμές των κλίσεων είναι πανομοιότυπες και για τις τρεις μεθόδους όταν η $EC_e > 3dSm^{-1}$.

Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι υπάρχει μια διαφορά 15% μεταξύ της μεγαλύτερης και της μικρότερης τιμής της κλίσης της γραμμικής σχέσης μεταξύ της EC_e και των διάφορων μεθόδων 1:5 για τιμές $EC_e < 3dSm^{-1}$. Αντίθετα για τιμές $EC_e > 3dSm^{-1}$ οι διαφορές μεταξύ των τριών μεθόδων είναι ασήμαντες. Όμως από την σύγκριση μεταξύ των ίδιων μεθόδων για $EC_e < 3dSm^{-1}$ και $EC_e > 3dSm^{-1}$ προκύπτει μια διαφορά μεταξύ των κλίσεων που κυμαίνεται από 18.5 έως 28.9%. Έτσι η σύγκριση εξισώσεων που δίνουν την σχέση μεταξύ της EC_e και των μεθόδων 1:1 και 1:5 πρέπει οπωσδήποτε να λαμβάνει υπόψη την μεθοδολογία απόκτησης του εκχυλίσματος αλλά και το εύρος μεταβολής της EC_e για το οποίο μια εξίσωση έχει προταθεί. Πιο συγκεκριμένα όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4 η σχέση μεταξύ της EC_e και της μεθόδου NRCS έχει κλίση 4.68 για $EC_e < 3dSm^{-1}$ και κλίση 6.59 για $EC_e > 3dSm^{-1}$. Οι διαφορές μεταξύ των μεθόδων μπορεί να είναι ακόμα μεγαλύτερες στην περίπτωση που το έδαφος περιέχει γύψο και άλλα δυσδιάλυτα άλατα σε σχέση με τα εδαφικά δείγματα που εξετάσαμε τα οποία δεν περιέχουν γύψο.

Παρόμοια αποτελέσματα τα οποία δείχνουν ότι η σχέση μεταξύ της EC_e και της $EC_{1:5}$ για όλες τις μεθόδους απόκτησης περιγράφεται από διαφορετική σχέση ανάλογα με το εύρος μεταβολής της EC_e έχουν παρουσιάσει και άλλοι ερευνητές (He et al., 2013; Visconti et al., 2010). Οι He et al., (2013) προτείνουν σαν καταλληλότερες εξισώσεις για την περιγραφή της σχέσης μεταξύ της EC_e και της $EC_{1:5}$ την λογαριθμική ή την δευτεροβάθμια όταν η $EC_e < 4dSm^{-1}$. Από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας φαίνεται ότι το όριο αυτό είναι μικρότερο.

Το πρόβλημα είναι ότι τα εργαστήρια και οι ερευνητές δεν μπορούν να ξέρουν εκ των προτέρων την τιμή της EC_e για να επιλέξουν τον κατάλληλο χρόνο ηρεμίας των αιωρημάτων. Για να αποκτηθούν ακριβείς μετρήσεις ειδικά στην περίπτωση μετατροπής των τιμών της EC σε τιμές EC_e πρέπει τα εδαφικά δείγματα να βρίσκονται σε ηρεμία τουλάχιστον για 23 ώρες. Τότε όμως χάνεται ένα μεγάλο πλεονέκτημα των μεθόδων 1:1 και 1:5 συγκριτικά με την μέθοδο EC_e . Στην περίπτωση αυτή ίσως είναι καταλληλότερο να προηγηθεί μια προκαταρκτική διαδικασία σε κάποια αντιπροσωπευτικά δείγματα για την εκτίμηση του αναγκαίου χρόνου ηρεμίας των αιωρημάτων.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι τιμές της EC στις μεθόδους 1:1 και 1:5 επηρεάζονται από την διαδικασία απόκτησης του εκχυλίσματος ειδικά στην περίπτωση όπου $EC_e < 3dSm^{-1}$. Γενικά η μέθοδος NRCS δίνει τις μεγαλύτερες τιμές EC συγκριτικά με τις άλλες δύο μεθόδους οι οποίες δίνουν παραπλήσιες τιμές. Για τιμές $EC_e > 3dSm^{-1}$ οι διαφορές μεταξύ των μεθόδων εξαλείφονται αλλά παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στις κλίσεις συγκριτικά με αυτές για $EC_e < 3dSm^{-1}$. Ο απαιτούμενος χρόνος για την απόκτηση ισορροπίας φαίνεται να είναι αρκετά μικρότερος όταν $EC_e > 3dSm^{-1}$.

Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι ο χρόνος ηρεμίας των αιωρημάτων φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην απόκτηση ισορροπίας όταν $EC_e < 3dSm^{-1}$. Για την περίπτωση λοιπόν όπου $EC_e < 3dSm^{-1}$ για την απόκτηση ακριβών μετρήσεων συνίσταται η μέθοδος RNCS ενώ για την περίπτωση όπου $EC_e > 3dSm^{-1}$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος USDA (1954) διότι η εφαρμογή της δεν απαιτεί κανέναν ιδιαίτερο εξοπλισμό για την ανακίνηση των αιωρημάτων.

Επιπλέον από τα παραπάνω προκύπτει ότι είναι ανάγκη να περιγράφεται λεπτομερώς η μέθοδος για την απόκτηση των εκχυλισμάτων αλλά και το εύρος τιμών της EC_e για να μπορούν να αξιολογηθούν με ασφάλεια ειδικά οι προτεινόμενες εξισώσεις συσχέτισης της EC_e με τις μεθόδους $EC_{1:1}$ και $EC_{1:5}$.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aboukila, E.F., and Abdelaty, E.F, 2018. Assessment of Saturated Soil Paste Salinity from 1:2.5 and 1:5 Soil-Water Extracts for Coarse Textured Soils. *Alex. Sci. Exch. J.*, 38, 722–732.
- Aboukila E. F., and Norton J. B., 2017. Estimation of Saturated Soil Paste Salinity From Soil-Water Extracts, *Soil Sci.*, 182,107-113.
- Chi M.C., and Wang Z.C., 2010. Characterizing salt affected soils of Songnen Plain using saturated paste and 1:5 soil to water extraction methods. *Arid Land Res. and Management*, 24, 1–11.
- Franzen D., 2003. Managing Saline Soils in North Dakota; North Dakota State University Extension Service: Fargo, ND, USA,; Available online: <http://www.ag.ndsu.edu/pubs/plantsci/soilfert/sf1087-1.html> (accessed on 10 October 2006).
- He Y., DeSutter T., Prunty L., Hopkins D., Jia X., Wysocki D. A., 2012. Evaluation of 1:5 soil to water extract electrical conductivity methods. *Geoderma* , 185-186, 12-17,.
- He Y., DeSutter T., Hopkins D., Jia X., Wysocki D. A., 2013. Predicting EC_e of the saturated paste extract from value of $EC_{1:5}$. *Can. J. Soil Sci*, 93, 585–594.
- Hogg, T.J. and Henry, J.L., 1984. Comparison of 1:1 and 1:2 suspensions and extracts with the saturation extracts in estimating salinity in Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci*, 64, 699–704.
- Kargas G., Chatzigiakoumis I., Kollias A., Spiliotis D., Massas I., Kerkides P., 2018. Soil Salinity Assessment Using Saturated Paste and Mass Soil:Water 1:1 and 1:5 Ratios Extracts. *Water*, 10,1589.
- Khorsandi F., Yazdi F.A., 2007. Gypsum and Texture Effects on the Estimation of Saturated Paste Electrical Conductivity by Two Extraction Methods. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 38, 1105-1117.
- Loveday J., 1974. Methods for analysis of irrigated soils. *Tech.Bull No54 of Commonwealth Bureau of Soils*.
- Ozcan H., Ekinçi H., Yigini Y., Yuksel O., 2006. Comparison of four soil salinity extraction methods. In *Proceedings of the 18th International Soil Meeting on “Soil Sustaining Life on Earth, Managing Soil and Technology”*, Sanliurfa, Turkey,pp. 697–703.
- Rayment G.E. and Lyons, D.J., 2011. *Soil Chemical Analysis Methods-Australia*; CSIRO Publishing: Collingwood, VIC, Australia.
- Slavich P.G., and Petterson G.H., 1993. Estimation the Electrical Conductivity of Saturated Paste Extracts from 1:5 Soil: Water Suspensions and Texture, *Aust. J. Soil Res* ,31,73-81.
- Sonmez S., Buyuktas D., Okturen F., Citak S., 2008. Assessment of different soil to water ratios (1:1, 1:2:5, 1:5) in soil salinity studies. *Geoderma*, 144, 361–369.
- United States Department of Agriculture (USDA), 1954. *Diagnoses and Improvement of Saline and Alkali Soils*; Agriculture Handbook No 60; Washington, DC, USA.
- USDA-Natural Resources Conservation Service. 2011. *Soil survey laboratory information manual. Soil survey investigations report no.45, version 2.0*. Burt R. (Ed.) Aqueous Extraction, Method 4.3.3. USDA-NRCS, Linco;n, NE, pp.167.

- Visconti F., de Paz J.M., and Rubio J.L., J.L., 2010. What information does the electrical conductivity of soil water extracts of 1 and 5 ratio (w/v) provide for soil salinity assessment of agricultural irrigated lands? *Geoderma*, 154, 387–397.
- Wang, Y., Wang, Z.X., Lian, X.J., Xiao, H., Wang, L.Y., He, H.D., 2011. Measurements of soil electrical conductivity in Tianjin coastal area. *Tianjin Agric. Sci.*, 17, 18–21.
- Zhang H., J. L. Schroder, J.J. Pittman, J.J. Wang , and M.E. Payton, 2005. Soil Salinity Using Saturated Paste and 1:1 Soil to water extract. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 69, 1146-1151.

ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΛΛΑΔΟΣ

11^ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

ΒΟΛΟΣ, 2019

