

Μελέτη των ιδιοτήτων των ορυκτών μπεντονίτη και καολινίτη της νήσου Μήλου και σύγκρισή τους με αντίστοιχα ορυκτά των Η.Π.Α.

Προδρόμου Π. Κωνσταντίνος

Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας
Γεωπονική Σχολή
Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
54124, Θεσσαλονίκη

Περίληψη

Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν συγκριτικά οι ιδιότητες δύο δειγμάτων μπεντονίτη και ενός δείγματος καολινίτη που προέρχονται από ορυχεία της Μήλου με αντίστοιχα ορυκτά που προέρχονται από τις ΗΠΑ. Προσδιορίστηκε η ολική εναλλακτική ικανότητα (CEC) των υλικών. Τα δείγματα του μπεντονίτη της Μήλου έδωσαν την ίδια τιμή CEC ενώ το δείγμα που προέρχεται από περιοχή της Arizona, έδωσε μικρότερη τιμή CEC γεγονός που οφείλεται στην καθαρότητα του δείγματος.

Επειδή στον καολινίτη η προσρόφηση και η εναλλαγή των κατιόντων γίνεται στις θραυστιγενείς επιφάνειες, τα δείγματα του ορυκτού λειοτριβήθηκαν σε μέγεθος μικρότερο από 500 μ και διαπιστώθηκε η αύξηση της ολικής τους εναλλακτικής ικανότητας.

Στα δείγματα του μπεντονίτη έγινε προσρόφηση Li για χρόνο ισορροπίας 72 ωρών και διαπιστώθηκε ότι οι διαφορές που παρατηρήθηκαν ήταν στατιστικώς μη σημαντικές. Στα δείγματα του καολινίτη, δεν έγινε προσρόφηση Li λόγω της μικρής τιμής της CEC.

Από τη σύγκριση προκύπτει ότι τα ορυκτά της Μήλου μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για ερευνητικούς σκοπούς, αφού προηγουμένως υποστούν την κατάλληλη επεξεργασία και τυποποίηση.

Λέξεις κλειδιά: ορυκτά της Μήλου, μπεντονίτης, καολινίτης, CEC, προσρόφηση Li

Abstract

In this study, two bentonite samples and one kaolinite sample from Milos, were compared to same minerals from USA. The total exchange capacity of the materials was determined. For the bentonite samples from Milos, CEC values were similar. But for the sample from Arizona, CEC was lower, due to the purity of the sample. Because in kaolinite, the adsorption and the cations exchange take place on the sites on the edges, the used samples were sieved to < 500 m and an increase of CEC value was observed.

In bentonite samples, Li was absorbed for equilibrium time 72 h but the observed differences were not statistically significant.

In kaolinite samples, Li adsorption did not take place because of the low CEC value. From the comparison, it is concluded that Milos minerals can be used for research purposes after appropriate treatment and standardization.

Key words: minerals of Milos, bentonite, kaolinite, CEC, Li absorb.

Εισαγωγή

Η Μήλος ανήκει στο νησιωτικό σύμπλεγμα των Κυκλάδων και είναι το πέμπτο σε μέγεθος νησί τους, με γεωγραφικές συντεταγμένες $36^{\circ} 40' 45''$ N και $24^{\circ} 25' 07''$ E. Είναι ηφαιστειακό νησί στο οποίο η τελευταία ηφαιστειακή δραστηριότητα έλαβε χώρα πριν από 3.000.000 χρόνια. Σήμερα τα ηφαίστεια του θεωρούνται ανενεργά.

Η Μήλος χαρακτηρίζεται τόσο για τα ηφαιστειακής προέλευσης εδάφη της όσο και για το πλούσιο σε κοιτάσματα υπέδαφός της.

Αποτέλεσμα της ηφαιστειακής δραστηριότητας, είναι η δημιουργία εντυπωσιακών γεωμορφολογικών σχηματισμών που αποτελούν τουριστικό πόλο έλξης για το νησί.

Ο οψιδιανός που σχηματίστηκε, χρησιμοποιήθηκε κατά τη Νεολιθική περίοδο για την κατασκευή εργαλείων και όπλων με αποτέλεσμα, το νησί να εξελιχθεί σε σημαντικό κέντρο του Αιγαιοπελαγίτικου πολιτισμού.

Η Μήλος, λόγω του ορυκτού της πλούτου, ήταν παρούσα σε όλες τις περιόδους της ιστορίας του Ελληνισμού. Τα κοιτάσματα του *θείου*, χρησιμοποιήθηκαν από τους Ιστορικούς ακόμη χρόνους, του *πωρόλιθου*, για οικοδομική χρήση, τα κοιτάσματα του *τραχείτη* για την κατασκευή μυλόπετρας, ιδιαίτερα κατά τη Βυζαντινή περίοδο. Υπάρχουν επίσης κοιτάσματα *κίσσηρης*, *αλουνίτη*, *περλίτη* και *μπεντονίτη-μοντμοριλλονίτη*.



Σχήμα 1. Χάρτης της Μήλου με τα ορυχεία της «S&B Βιομηχανικά ορυκτά Α.Ε.»

Σήμερα, τα κοιτάσματα του νησιού, τα εκμεταλλεύεται η εταιρεία «S&B Βιομηχανικά ορυκτά Α.Ε.» η οποία είναι η πρώτη εταιρεία στην Ευρώπη και δεύτερη στον κόσμο στην παραγωγή και εμπορία μπεντονίτη.

Με το όνομα μπεντονίτης, χαρακτηρίζεται το ορυκτό που εξορύσσεται από την περιοχή Fort Benton της πολιτείας Wyoming των ΗΠΑ και περιέχει 60% μοντμοριλλονίτη που οφείλει το όνομά του στο όρος Montmorillon της Γαλλίας.

Το δευτερογενές ορυκτό μοντμοριλλονίτης, σχηματίζεται κατά τη διαδικασία της εδαφογένεσης και προέρχεται από τη χημική αποσάθρωση μαρμαρυγιακών ορυκτών που με απώλεια ενδοκρυσταλλικού K^+ ή Na^+ , μετατρέπονται σε βερμικουλίτη, από τον οποίο σχηματίζεται ο μοντμοριλλονίτης. Αποτελεί χαρακτηριστικό δευτερογενές ορυκτό δομής 1:2. Έχει τον γενικό τύπο, $X_{0,7} (Al_{3,3} Mg_{0,7}) Si_8 O_{20} (OH)_4 n H_2O$, όπου $X = Ca, Mg, K, Na$. Η ύπαρξη ελεύθερων φορτίων στο πλέγμα, προέρχεται από την ισόμορφη υποκατάσταση και έχει σαν αποτέλεσμα τη μεγάλη ικανότητα εναλλαγής

κατιόντων και τη μεγάλη του ικανότητα προσρόφησης. Η ολική του εναλλακτική ικανότητα (CEC) κυμαίνεται από 90 – 130 me /100g, με μέση τιμή 110 me/100g ορυκτού.

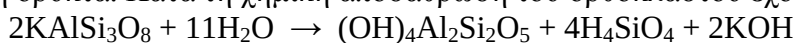
Η ταυτοποίησή του με τις ακτίνες Röntgen γίνεται με βάση τη χαρακτηριστική ανάκλαση στα 15Å, την οποία όμως δίνουν και ο βερμικουλίτης και οι χλωρίτες. Κορεσμός του μοντμοριλλονίτη με αιθυλενογλυκόλη δίνει ανάκλαση στα 17Å, ενώ με γλυκερίνη στα 18Å, λόγω διόγκωσης του πλέγματος, ενώ ο βερμικουλίτης και οι χλωρίτες δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με οργανικές ενώσεις.

Θέρμανση του μοντμοριλλονίτη στους 300 – 800 °C, έχει σαν αποτέλεσμα τη απώλεια του υδροξυλιακού νερού (Borchardt, 1989).

Η χημική ανάλυση του ορυκτού έδωσε SiO₂ 66,70%, Al₂O₃ 28,30% και H₂O 5%.

Ο καολινίτης οφείλει το όνομα του στον λόφο Kauling της Κίνας. Είναι ορυκτό δομής 1:1. Ο χημικός του τύπος είναι (OH)₄Al₂Si₂O₅.

Σχηματίζεται κατά την πορεία της εδαφογένεσης, τόσο από πρωτογενή όσο και από δευτερογενή ορυκτά. Κατά τη χημική αποσάθρωση του ορθόκλαστου έχουμε,



Το κρυσταλλικό του πλέγμα δεν παρουσιάζει ελεύθερα φορτία, με αποτέλεσμα η εναλλακτική του ικανότητα να είναι πολύ μικρή, 3 – 7 me/100g. Η προσρόφηση και η εναλλαγή κατιόντων γίνεται στην επιφάνεια του κρυσταλλικού πλέγματος, στις θραυστιγενείς επιφάνειες και όχι στον ενδοκρυσταλλικό του χώρο.

Κονιοποίηση του ορυκτού έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της CEC.

Η χημική του ανάλυση έδωσε SiO₂ 46,50%, Al₂O₃ 39,50% H₂O 14%.

Η ταυτοποίησή του με τις ακτίνες Röntgen γίνεται με βάση τη χαρακτηριστική ανάκλαση στα 7 Å. (Dixon, 1989).

Στην εργασία αυτή γίνεται σύγκριση των ιδιοτήτων δειγμάτων μοντμοριλλονίτη και καολινίτη που προέρχονται από τα ορυχεία της Μήλου, με αντίστοιχα δείγματα ορυκτών που προέρχονται από τις Ηνωμένες Πολιτείες.

Υλικά και Μέθοδοι

Τα δείγματα του καολινίτη ήταν από τα ορυχεία της Μήλου και από περιοχή της Macon, Georgia των ΗΠΑ της Wards Natural Science Establishment, Inc.

Τα δείγματα του μοντμοριλλονίτη ήταν από το Cameron, Arizona των ΗΠΑ, από τα ορυχεία Αγγερία της Μήλου και «πράσινου» μοντμοριλλονίτη της Μήλου. Τα κοιτάσματα του μπεντονίτη που βρίσκονται στην επιφάνεια, έχουν χρώμα ανοικτό κιτρινο-πράσινο ή γκρι λόγω του τρισθενούς σιδήρου, ενώ σε βάθος μεγαλύτερο από τα 10 m το χρώμα του γίνεται μπλε-πράσινο, λόγω της δισθενούς μορφής του σιδήρου. Επειδή όμως η οξειδωση προχωρά μέσα από τις ρωγμές, είναι συχνή η παρουσία γκρι μοντμοριλλονίτη και σε μεγαλύτερα βάθη (Περράκη, Λοϊσίου, 2007).

Το pH προσδιορίστηκε σε αιώρημα H₂O, 1:2.

Τα ορυκτά κατεργάστηκαν με 1N CH₃COONa pH 8,2 για τον προσδιορισμό των εναλλακτικών κατιόντων και στη συνέχεια, αφού έγιναν 3 εκπλύσεις με CH₃COCH₃, με 1N CH₃COONH₄ pH 7,0 για τον προσδιορισμό της ολικής εναλλακτικής ικανότητας των ορυκτών CEC (Chapman, 1965). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων δίνονται στον πίνακα 1.

Τα ορυκτά ταυτοποιήθηκαν με ακτίνες Röntgen (Σχ. 1,2).

Τα δείγματα του καολινίτη λειοτριβήθηκαν σε ιγδίο από αχάτη και πέρασαν από κόσκινο των 500 μ, για να δείχτει η επίδραση της λειοτρίβησης στην εναλλακτική τους ικανότητα, ενώ στα δείγματα του μοντμοριλλονίτη έγινε προσρόφηση Li για να συγκριθεί η προσροφητική τους ικανότητα.

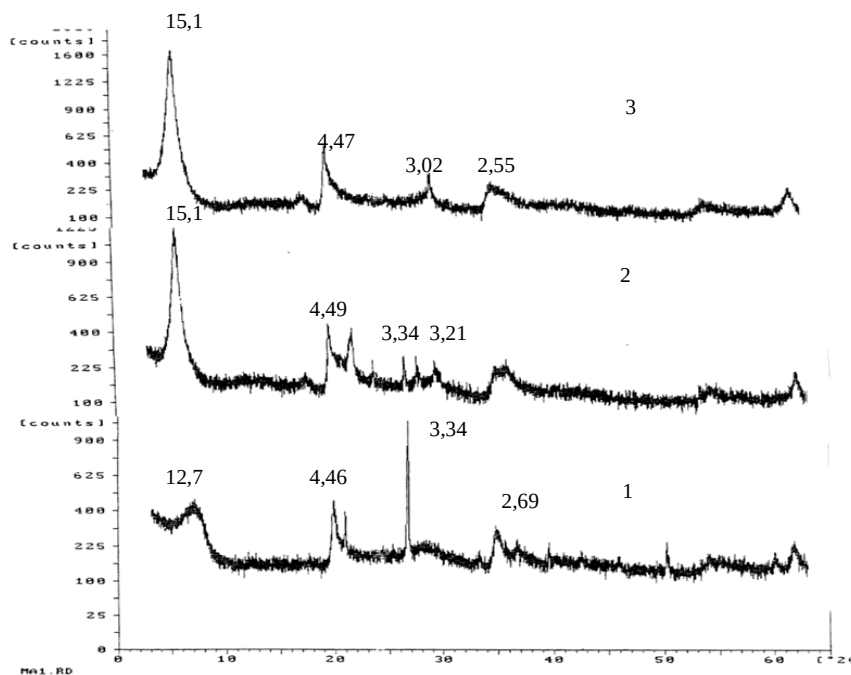
Διαδικασία προσρόφησης

Σε 1g των τριών δειγμάτων του μοντμοριλλονίτη, προστέθηκαν διαλύματα Li συγκεντρώσεων 10,20,40,60, 80, 100, 120 και 160 ppm. Ακολούθησε ανακίνηση επί 30' και παραμονή σε ισορροπία επί 72 ώρες σε θερμοκρασία $25 \pm 0,2$ °C. Η παραλαβή των διαλυμάτων ισορροπίας έγινε με φυγοκέντρωση στις 9000 - 11000 rpm επί 10' και διήθηση. Η τιμή του pH στα διαλύματα ισορροπίας ήταν 7,80 – 7,30 για τα υλικά της Μήλου και 8,0 – 9,30 για τον μπεντονίτη από την Arizona. Ο προσδιορισμός του Li έγινε με το φλογοφωτόμετρο.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα ορυκτά που προέρχονται από τα ορυχεία της Μήλου, είναι προϊόντα υδροθερμικής εξαλλοίωσης ηφαιστειακών πετρωμάτων.

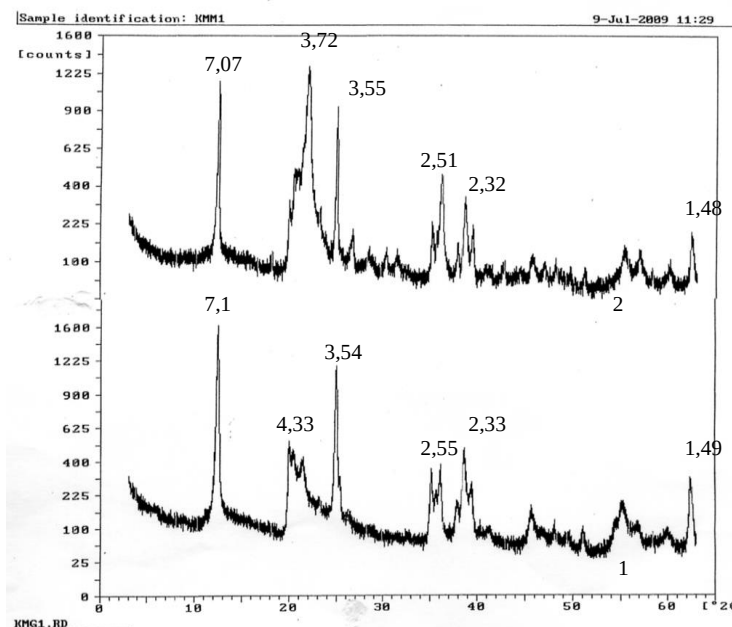
Από τα διαγράμματα των ακτίνων Röntgen προκύπτει ότι ο πράσινος μπεντονίτης της Μήλου, περιέχει 100% μοντμοριλλονίτη, ο μπεντονίτης από τα ορυχεία της Αγγεριάς περιέχει 94% μοντμοριλλονίτη, 5% χριστοβαλίτη (cristobalite, SiO_2) και 1% πλαγιόκλαστα, ενώ ο μοντμοριλλονίτης της Arizona, 54% μοντμοριλλονίτη, 3% καλιούχο άστριο και 43% χαλαζία.



Σχήμα 2. Διαγράμματα των ακτίνων Röntgen του μπεντονίτη 1 Arizona, 2 Αγγεριάς και 3 πράσινου μπεντονίτη.

Το δείγμα του καολινίτη της Μήλου περιέχει 31% καολινίτη, 43% χαλαζία και 26% χριστοβαλίτη ενώ της Georgia 95% καολινίτη, 3% μοντμοριλλονίτη και 2% μαρμαρυγίες.

Άρα, ως προς την περιεκτικότητά τους σε μοντμοριλλονίτη η σειρά των υλικών είναι, πράσινος μπεντονίτης της Μήλου (100%) > μπεντονίτης Αγγεριάς (94%) > Arizona (54%). Για τον καολινίτη η σειρά είναι, Georgia (95%) > Μήλου (43%). Στον πίνακα 1 φαίνεται η ολική εναλλακτική ικανότητα των ορυκτών. Τα δύο υλικά της Μήλου έχουν την ίδια ολική εναλλακτική ικανότητα (79,50 me/100g), ενώ της Arizona η CEC είναι 66,74 me/100g. Αυτό οφείλεται στην καθαρότητα του υλικού, το οποίο περιέχει μοντμοριλλονίτη 54%.



Σχήμα 3. Διαγράμματα των ακτίνων Röntgen του καολινίτη, 1 Georgia και 2 της Μήλου.

Αντίθετα, στην περίπτωση του καολινίτη, το ορυκτό της Μήλου του οποίου η περιεκτικότητα σε καολινίτη είναι μόνο 43%, έχει μικρή ολική εναλλακτική ικανότητα (2,95 me/100g) σε σχέση με τον καολινίτη της Georgia (7,13 me/100g).

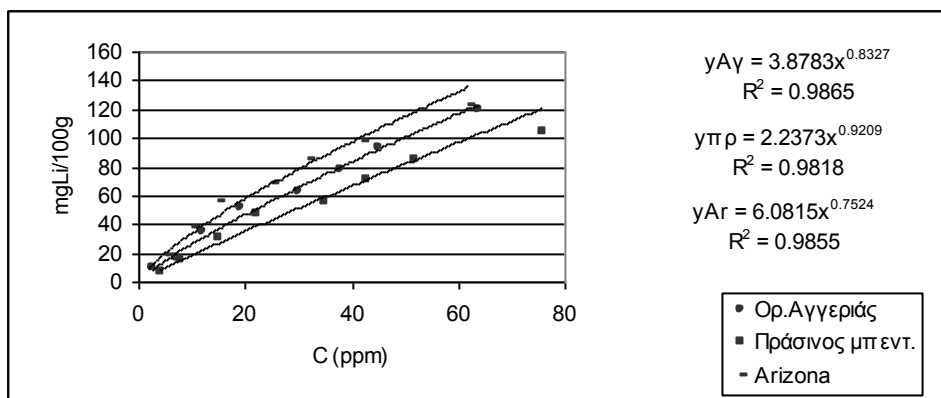
Πίνακας 1. Αποτελέσματα αναλύσεων των ορυκτών

Ορυκτά	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Αθροισμα	CEC
	H ₂ O (1:2)	me/100g					
Μοντ. Πρ.	8,50	1,38	19,10	32,00	26,60	79,08	79,52
Μοντ. Αγ.	8,40	1,48	19,30	32,00	26,60	79,38	79,44
Μοντ. Αρ	8,70	1,70	35,00	26,00	3,10	65,80	66,74
Καολ. Μ.	6,60	0,15	1,10	0,50	0,48	2,94	2,95
Καολ. Γ.	6,60	0,15	1,04	0,98	0,98	6,67	7,13

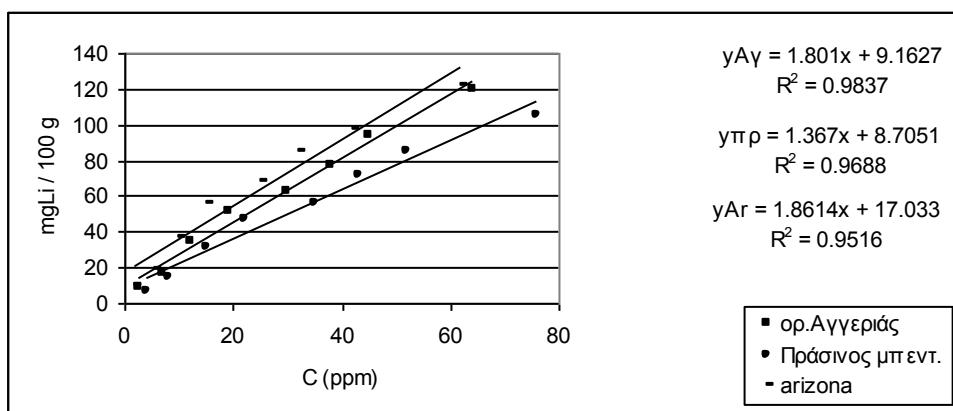
Η λειοτρίβηση των δειγμάτων του καολινίτη σε μέγεθος μικρότερο από 500 μ, έδειξε αύξηση της ολικής εναλλακτικής ικανότητας των υλικών, του καολινίτη της Μήλου από 2,95 me/100g σε 3,48 me/100g ενώ της Georgia από 7,13 me/100g σε 7,61 me/100g. Το ποσοστό της αύξησης της CEC είναι για το δείγμα της Μήλου 18,64% ενώ για το δείγμα της Georgia μόνο 6,7%. Αυτό οφείλεται στο βαθμό της λειοτρίβησης που είχε ήδη υποστεί το υλικό από την εταιρεία διάθεσής του και έτσι δεν υπήρχαν περιθώρια για περαιτέρω αύξηση της τιμής της CEC του.

Στην διαδικασία της προσρόφησης που υποβλήθηκαν τα δείγματα του μοντμοριλλονίτη, το λίθιο επιλέχθηκε λόγω της μικρής ακτίνας του ιόντος του, μικρότερης από όλα τα μονοθενή κατιόντα (0,78 Å κατά Goldshmidt ή 0,47 Å κατά Αλεξάνδρου) γεγονός που το επιτρέπει να αντικαταστήσει τα κατιόντα που είναι προσροφημένα από τα υλικά (Προδρόμου, 2003). Στα δείγματα του καολινίτη δεν έγινε προσρόφηση Li λόγω της μικρής τιμής της CEC.

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του Li από τους τρεις μπεντονίτες που χρησιμοποιήθηκαν, προσαρμόζονται τόσο στην ισόθερμη εξίσωση του Freundlich όσο και στην εξίσωση του Langmuir. Η εξίσωση του Freundlich, $x = kC^n$ ή η γραμμική της μορφή $\log x = \log k + n \log C$, όπου x η ποσότητα του Li που προσροφάται από τη μονάδα βάρους του ορυκτού, (μg/g ορυκτού), C η συγκέντρωση του Li στο διάλυμα ισορροπίας, (μg/ml), k η ποσότητα του Li που προσροφάται όταν $C=1$ (ml/g) και ο εκθέτης n που εξαρτάται από την κλίση της ισόθερμης καμπύλης και συνήθως αυξάνεται με την αύξηση της κλίσης (Σχ. 4). Η εξίσωση του Langmuir, $C/x/m = 1/k_1k_2 + C/k_2$, όπου k_1 και k_2 σταθερές, χαρακτηριστικές του συστήματος προσρόφησης. Συγκριτικά, ο μπεντονίτης της Arizona, προσροφά μεγαλύτερες ποσότητες Li από τους μπεντονίτες της Μήλου, γεγονός που οφείλεται στην ομοιόμορφη μηχανική λειοτρίβηση που έχει υποβληθεί το υλικό. Οι διαφορές πάντως στην προσρόφηση που παρατηρήθηκαν ήταν στατιστικώς μη σημαντικές.



Σχήμα 4. Ισόθερμες εκθετικές εξισώσεις του Freundlich που περιγράφουν την προσρόφηση του Li από τους τρεις μπεντονίτες.



Σχήμα 5. Ισόθερμες γραμμικές εξισώσεις του Langmuir που περιγράφουν την προσρόφηση του Li από τους τρεις μπεντονίτες

Πίνακας 2. Σταθερές των εξισώσεων του Freundlich και Langmuir και το R^2 που περιγράφουν την προσρόφηση του Li από τα τρία ορυκτά.

Ορυκτά	k	n	R^2	k_1	k_2	R^2
Αγγεριά	3,8783	0,833	0,9865	0,196	0,555	0,9837
Πρ. μπεντ.	2,2373	0,921	0,9818	0,157	0,732	0,9688
Arizona	6,0815	0,752	0,9855	0,109	0,537	0,9516

Συμπέρασμα:

Τα ορυκτά μπεντονίτης και καολινίτης της Μήλου που μελετήθηκαν, μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκτός των βιομηχανικών χρήσεων και για ερευνητικούς σκοπούς, τόσο στο εσωτερικό όσο κυρίως στο εξωτερικό, αφού προηγηθεί η κατάλληλη επεξεργασία και τυποποίησή τους.

Ευχαριστίες

Θεωρώ υποχρέωσή μου, να ευχαριστήσω την εταιρία «S&B Βιομηχανικά ορυκτά ΑΕ» για την πρόθυμη και άμεση χορήγηση των δειγμάτων των ορυκτών τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα ερευνητική εργασία.

Βιβλιογραφία

- Borchardt, G., 1989. Minerals in Soil Environments. 2ed. Madison Wisconsin: Soil Sci. Soc. Am. USA: 675- 688.
- Dixon, J.B., 1989. Minerals in Soil Environments. 2ed. Madison Wisconsin: Soil Sci. Soc. Am., USA: 501-510.
- Chapman, H.D., 1965. Methods of Soil Analysis, Part 2, Am. Soc. Agronomy, Madison, Wisconsin, USA: 891-901.
- Περράκη – Λοϊσίου, Θ., 2007. Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα. Σημειώσεις. Ε.Μ.Π. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών.
- Προδρόμου, Κ. Π., 2003. Εφαρμοσμένη Εδαφολογία. Έκδοση Υπηρεσίας Δημοσιευμάτων, Α.Π.Θ.

ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΚΑΙ ΚΑΛΙΟΥ ΣΕ ΕΔΑΦΟΣ ΠΟΥ ΔΕΧΘΗΚΕ ΚΟΠΡΙΑ, ΙΛΥ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΩΝ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΟ ΛΙΠΑΣΜΑ

Β. Αντωνιάδης¹, Κ. Πετάσης², Σ. Κουτρούμπας² και Σ. Φωτιάδης²

1: Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Οδός Φυτόκου, 384 46, Ν. Ιωνία, Μαγνησία. Email. vasilisrev@yahoo.com. 2: Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Τμήμα Αγροτικής Ανάπτυξης, Πανταζίδου 193, 682 00, Ορεστιάδα,

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση οργανικών προσθέτων στο έδαφος είναι μια εναλλακτική λύση για τη μείωση της χρήσης των ανόργανων λιπασμάτων. Σκοπός της εργασίας ήταν να δοκιμαστούν σε πραγματικές συνθήκες ως οργανικά πρόσθετα η κοπριά αγροτικών ζώων (KAZ) και η ιλύς βιολογικών καθαρισμών (IBK), ώστε να εκτιμηθεί η λιπασματική τους αξία όσο αφορά το φώσφορο και το κάλιο σε καλλιέργεια σιταριού σε σύγκριση με τη συμβατική ανόργανη λίπανση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η KAZ και η IBK αύξησαν τις συγκεντρώσεις του ανταλλάξιμου Κ και του εκχυλίσιμου κατά Olsen Ρ στο έδαφος, κάτι που δείχνει τη σημαντικότητα της χρήσης αυτών των οργανικών υλικών σε εδάφη φτωχά σε οργανική ουσία, όπως τυπικά είναι τα καλλιεργούμενα εδάφη στην Ελλάδα. Ωστόσο τα επίπεδα των θρεπτικών αυτών δεν αυξήθηκαν σημαντικά στο φυτό, λόγω των ήδη υψηλών συγκεντρώσεών τους στο έδαφος-μάρτυρα.

Λέξεις κλειδιά: διαθεσιμότητα φωσφόρου, όξινο έδαφος, ασβέστωση.

PHOSPHORUS AND POTASSIUM AVAILABILITY IN A SOIL AMENDED WITH MANURE, SEWAGE SLUDGE AND INORGANIC FERTILIZER

V. Antoniadis¹, K. Petasis², S. Koutroumbas² and S. Fotiadis²

1: University of Thessaly, Department of Agriculture, Crop Science and Rural Environment, Fytokou Street, N. Ionia, Magnesia. Email. vasilisrev@yahoo.com. 2: Democritus University of Thrace, Department of Agricultural Development, Pantazidou 193, 682 00, Orestiada,

ABSTRACT

The use of organic amendments in soil is an alternative, which may lead to the reduction of the quantities of inorganic fertilizers. The aim of this work was to test under field conditions farmyard manure (FYM) and sewage sludge (SS) as organic amendments to soil, so that their fertilizer value for two major nutrients, phosphorus and potassium, may be estimated as compared to inorganic fertilizer in winter wheat. The results showed that both FYM and SS increased the levels of exchangeable K and Olsen P in soil, and this indicates the necessity of use of such organic amendments to soils, especially those with low organic matter content, such as those typically found in Greek ecosystems. However, the concentrations of nutrients in plants did not increase significantly, probably due to the high levels recorded in the control plants.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ιλύς βιολογικών καθαρισμών είναι τα ιζήματα των αστικών λυμάτων, τα οποία προκύπτουν κατά τη φάση της κατεργασίας τους. Τα ιζήματα αυτά είναι πλούσια σε θρεπτικά και οργανική ουσία, και για αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί στη γεωργία εδώ και πολλά χρόνια (Tsadilas *et al.*, 1995). Άλλο ένα οργανικό πρόσθετο που αποτελεί παραπροϊόν κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων είναι η κοπριά. Είναι και αυτή πλούσια σε οργανική ουσία και θρεπτικά, και στην Ελλάδα παλαιότερα ήταν το κυριότερο μέσο εμπλουτισμού των εδαφών σε άζωτο. Συνήθως όταν ο λιπαντικός «στόχος» με τη χρήση KAZ ή IBK είναι το N (όπως συνήθως συμβαίνει), προστίθενται μεγαλύτερες ποσότητες P από τις άμεσες ανάγκες της καλλιέργειας. Με τη διάσπαση των οργανικών υπολειμμάτων ελευθερώνεται φώσφορος από τα φωσφολιπίδια με τη μορφή H_2PO_4^- ή HPO_4^{2-} . Η ταχύτητα ανοργανοποίησης εξαρτάται από το είδος και την ποσότητα των οργανικών υλικών, και ευνοείται από μέτρια υγρασία, καλό αερισμό, κατάλληλη θερμοκρασία και ουδέτερο ως ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον (Havlin *et al.*, 2004). Το κάλιο είναι ένα απαραίτητο μακρο-θρεπτικό στοιχείο, το οποίο συγκαταλέγεται ανάμεσα στα 4 βασικά κατιόντα (ή απλά «βάσεις») του εδάφους (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+), και συνήθως καταλαμβάνει το 2-5% των ανταλλάξιμων επιφανειών ενός «φυσιολογικού» εδάφους. Το κάλιο είναι ένα ιδιόζον θρεπτικό, γιατί η οργανική ουσία δεν αποτελεί κατεξοχήν πηγή του (όπως συμβαίνει με το N, P, S, ιχνοστοιχεία κτλ.). Σε οργανικά εδάφη δε η έλλειψή του μπορεί να είναι πιθανή. Ωστόσο η IBK, όπως και KAZ ενδέχεται να περιέχουν ποσότητες K, και άρα να εμπλουτίζουν τα εδάφη στα οποία αυτά τα υλικά προστίθενται.

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει προσπάθεια αξιολόγησης και χρησιμοποίησης οργανικών λιπασμάτων στη γεωργία με σκοπό, στα πλαίσια της βιολογικής γεωργίας, τη μείωση του κόστους παραγωγής (περιορισμό χρήσης των ακριβών ανόργανων λιπασμάτων), χωρίς όμως να μειώνεται η παραγωγή σημαντικά. Η κοπριά αγροτικών ζώων (KAZ) ενδείκνυται ως οργανικό πρόσθετο για το έδαφος στα πλαίσια της βιολογικής γεωργίας σύμφωνα με την Κοινοτική Οδηγία (Κανονισμός ΕΟΚ 2092/91). Η KAZ όπως και η ιλύς βιολογικών καθαρισμών (IBK) είναι πλούσια σε μακροθρεπτικά (κυρίως N και P) και οργανική ουσία (Eghball and Power, 1999). Για αυτό η πιθανή χρήση τους σε εδάφη της Ελλάδας, που είναι συνήθως φτωχά σε οργανική ουσία και σε γονιμότητα είναι μια ελκυστική προοπτική. Είναι χαρακτηριστικό ότι συνήθως 2-3 t KAZ ανά στρέμμα και 1-1,5 t IBK ανά στρέμμα προσθέτουν 25 kg N ανά στρέμμα, ποσότητα ικανοποιητική για να υποστηρίξει ακόμα και απαιτητικές καλλιέργειες.

Σκοπός της έρευνας ήταν να δοκιμαστούν σε πραγματικές συνθήκες αγρού τα οργανικά λιπάσματα κοπριά και ιλύς και να εκτιμηθεί η λιπασματική τους αξία όσο αφορά το φώσφορο και το κάλιο σε καλλιέργεια χειμερινών σιτηρών σε σύγκριση με τη συμβατική ανόργανη λίπανση.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Το πείραμα διεξήχθη σε αγρό στο Χειμώνιο του Β. Έβρου κατά τις καλλιεργητικές περιόδους 2007-2008 και 2008-2009. Στόχος ήταν η επιλογή ενός αγρού για την εγκατάσταση του πειραματικού με έδαφος με χαμηλό ποσοστό οργανικής ουσίας, ελαφρώς ασβεστούχο (για να έχει ρυθμισμένο pH) και όσο το δυνατό όχι πολύ εντατικά καλλιεργημένο κατά τα προηγούμενα χρόνια (έτσι ώστε τα επίπεδα φωσφόρου να μην είναι υψηλά). Ο αγρός που επιλέχθηκε εκπληρούσε σε μεγάλο βαθμό τα παραπάνω κριτήρια. Ελήφθησαν εδαφικά δείγματα από τον αγρό αυτό, τα οποία αεροξηράνθηκαν, λειοτριβήθηκαν και κοσκινίστηκαν από κόσκινο με ανοίγματα 2 mm. Οι παράμετροι που εκτιμήθηκαν ήταν οι εξής: Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, ανθρακικό ασβέστιο, οργανική ουσία, pH, φώσφορος κατά Olsen, ανταλλάξιμο κάλιο και κοκκομετρική σύσταση (μέτρηση άμμου, ιλύος και αργίλου). Από κτηνοτροφικές εκμεταλλεύσεις του κάμπου της Ορεστιάδας συλλέχθηκαν ποσότητες «χωνεμένης» κοπριάς και ποσότητες ιλύος βιολογικού καθαρισμού Ορεστιάδας από την ΔΕΥΑ Ορεστιάδας. Πριν από την εφαρμογή τους στον πειραματικό αγρό, λήφθηκαν δείγματα αυτών των οργανικών υλικών και εκτιμήθηκε η υγρασία τους και η περιεκτικότητά τους σε N για να υπολογιστεί η ακριβής ποσότητα εφαρμογής. Ως φυτό

μοντέλο για την διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκε το μαλακό σιτάρι (*Triticum aestivum* L. subsp. *aestivum*) και συγκεκριμένα η ποικιλία Κένταυρος. Το πείραμα διατάχθηκε με βάση το σχέδιο των τυχαιοποιημένων πλήρων ομάδων (Randomized Complete Block Design, RCBD) με 4 επαναλήψεις. Η σπορά των πειραματικών τεμαχίων έγινε με το χέρι στις 9-11-2007 και στις 29-10-2008 με ποσότητα σπόρου 20 kg/στρ. Το μέγεθος κάθε πειραματικού τεμαχίου ήταν (4x2) 8 m² και αποτελούνταν από 8 γραμμές με απόσταση μεταξύ τους 20 cm. Εφαρμόστηκαν 7 μεταχειρίσεις που αφορούσαν την προσθήκη διαφόρων επιπέδων KAZ και IBK, ως εξής:

Μεταχείριση Μ: Μάρτυρας (καμία προσθήκη από κανένα υλικό).

Μεταχείριση K-1: 16 kg νωπή κοπριά ανά τεμάχιο, δόση ισοδύναμη με 16,2 t ξηρής κοπριάς ha⁻¹. Εκτιμάται ότι προστέθηκαν 12 kg N ανά στρέμμα.

Μεταχείριση K-2: 32 kg νωπή κοπριά ανά τεμάχιο, δόση ισοδύναμη με 32,4 t ξηρής κοπριάς ha⁻¹. Εκτιμάται ότι προστέθηκαν 24 kg N ανά στρέμμα.

Μεταχείριση I-1: 40 kg νωπή ιλύς ανά τεμάχιο, δόση ισοδύναμη με 19,5 t ξηρής ιλύος ha⁻¹. Εκτιμάται ότι προστέθηκαν 12 kg N ανά στρέμμα.

Μεταχείριση I-2: 80 kg νωπή ιλύς ανά τεμάχιο, δόση ισοδύναμη με 39 t ξηρής ιλύος ha⁻¹. Εκτιμάται ότι προστέθηκαν 24 kg N ανά στρέμμα.

Μεταχείριση I-3: 120 kg νωπή ιλύς ανά τεμάχιο, δόση ισοδύναμη με 58,5 t ξηρής ιλύος ha⁻¹. Εκτιμάται ότι προστέθηκαν 36 kg N ανά στρέμμα.

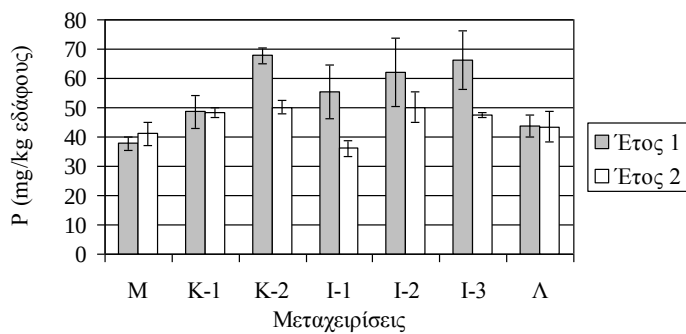
Μεταχείριση Δ: Ανόργανο λίπασμα όπου προστέθηκαν 12 kg N και 6 kg P₂O₅ ανά στρέμμα. Για την ακρίβεια ανά τεμάχιο εφαρμόστηκαν 246 g θεικής αμμωνίας ανά τεμάχιο (0,246 kg λιπάσματος * 0,26% N * 1000/8 = 8 kg N ανά στρέμμα) και 104 g τριπλού υπερφωσφορικού (0,104 kg λιπάσματος * 0,46% P₂O₅ * 1000/8 = 6 kg P₂O₅ ανά στρέμμα) ως βασική λίπανση και 96 g νιτρικής αμμωνίας (0,096 kg λιπάσματος * 0,335% N * 1000/8 = 4 kg N ανά στρέμμα) ως επιφανειακή λίπανση.

Το πείραμα κάλυψε δύο καλλιεργητικές περιόδους. Οι εδαφικές δειγματοληψίες γίνονταν στο τέλος της καθεμιάς καλλιεργητικής περιόδου με ειδικό εδαφικό δειγματολήπτη από το επιφανειακό στρώμα άροσης (0-20 cm). Στα δείγματα γίνονταν θραύση των μεγάλων συσσωματωμάτων με το χέρι και στη συνέχεια αεροζήρανση, λειοτριβήση και κοσκίνιση από κόσκινο με ανοίγματα 2 mm. Τα κοσκινισμένα δείγματα αποθηκεύονταν σε ξηρές συνθήκες μέχρι την ανάλυσή τους για P (κατά Olsen, όπου 1 g εδάφους αναμιγνύεται με 20 mL 0,5 M NaHCO₃ pH 8,5 ακολουθεί ανάπτυξη κυανού χρώματος με προσθήκη διαλύματος ασκορβικού οξέος σε μολυβδαινικό αμμώνιο), σύμφωνα με τους Olsen and Sommers (1982) και ανταλλάξιμο K (εκχύλιση 5 g με 30 mL 1 M CH₃COONH₄ pH 7), σύμφωνα με τον Rowell (1994). Επίσης στο τέλος κάθε καλλιεργητικής περιόδου λαμβάνονταν η συνολική υπέργεια βιομάζα όπως και ο σπόρος του σιταριού. Τα φυτικά αυτά δείγματα πλένονταν με απιονισμένο νερό και τοποθετούνταν σε φούρνο με κυκλοφορία ζεστού αέρα σε θερμοκρασία 75 °C έως ότου δεν καταγραφόταν περαιτέρω μείωση βάρους. Η μέτρηση φωσφόρου και καλίου γινόταν στο εκχύλισμα τέφρας της βιομάζας (ξηρή καύση 0,5 g φυτομάζας, στελέχους ή σπόρου, στους 500 °C και παραλαβή της τέφρας με 20 mL 20% HCl) και κατόπιν ανάπτυξη χρώματος με βαναδομολυβδαινικό αμμώνιο όσο αφορά το φώσφορο (Chapman and Pratt, 1961) και απευθείας μέτρηση του K σε φλογοφωτόμετρο. Όσο αφορά τα εδαφικά δείγματα, αφέθηκαν να ξεραθούν και κατόπιν λειοτριβήθηκαν και πέρασαν από μεταλλικό κόσκινο με ανοίγματα 2 mm.

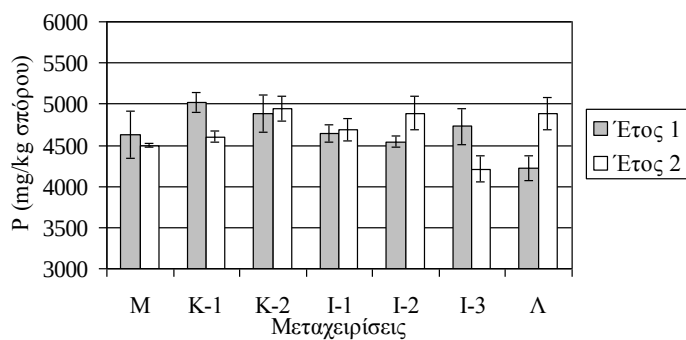
Ο έλεγχος της ποιότητας των αναλυτικών εργαστηριακών δεδομένων έγινε με τη συστηματική χρήση τεσσάρων επαναλήψεων για κάθε πειραματική μεταχείριση και με τη χρήση λευκού προσδιορισμού με κάθε φουρνιά ανάλυσης και μέτρησης, έτσι ώστε να αφαιρείται κάθε τυχόν επιμόλυνση κατά τη διάρκεια της εκχύλισης και ανάλυσης. Στα δεδομένα του πειράματος έγινε ανάλυση της παραλλακτικότητας (ANOVA, ANalysis Of VAriance) με τη χρήση του στατιστικού πακέτου STATGRAPHICS. Τα σχήματα και οι καμπύλες χαράχθηκαν στο MS Excel.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

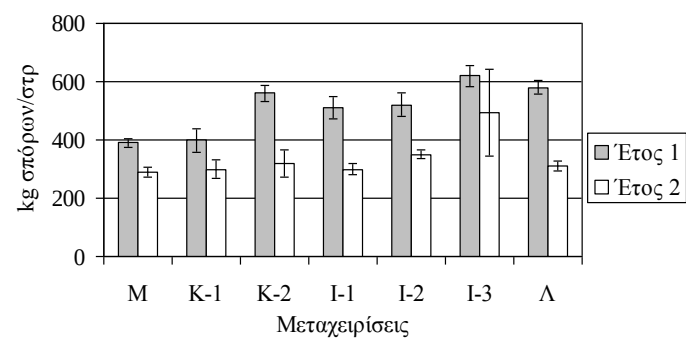
Το έδαφος όπου εγκαταστάθηκε ο πειραματικός αγρός ήταν αργιλώδες (62,7% άργιλος), ελαφρώς ασβεστούχο (CaCO_3 3,2%) και με ουδέτερο pH (7,16). Έγινε προσπάθεια να ευρεθεί αγρός που να μην έχει καλλιεργηθεί τα τελευταία χρόνια, έτσι ώστε τα επίπεδα του P να είναι χαμηλά, όμως αυτό δεν κατέστη δυνατό. Ο P του εδάφους που εκχυλίστηκε κατά Olsen ήταν πολύ υψηλός και τις δύο χρονιές του πειράματος (π. 40 mg kg⁻¹, Σχήμα 1) στη μεταχείριση του μάρτυρα. Οι τιμές αυτές του μάρτυρα ήταν τόσο υψηλές ώστε δεν απαιτούνταν φωσφορική λίπανση για μια σειρά ετών στον αγρό. Ωστόσο φαίνεται στο Σχήμα 1 ότι ο P κατά Olsen αυξήθηκε με τη χορήγηση της κοπριάς και της ιλύος. Φαίνεται επίσης ότι ο P αυξήθηκε και με τη μεταχείριση του λιπάσματος (Λ), αλλά η αύξηση που σημειώθηκε στις χαμηλές δόσεις κοπριάς και ιλύος (K-1 και I-1, αντίστοιχα) ήταν υψηλότερη από εκείνη του Λ. Αυτό δείχνει ότι αυτά τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πλούσια σε διαθέσιμο P και αύξησαν τα επίπεδα του θρεπτικού αυτού στο έδαφος, και ότι σε συνήθεις δόσεις οργανικών υλικών στο έδαφος (τέτοιες ήταν οι K-1 και I-1) ο P χορηγείται σε δόσεις μεγαλύτερες από εκείνες του ανόργανου λιπάσματος (Shober and Sims, 2003). Κατά τη δεύτερη χρονιά πειραματισμού φάνηκε ότι οι τάσεις αύξησης με την κοπριά και την ιλύ εξισορροπήθηκαν, και ότι οι εκχυλιζόμενες τιμές είναι σημαντικά χαμηλότερες από εκείνες του πρώτου έτους. Αυτό ενδέχεται να οφείλεται στο γεγονός ότι ο προστιθέμενος φώσφορος με το πέρασμα του χρόνου δεσμεύεται στις επιφάνειες του ανθρακικού ασβεστίου και τα κolloειδή του εδάφους (Humphreys *et al.*, 2001), και άρα οι εκχυλίσιμες συγκεντρώσεις δεν μπορούν να αυξάνονται γραμμικά κάθε χρόνο. Αν και ο εκχυλίσιμος P στο έδαφος έδειξε τάσεις αύξησης με την προσθήκη υλικών, οι μετρήσεις της συγκέντρωσης P στο σπόρο του σιταριού δεν σημείωσαν καμία σημαντική αύξηση, καμία ανταπόκριση στα προστιθέμενα υλικά (Σχήμα 2). Η έλλειψη ανταπόκρισης της καλλιέργειας ήταν αναμενόμενο αποτέλεσμα των υψηλών τιμών P κατά Olsen στο μάρτυρα: Όταν οι τιμές του μάρτυρα είναι υψηλές, αυτό σημαίνει, όπως προαναφέρθηκε, υπερεπάρκεια P στο έδαφος, και συνεπώς το φυτό δεν χρειάζεται να προσλάβει περισσότερο P ανά κιλό ξηρής υπέργειας βιομάζας σε σχέση με το μάρτυρα, γιατί ήδη υπερκαλύπτει τις φυσιολογικές ανάγκες του. Αν και η συγκέντρωση του P στους σπόρους δεν έδειξε καμία κλιμάκωση με τις δόσεις της κοπριάς και της ιλύος, η απόδοση σε σπόρο έδειξε σημαντική αύξηση (Σχήμα 3), όπως ήταν αναμενόμενο. Άλλωστε, η απόδοση σχετίζεται άμεσα με την χορήγηση N, η οποία ήταν πολύ μεγαλύτερη στις μεταχειρίσεις της κοπριάς και της ιλύος σε σχέση με το μάρτυρα. Τη δεύτερη χρονιά η απόδοση σε σπόρο μειώθηκε λόγω πιο δυσμενών καιρικών συνθηκών που οδήγησαν σε πλάγιασμα των φυτών. Ως αποτέλεσμα αυτού, η πρόσληψη P από τους σπόρους σημείωσε αύξηση με την χορήγηση κοπριάς, ιλύος, αλλά και ανόργανου λιπάσματος (Σχήμα 4). Όπως φάνηκε προηγουμένως, οι τάσεις κλιμάκωσης δεν οφείλονται στη συγκέντρωση του P στη βιομάζα, αλλά στην απόδοση σε σπόρο. Είναι χαρακτηριστικό ότι στην υψηλή δόση ιλύος (I-3) η πρόσληψη έφτασε τα 3 kg P ανά στρέμμα (ισοδύναμη π. με 7 λιπαντικές μονάδες φωσφόρου ή kg P₂O₅ ανά στρέμμα), τιμή πολύ υψηλή για την καλλιέργεια του σιταριού (Bar-Tal *et al.*, 2004). Επίσης φαίνεται από το Σχήμα 4 ότι η πρόσληψη εξαρτάται από το έτος, οπότε είναι δύσκολο να προσδιορίσει κάποιος την ακριβή ποσότητα κοπριάς ή ιλύος που είναι ίδια με την πρόσληψη του ανόργανου λιπάσματος. Σε μια προσπάθεια να εξηγηθούν οι σχέσεις μεταξύ εκχυλίσιμου P στο έδαφος και φυτικών παραμέτρων, έγιναν συσχετίσεις. Η συσχέτιση μεταξύ εκχυλίσιμου P κατά Olsen και συγκέντρωσης P στην καλλιέργεια (Σχήμα 5), αντίθετα με ό,τι αναμενόταν (όπως φαίνεται στη βιβλιογραφία, π.χ., O'Connor *et al.*, 2004), έδειξε μια τάση μη στατιστικά σημαντική ($R^2=0,0488$). Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι η καλλιέργεια δεν ανταποκρίθηκε στην κλιμακούμενη χορήγηση P από εδάφους, παρά σε αποτυχία της εκχύλισης κατά Olsen να παραλάβει ποσότητες που σχετίζονται με το διαθέσιμο κλάσμα του P στο έδαφος. Ωστόσο ο εκχυλιζόμενος P του εδάφους έδειξε θετική και σημαντική συσχέτιση με την απόδοση σε σπόρο ($R^2=0,4645$ στο επίπεδο του $p<0,05$, Σχήμα 6). Αυτό αποτελεί μια επιβεβαίωση του γεγονότος ότι ο P είναι ένα από τα κυριότερα θρεπτικά, και ότι η από εδάφους χορήγησή του αυξάνει την παραγωγικότητα μιας δοσμένης καλλιέργειας.



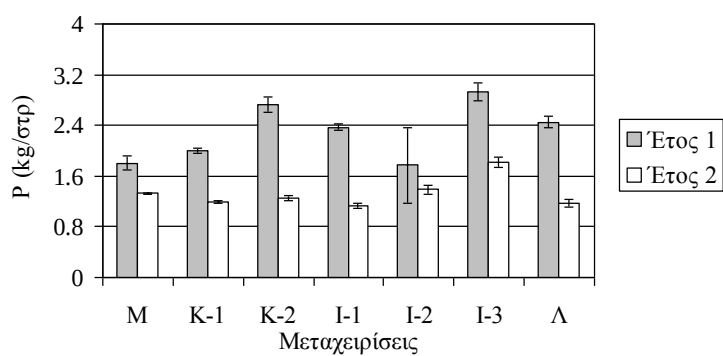
Σχήμα 1. Φώσφορος του εδάφους εκχυλισμένος κατά Olsen.



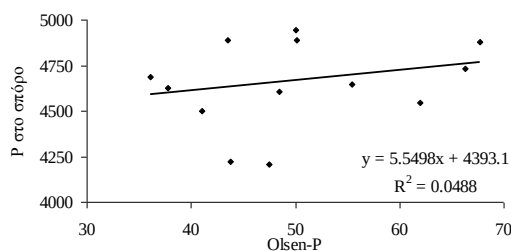
Σχήμα 2. Συγκέντρωση του P στους σπόρους.



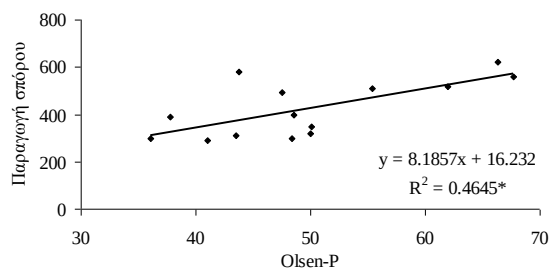
Σχήμα 3. Παραγωγή σπόρων σιταριού στο τέλος κάθε καλλιεργητικής περιόδου.



Σχήμα 4. Πρόσληψη P στους σπόρους.

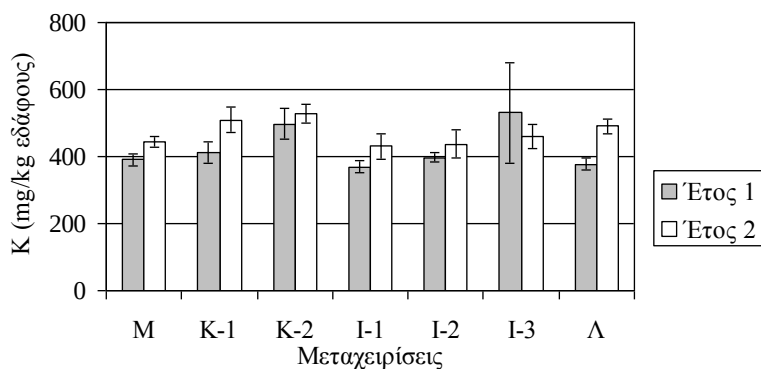


Σχήμα 5. Συσχέτιση μεταξύ P κατά Olsen (στον άξονα x, μονάδες mg kg^{-1}) και συγκέντρωσης P στο σπόρο (στον άξονα y, μονάδες mg kg^{-1}).

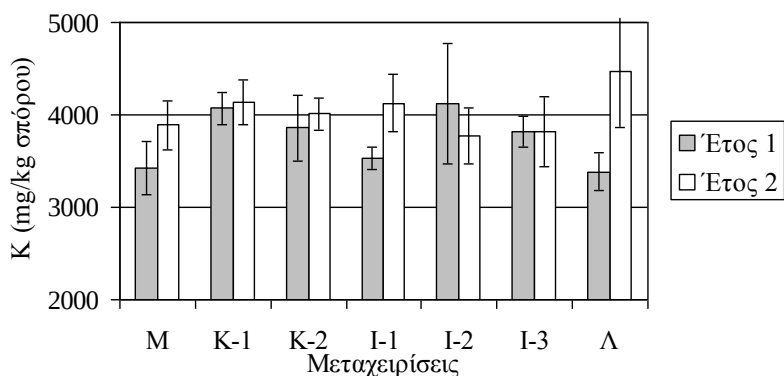


Σχήμα 6. Συσχέτιση μεταξύ P κατά Olsen (στον άξονα x, μονάδες mg kg^{-1}) και απόδοσης σε σπόρο (στον άξονα y, μονάδες kg στρ^{-1}).

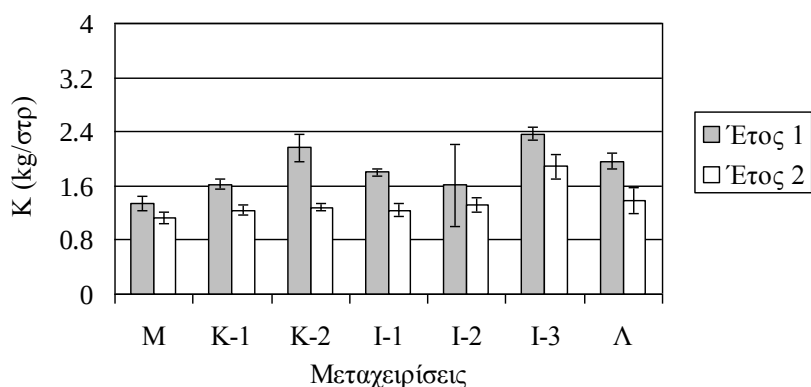
Τα δεδομένα της εκχύλισης του ανταλλάξιμου K του εδάφους έδειξαν, όπως και στην περίπτωση του P, τιμές στη μεταχείριση του μάρτυρα που υποδηλώνουν υπερεπάρκεια του στοιχείου (π. 400 mg K kg^{-1} εδάφους, όταν οι συνήθεις τιμή επάρκειας για οποιοδήποτε έδαφος δεν είναι μεγαλύτερη από 200 mg K kg^{-1} εδάφους, Σχήμα 7). Με τη χορήγηση κοπριάς και ιλύος αυξήθηκε σημαντικά το ανταλλάξιμο K του εδάφους, αλλά η μεταχείριση του λιπάσματος δεν έδειξε καμία διαφορά σε σχέση με το μάρτυρα, γιατί K δεν χορηγήθηκε σε ανόργανη μορφή. Συνέπεια της υπερεπάρκειας, όπως αυτή καταγράφηκε στις εκχυλίσσεις του ανταλλάξιμου K ήταν το γεγονός ότι η συγκέντρωση K στο σπόρο δεν αυξήθηκε ιδιαίτερα με την αύξηση της δόσης της κοπριάς και της ιλύος (Σχήμα 8). Κατά τον πρώτο χρόνο σημειώθηκε αύξηση στο K-1 σε σχέση με το μάρτυρα, αλλά αυτή η αύξηση δεν εκδηλώθηκε σε άλλες μεταχειρίσεις, και άρα πιθανολογούμε ότι από αυτήν δεν μπορούμε να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα. Η έλλειψη καθαρής εικόνας οφείλεται στην χαμηλή ανταπόκριση της καλλιέργειας με την αύξηση των δόσεων του χορηγούμενου K. Ωστόσο, η πρόσληψη K από τους σπόρους (Σχήμα 9) έδειξε τάσεις αύξησης με την κοπριά και την ιλύ, λόγω της παραγωγής σπόρων και όχι λόγω της συγκέντρωσης K, όπως παρατηρήθηκε και με τον P. Στο Σχήμα 9 φαίνεται ότι στη μέγιστη δόση ιλύος (I-3) οι σπόροι απέσπασαν από το έδαφος έως 2,4 kg K ανά στρέμμα, δηλαδή π. 3 λιπαντικές μονάδες καλίου ($\text{kg K}_2\text{O}$) ανά στρέμμα, τιμή σημαντική για μια καλλιέργεια σιταριού. Όπως και με το P, έγινε προσπάθεια να εξηγηθούν οι τάσεις που αφορούν τη συγκέντρωση του K στο σπόρο και της παραγωγής σπόρου από τις ποσότητες του εκχυλιζόμενου ανταλλάξιμου K του εδάφους με συσχετίσεις. Η συγκέντρωση K στο σπόρο έδειξε να συσχετίζεται θετικά και σημαντικά με το ανταλλάξιμο K ($R^2=0,2597$, σημαντικό στο επίπεδο του $p<0,05$, Σχήμα 10). Ο συντελεστής συσχέτισης, αν και σημαντικός, είναι ιδιαίτερα χαμηλός (αφού δείχνει ότι το K του σπόρου εξηγείται μόνο κατά π. 26% από το ανταλλάξιμο K του εδάφους, που αποτελεί το κατεξοχήν διαθέσιμο κλάσμα του K στο έδαφος), όπως φαίνεται και στη βιβλιογραφία (Christie *et al.*, 2001), αλλά αυτό εξηγείται από το γεγονός της χαμηλής ανταπόκρισης της καλλιέργειας στο K, λόγω των πολύ υψηλών συγκεντρώσεων K στο έδαφος-μάρτυρα. Τέλος η συσχέτιση μεταξύ ανταλλάξιμου K και παραγωγής σπόρου (Σχήμα 11) δεν ήταν σημαντική, αντίθετα από ό,τι θα αναμέναμε. Ο πιθανός λόγος είναι ότι κατά τη δεύτερη χρονιά πειραματισμού το ανταλλάξιμο K είχε μια τάση αύξησης, σε αντίθεση με την παραγωγή σπόρου, η οποία, όπως αναφέρθηκε μειώθηκε σε σύγκριση με την πρώτη χρονιά.



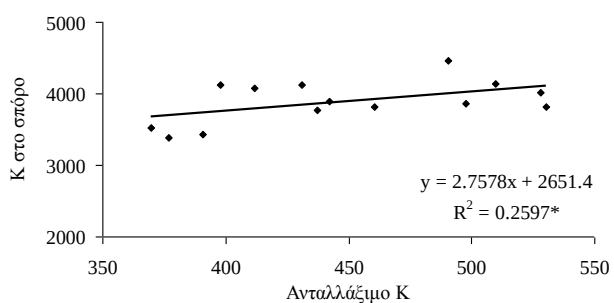
Σχήμα 7. Ανταλλάξιμο Κ στο έδαφος.



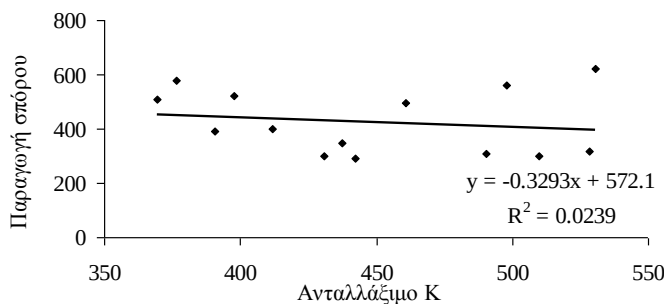
Σχήμα 8. Συγκέντρωση Κ στους σπόρους.



Σχήμα 9. Πρόσληψη Κ από τους σπόρους.



Σχήμα 10. Συσχέτιση μεταξύ ανταλλάξιμου Κ του εδάφους (στον άξονα x, μονάδες mg kg⁻¹) και συγκέντρωσης Κ στο σπόρο (στον άξονα y, μονάδες kg σπρ⁻¹).



Σχήμα 11. Συσχέτιση μεταξύ ανταλλάξιμου K του εδάφους (στον άξονα x, μονάδες mg kg⁻¹) και παραγωγικότητας σπόρου (στον άξονα y, μονάδες kg στρ⁻¹).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Bar-Tal, A., Yermiyahu, U., Beraud, J., Rosenberg, R., Zohar, D., Rosen, V. and Fine, P. 2004. Nitrogen, phosphorus and potassium uptake by wheat and their distribution in soil following successive, annual compost applications. *Journal of Environmental Quality* 33: 1855-1865.
- Chapman, H.D. and Pratt, P.F. 1961. *Methods of Analysis for Soils, Plants and Waters*. Division of Agricultural Sciences, University of California, Davis, pp. 169-170.
- Christie, P., Easson, D.L., Picton, J.R. and Love, S.C.P. 2001. Agronomic value of agronomic alkaline-stabilized sewage biosolids for spring barley. *Agronomy Journal* 93: 144-151.
- Eghball, B. and Power, J.F. 1999. Phosphorus- and nitrate-based manure and compost applications: Corn production and soil phosphorus. *Soil Science Society of America Journal* 63, 895-901.
- O'Connor, G.A., Sarkar, D., Brinton, S.R., Elliott, H.A. and Martin, F.G. 2004. Phytoavailability of biosolids phosphorus. *Journal of Environmental Quality* 33: 703-712.
- Humphreys, J.H., Tunney, H. and Duggan, P. 2001. Comparison of extractable soil phosphorus with dry matter production and phosphorus uptake by perennial ryegrass in a pot experiment. *Irish Journal of Agricultural and Food Research* 40: 45-54.
- Havlin, J.L., Tisdale, S.L., Nelson, W.L. and Beaton, J.D. 2004. *Soil Fertility and Fertilizers*, 7th Edition. Pearson Education, p. 528.
- Olsen, S.R. and Sommers, L.E. 1982. Phosphorus. In: A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney (Editors) *Methods of Soil Analysis, Part 2*. 2nd Edition, Agronomy Monograph 9, ASA and SSSA, Madison, pp. 403-430.
- Rowell, D.L. 1994. *Soil Science: Methods and Applications*. Prentice Hall, London.
- Shober, A.L. and Sims, J.T. 2003. Phosphorus restrictions for land application of biosolids: Current status and future trends. *Journal of Environmental Quality* 32: 1955-1964.
- Tsadilas, C.D., Dimoyiannis, D., Samaras, V., Matsi, T. and Barbayiannis, N. 1995. Influence of sewage sludge application on soil properties and on the distribution and availability of heavy metal fractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 26: 2603-2619.

ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΚΙΝΔΥΝΟΥ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΑΓΡΟ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ ΜΕ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ REARL 1.1.1

B.Z. Αντωνόπουλος¹, Γ. Φραγκούλης¹, Ε. Παπαδοπούλου-Μουρκίδου² και Ζ. Βρύζας²

¹Τομέας Εγγείων Βελτιώσεων, Εδαφολογίας και Γεωργικής Μηχανικής,

²Τομέας Φυτοπροστασίας,

Γεωπονική Σχολή, Α.Π.Θ., 54124, Θεσσαλονίκη

¹vasanton@agro.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το μοντέλο PEARL 1.1.1 χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή της μεταφοράς και της τύχης των ζιζανιοκτόνων ατραζίνη και DEA σε ένα αγρό καλλιεργούμενο με καλαμπόκι της περιοχής Άρδα του Έβρου. Το μοντέλο περιγράφει τη δυναμική του εδαφικού νερού και τη συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Προσομοιώθηκε η ροή του εδαφικού νερού και η μεταφορά μάζας των ουσιών για χρονική διάρκεια ενός έτους και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με μετρημένες στο έδαφος συγκεντρώσεις των ουσιών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μοντέλο μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τόσο ποσοτικά όσο και ποιοτικά την τύχη των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο έδαφος.

Λέξεις κλειδιά: PEARL model, Φυτοφάρμακα, Έκπλυση, Προσομοίωση

RISK ASSESSMENT OF PESTICIDE LEACHING TO GROUNDWATER IN CORN FIELD USING THE REARL 1.1.1 MODEL

V.Z. Antonopoulos¹, G. Fragoulis¹, E. Papadopoulou-Mourkidou² and Z. Vryzas²

¹Department of Hydraulics, Soil Science and Agricultural Engineering,

²Department of Plant Protection

School of Agriculture, Aristotle University, Thessaloniki 54124, Greece

¹vasanton@agro.auth.gr

ABSTRACT

The PEARL 1.1.1 model was used to describe the mass transport and the behavior of pesticides atrazine and DEA in the soil of a field cultivated with maize at the area of Ardas in Evros prefecture. The model describes the dynamic of soil water flow and the mass transport, transformations and absorption of pesticides in the soil. Soil water and pesticides concentration were simulated for a time period of one year. The results of pesticides concentrations compared with measured values. The results showed that the PEARL model could be used to describe the fate of pesticides applied to soil surface with satisfactory accuracy.

Key words: PEARL model, Pesticides, Leaching, Simulation

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η έκπλυση των φυτοπροστατευτικών ουσιών προς τα υπόγεια νερά αποτελεί τα τελευταία χρόνια μια από τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές ανησυχίες, καθώς τα υπόγεια νερά αποτελούν μία από τις κύριες πηγές νερού σε πολλές περιοχές της Ευρώπης αλλά και σε όλο τον κόσμο.

Ο εντοπισμός των φυτοπροστατευτικών ουσιών στα υπόγεια νερά, άρχισε να καταγράφεται στο τέλος της δεκαετίας του 60. Στις Ηνωμένες Πολιτείες από το 1979 ανιχνεύτηκαν aldicarb και DBCP στα υπόγεια νερά της Καλιφόρνιας και της Αριζόνας. Την ίδια περίοδο ατραζίνη ανιχνεύτηκε στα υπόγεια νερά της Νεμπράσκα (Spalding et al; 1980).

Στις χώρες της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης (Βέλγιο, Ολλανδία, Δανία, Γαλλία, Γερμανία και Αγγλία), ένα ποσοστό 5 έως 10 % των υπόγειων υδάτων περιέχει συγκεντρώσεις φυτοπροστατευτικών ουσιών που υπερβαίνουν τα 0.1 µg/L (EURAU; 2001). Η ομάδα των φυτοπροστατευτικών ουσιών που ευθύνεται περισσότερο για την ρύπανση των υπόγειων νερών είναι τα ζιζανιοκτόνα, με περισσότερες αναφορές για ρύπανση από την ατραζίνη.

Στον Ελλαδικό χώρο, την περίοδο 1996-1997, υπολείμματα επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών ουσιών βρέθηκαν σε 80 γεωτρήσεις κατανεμημένες στις κυριότερες περιοχές όπου καλλιεργείται καλαμπόκι (Papastergiou and Mourkidou; 2001). Υπολείμματα των ουσιών βρέθηκαν στο 48 % των φρεατίων και στο 11 % των περιπτώσεων η συγκέντρωση των ουσιών υπερέβαινε τα 0.1 µg/L. Οι περισσότερες ανιχνεύσεις ήταν από την περιοχή της πεδιάδας του Άρδα (Εβρος), ενώ οι ουσίες με τη μεγαλύτερη συχνότητα αλλά και τα υψηλότερα επίπεδα ανίχνευσης ήταν με σειρά: ατραζίνη > metolachlor > DEA > alachlor. Την ίδια περίοδο στα υπόγεια νερά της Ημαθίας, καταγράφηκαν τουλάχιστον μία φορά οι φυτοπροστατευτικές ουσίες ατραζίνη, DEA, metolachlor, molinate, propanil, simazine, carbofuran, diazinon και parathion-methyl με μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης της ατραζίνης (Albanis et al; 1998).

Τα τελευταία χρόνια η εκτίμηση της δυνατότητας μίας φυτοπροστατευτικής ουσίας για έκπλυση έχει αναδειχτεί σε σημαντική παράμετρο της διαδικασίας έγκρισης κυκλοφορίας της. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης μίας φυτοπροστατευτικής ουσίας στο πόσιμο νερό (0.1 µg/L) προϋποθέτει έκπλυση μικρότερη από 0.1 % για δόση 1 Kg/ha (European Directive 98/83/EC). Η εκτίμηση της δυνατότητας κάθε μίας ουσίας να ρυπάνει τα υπόγεια νερά μίας περιοχής μόνο με πειράματα αγρού και με στατιστικά αποδεκτό τρόπο, είναι εξαιρετικά δαπανηρή και χρονοβόρα (Boesten and van der Pas; 2000).

Με την σωστή χρησιμοποίηση των μαθηματικών μοντέλων τα προβλήματα αυτά μπορούν να ξεπεραστούν. Οι προσομοιώσεις είναι ένας οικονομικός τρόπος εκτίμησης της συμπεριφοράς μιας φυτοπροστατευτικής ουσίας κάτω από συνθήκες αγρού (Αντωνόπουλος, 2005). Είναι φθηνότερος και γρηγορότερος τρόπος από τα πειράματα αγρού. Με τις προσομοιώσεις γίνεται προσπάθεια να ερμηνευτεί και προβλεφθεί η συμπεριφορά της φυτοπροστατευτικής ουσίας στον αγρό με πληροφορίες για τις κυριότερες ιδιότητες του εδάφους και της φυτοπροστατευτικής ουσίας που μπορούν να μετρηθούν στο εργαστήριο. Επίσης με την βοήθεια των μαθηματικών μοντέλων μπορεί να γίνει πολύ γρήγορα μια πρώτη εκτίμηση (first tier assessment) για την πιθανή συμπεριφορά μιας καινούργιας ουσίας στο περιβάλλον.

Η ομάδα FOCUS (Forum for the Co-ordination of pesticide fate models and their Use) το 1997 ανέλαβε την ανάπτυξη ενός σετ σεναρίων αναφοράς τα οποία να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μία πρώτη εκτίμηση της δυνατότητας έκπλυσης των

δραστικών ουσιών αλλά και των μεταβολιτών των φυτοπροστατευτικών ουσιών, ως μέρος της διαδικασίας έγκρισης κυκλοφορίας των ουσιών στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Vanclooster et al; 2000). Από το Δεκέμβριο του 2000, εννέα FOCUS σενάρια χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της δυνατότητας έκπλυσης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων προς τα υπόγεια νερά (Boesten et al; 2000, FOCUS, 2000). Τα σενάρια αυτά θεωρούνται ως ρεαλιστικά σενάρια χειρότερης κατάστασης (realistic worst - case scenarios). Τα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται από την Ευρωπαϊκή Ένωση για τα σενάρια FOCUS είναι τα εξής: PEARL, PELMO, MACRO και το PRZM-3.

Σκοπός της εργασίας είναι να μελετηθεί η συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο εδαφικό περιβάλλον και η έκπλυσή τους προς τα υπόγεια νερά, με το μοντέλο PEARL (Leistra et al; 2001). Η εφαρμογή του μοντέλου PEARL είναι η πρώτη προσπάθεια στον Ελλαδικό χώρο για χρησιμοποίηση ενός μαθηματικού μοντέλου έκπλυσης φυτοπροστατευτικών ουσιών σε επίπεδο αγρού (field scale).

2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ PEARL

Το μαθηματικό μοντέλο PEARL (Pesticide Emission Assessment at Regional and Local scales) είναι ένα μονοδιάστατο ως προς την κατακόρυφη διεύθυνση, μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει τη ροή του νερού, τη θερμοκρασία του εδάφους και την τύχη των φυτοπροστατευτικών ουσιών και των προϊόντων μετατροπής αυτών στο σύστημα έδαφος/φυτό (Leistra et al, 2001). Το PEARL βασίζεται στα μαθηματικά μοντέλα PESTLA (Boesten & Van der Linden, 1991) και PESTRAS (Tiktak et al, 1996) και για τη ροή του νερού και τη μεταφορά θερμότητας το μοντέλο SWAP 2.0 (Van Dam et al., 1997).

2.1 Κίνηση του εδαφικού νερού και μεταφορά θερμότητας

Η κίνηση του νερού περιγράφεται από την εξίσωση του Richards (Αντωνόπουλος; 1999) μικτού τύπου :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] - S \quad (1)$$

όπου: θ είναι η περιεχόμενη εδαφική υγρασία ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), h είναι το ύψος πίεσης, (cm), t είναι ο χρόνος, (d), z είναι το βάθος στο έδαφος, (cm), $K(h)$ είναι η υδραυλική αγωγιμότητα, (cm d^{-1}) και, S είναι ο όγκος νερού που εισρέει ή εκρέει ανά μονάδα όγκου του εδάφους στην μονάδα του χρόνου, ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3} \text{d}^{-1}$). Η χαρακτηριστική καμπύλη και η συνάρτηση της υδραυλικής αγωγιμότητας εκφράζονται με τις σχέσεις των Van Genuchten-Mualem (Van Genuchten; 1980).

Στο μοντέλο περιλαμβάνονται οι όροι εισροή νερού με άρδευση και βροχόπτωση στο εδαφικό προφίλ και υπομοντέλο υπολογισμού της εξάτμισης, της διαπνοής και της πρόσληψης του νερού από το ριζικό σύστημα των φυτών. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα επιλογής διαφορετικών κατάντη οριακών συνθηκών, όπως σταθερής υπόγειας στάθμης, μεταβαλλόμενης και σταθερής παροχής στράγγισης. Το μοντέλο δεν περιγράφει τη ροή του νερού μέσα από τους μακροπόρους του εδάφους (preferential flow).

Η θερμοκρασία του εδάφους επηρεάζει το ρυθμό αποικοδόμησης των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Η εκτίμηση της κατανομής της θερμοκρασίας γίνεται είτε αναλυτικά, είτε αριθμητικά. Η διαφορική εξίσωση που χρησιμοποιείται είναι η εξής:

$$C_h \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_h \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (2)$$

όπου: C_h είναι η θερμοχωρητικότητα ($J\ cm^{-3}\ ^\circ C^{-1}$), T είναι η θερμοκρασία εδάφους ($^\circ C$) και λ_h είναι η θερμική αγωγιμότητα ($J\ cm^{-3}\ ^\circ C^{-1}\ d^{-1}$)

Η εξάτμιση από το έδαφος, η πρόσληψη νερού από το ριζικό σύστημα των φυτών και η διαπνοή των φυτών υπολογίζονται με την χρήση γνωστών αριθμητικών μεθόδων. Η ανάπτυξη μιας καλλιέργειας περιγράφεται με ένα απλό μοντέλο ανάπτυξης που υποθέτει ένα συγκεκριμένο εύρος της περιόδου ανάπτυξης της καλλιέργειας. Τόσο ο δείκτης φυλλικής επιφάνειας, όσο και το βάθος του ριζικού συστήματος είναι μία συνάρτηση του κάθε σταδίου ανάπτυξης της καλλιέργειας.

2.2 Μεταφορά μάζας και μετασχηματισμοί των ουσιών στο έδαφος

Η συγκέντρωση μίας φυτοπροστατευτικής ουσίας στο έδαφος M ($\mu g/cm^3$) είναι ίση με την μάζα της στην υγρή, τη στερεά και την αέρια φάση του εδάφους και ορίζεται από την σχέση:

$$C^* = \varepsilon_g C_g + \theta C_L + \rho_b X_{eq} \quad (3)$$

όπου: C^* είναι η συγκέντρωση της ουσίας σε κατάσταση ισορροπίας του εδάφους (στιγμιαία προσρόφηση), ($kg\ cm^{-3}$), ε_g είναι το πορώδες που καταλαμβάνεται από αέρα ($cm^3\ cm^{-3}$), C_g είναι η συγκέντρωση στην αέρια φάση ($kg\ cm^{-3}$) και C_L είναι η συγκέντρωση της στην υγρή φάση ($kg\ cm^{-3}$). Η ποσότητα ουσίας που βρίσκεται προσροφημένη στα στερεά του εδάφους (X_{eq}) για ισόθερμο ισορροπίας ($kg\ kg^{-1}$), εκφράζεται από τη σχέση

$$X_{eq} = K_{F,eq} C_{L,r} \left(\frac{C_L}{C_{L,r}} \right)^n \quad (4)$$

όπου $K_{F,eq}$ είναι ο συντελεστής του Freundlich στη στιγμιαία προσρόφηση ($m^3\ kg$), $C_{L,r}$ είναι η συγκέντρωση αναφοράς της ουσίας στην υγρή φάση ($kg\ m^{-3}$) που συνήθως έχει την τιμή 1 και n είναι ο εκθέτης του Freundlich (αδιάστατος). Η κατανομή της ουσίας μεταξύ αέριας και υγρής φάσης περιγράφεται από τον νόμο του Henry.

Η ροή μάζας των ουσιών στην υγρή φάση του εδάφους περιγράφεται συνδυάζοντας τη μεταφορά μάζας με μετακίνηση (convection), με διάχυση (diffusion) και με μηχανική διασπορά (dispersion) και προκύπτει από τον νόμο του Fick (Αντωνόπουλος; 2003):

$$J_L = q_L C_L - (D + D_{sf}) \frac{\partial C}{\partial z} \quad (5)$$

όπου: J_L είναι η ροή της μάζας ανά μονάδα επιφάνειας, στην υγρή φάση του εδάφους ($kg\ m^{-2}\ d^{-1}$), q_L είναι η παροχή κατ'όγκο του εδαφικού νερού ($cm^3\ cm^{-2}\ d^{-1}$), D είναι ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς της ουσίας στην υγρή φάση ($cm^2\ d^{-1}$) και D_{sf} είναι ο αποτελεσματικός συντελεστής μοριακής διάχυσης της ουσίας στην υγρή φάση ($cm^2\ d^{-1}$).

Η ροή μάζας των φυτοπροστατευτικών ουσιών στην αέρια φάση του εδάφους περιγράφεται από νόμο του Fick:

$$J_g = -D_{d,g} \frac{\partial C_g}{\partial z} \quad (6)$$

όπου J_g είναι η ροή μάζας στην αέρια φάση του εδάφους ($kg\ m^{-2}\ d^{-1}$) και $D_{d,g}$ είναι ο συντελεστής διάχυσης της ουσίας στην αέρια φάση ($m^2\ d^{-1}$).

Η σχέση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ποσότητας της ουσίας που απομακρύνεται από την επιφάνεια του εδάφους λόγω της εξάτμισης ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου, έχει ως εξής:

$$J_{va} = -\frac{C_{g,l}}{(r_a + r_s)} \quad (7)$$

όπου J_{va} είναι η ροή μάζας λόγω της εξάτμισης διαμέσου του οριακού στρώματος αέρα ($\text{kg m}^{-2} \text{ d}$), r_s είναι η αντίσταση στην διάχυση της ουσίας διαμέσου του επάνω οριακού στρώματος του εδάφους (d m^{-1}), r_a είναι η αεροδυναμική αντίσταση (d m^{-1}) και $C_{g,l}$ είναι η συγκέντρωση στην αέρια φάση στο κέντρο του άνω οριακού στρώματος του εδάφους (kg m^{-3}).

Η πρόσληψη του νερού από το ριζικό σύστημα των φυτών υπολογίζεται ως συνάρτηση του βάθους του εδάφους και του χρόνου. Η φυτοπροστατευτική ουσία προσλαμβάνεται από τις ρίζες της καλλιέργειας μέσω της ίδιας διαπνευστικής οδού που χρησιμοποιεί και το νερό. Η σχέση της πρόσληψης μιας ουσίας από τα φυτά είναι η εξής:

$$R_{up} = f_{uc} S_w C \quad (8)$$

όπου R_{up} είναι η μάζα της ουσίας που προσλαμβάνεται ανα μονάδα όγκου του εδάφους ($\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$), S_w είναι ο όγκος του νερού που προσλαμβάνεται στην μονάδα του όγκου ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) και f_{uc} είναι ο παράγοντας συγκέντρωσης της διαπνευστικής οδού (αδιάστατος)

Κάθε ουσία που εφαρμόζεται στο έδαφος κατανέμεται στις διάφορες φάσεις του εδάφους: υγρή, στερεά και αέρια. Η εφαρμογή των αρχών του νόμου της διατήρησης της μάζας οδηγεί σε δύο συντηρητικές εξισώσεις συνέχειας (ή διατήρησης της μάζας) για τις φυτοπροστατευτικές ουσίες στο έδαφος, μία για τις περιοχές των εδαφομορίων όπου η προσρόφηση ακολουθεί την προσέγγιση της ισόθερμης ισορροπίας και μία άλλη για τις περιοχές των εδαφομορίων όπου η προσέγγιση της προσρόφησης ακολουθεί κινητικές αντιδράσεις. Η εξίσωση μεταφοράς μάζας για τις περιοχές ισόθερμης ισορροπίας έχει ως εξής:

$$\frac{\partial C_{eq}}{\partial t} = -R_s - \frac{\partial J_L}{\partial z} - \frac{\partial J_g}{\partial z} - R_t - R_{up} - R_{dp} \quad (9)$$

όπου R_{dp} είναι η ροή μάζας που μεταφέρεται οριζόντια ($\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$). Η εξίσωση για τις περιοχές όπου η προσρόφηση μεταβάλλεται με το χρόνο, έχει ως εξής:

$$\frac{\partial C_{ne}^*}{\partial t} = R_s \quad (10)$$

Οι μετασχηματισμοί της ουσίας περιγράφονται από κινητικές αντιδράσεις πρώτης τάξης και θεωρούνται ότι εξαρτώνται από την περιεχόμενη εδαφική υγρασία, τη θερμοκρασία και το βάθος του εδάφους. Η εξίσωση μετασχηματισμού έχει ως εξής

$$R_t = K_r f_T f_p f_z C^* \quad (11)$$

όπου K_r είναι ο συντελεστής μετασχηματισμού, f_T , f_p και f_z είναι οι παράγοντες της επίδρασης της θερμοκρασίας, του ύψους πίεσης του εδαφικού νερού και του βάθους και C^* είναι η ολική συγκέντρωση της ουσίας στο έδαφος (kg m^{-3}). Ο συντελεστής K_r υπολογίζεται ως συνάρτηση της ημιπεριόδου ζωής της ουσίας ($K_r = \ln(2)/DT_{50}$). Το PEARL περιλαμβάνει την παραγωγή και τη συμπεριφορά των προϊόντων μετασχηματισμού ενώ υπολογίζει και τις απώλειες λόγω εξαέρωσης μιας φυτοπροστατευτικής ουσίας από την επιφάνεια του εδάφους.

Παρόλο που το PEARL περιγράφει τη συμπεριφορά των διαφόρων ουσιών στο έδαφος και χρησιμοποιεί το SWAP για την περιγραφή της ροής του νερού και της θερμότητας, ο χρήστης του μπορεί να εισάγει όλα τα δεδομένα στο PEARL. Στην συνέχεια το PEARL από μόνο του οργανώνει τα δεδομένα εισόδου για το SWAP. Έτσι

κατά την εκτέλεση του μοντέλου, πρώτα οργανώνονται τα δεδομένα εισόδου, στην συνέχεια καλείται το SWAP, εκτελούνται οι υπολογισμοί και οι φάκελοι των αποτελεσμάτων του SWAP αποτελούν μέρος από τους φακέλους εισόδου για το PEARL. Όλα αυτά συμβαίνουν μέσα από ένα φιλικό για τον χρήστη Graphical User Interface.

2.3 Δεδομένα εφαρμογής

Τα πειραματικά δεδομένα προέρχονται από ερευνητικό πρόγραμμα που αφορούσε την καταγραφή φυτοφαρμάκων στο εδαφικό νερό του νομού Έβρου (Φραγκούλης 2003; Vryzas et al. 2007). Σε αγροτεμάχιο του χωριού Πλάτη που καλλιεργήθηκε με καλαμπόκι μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των φυτοπροστατευτικών ουσιών σε δείγματα νερού από δειγματολήπτες κενού (suction cups) σε βάθη 20 και 35 cm. Το έδαφος χαρακτηρίζεται ως πηλός στα πρώτα 40 cm και ως αργιλώδης πηλός βαθύτερα. Η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία είναι στα 0.75 % στα πρώτα 40 cm. Οι παράμετροι της συνάρτησης του Van Genuchten και η υδραυλική αγωγιμότητα κορεσμού προσδιορίστηκαν από τη μηχανική σύσταση και την πυκνότητα της κάθε στρώσης με πεδοσυναρτήσεις (Vereecken et al; 1989). Η μέγιστη τιμή του δείκτη φυλλικής επιφάνειας και το μέγιστο βάθος του ριζοστρώματος είναι 4.5 και 1.4 m, αντίστοιχα.

Η χρονική διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ήταν από τον Νοέμβριο του 1999 ως τον Σεπτέμβριο του 2000. Στις 7/4/2000 έγινε εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου Primextra (30/20,FW)/200lit νερό/0.4 ha και ακολούθησε η σπορά του καλαμποκιού. Η συγκομιδή έγινε στις 19/9/2000. Μεταξύ 16/6 και 16/8/2000 έγιναν αρδεύσεις με ύψος νερού 328 mm. Η βροχόπτωση από τον Απρίλιο μέχρι και το Σεπτέμβριο ήταν 174.8 mm, ενώ η εξατμισοδιαπνοή της καλλιέργειας για την ίδια περίοδο ίση με 608.8 mm. Η υπόγεια στάθμη βρίσκεται στα 6.5 m με διακύμανση κατά τη διάρκεια του έτους κατά 1 m. Οι ημερήσιες τιμές της εξατμισοδιαπνοής υπολογίστηκαν με την μέθοδο των Penman-Monteith και τα δεδομένα του σταθμού της EMY στο Σουφλί. Στον Πίνακα 1 δίνονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της Ατραζίνης και της DEA (deethylatrazine) και παράμετροι προσρόφησης και μετασχηματισμού τους.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες Ατραζίνης και DEA

ουσία	Μοριακή μάζα g/mol	πίεση ατμών κορεσμού στους 25 °C, Pa	$C_{s,\delta}$, mg/L	Παράμετροι προσρόφησης			Παράμετροι μετασχηματισμού		
				K_{oc} , L/kg	K_{om} , L/kg	n	$C_{L,r}$, Kg/m ³	DT ₅₀ , days	k
Ατραζίνη	215	0.00039	33	70	40	0.87	1	12	0.7
DEA	187.63	0.01244	3200	70	40	0.84	1	25	0.7

** $C_{s,\delta}$ είναι διαλυτότητα της ουσίας στο νερό στους 25 °C

n είναι ο εκθέτης της εξίσωσης προσρόφησης ισορροπίας του Freundlich (εξ. 4),

$C_{L,r}$ είναι η συγκέντρωση αναφοράς της ουσίας στην υγρή φάση,

DT₅₀ είναι ο χρόνος της ημιπεριόδου ζήσης της ουσίας στους 20 °C

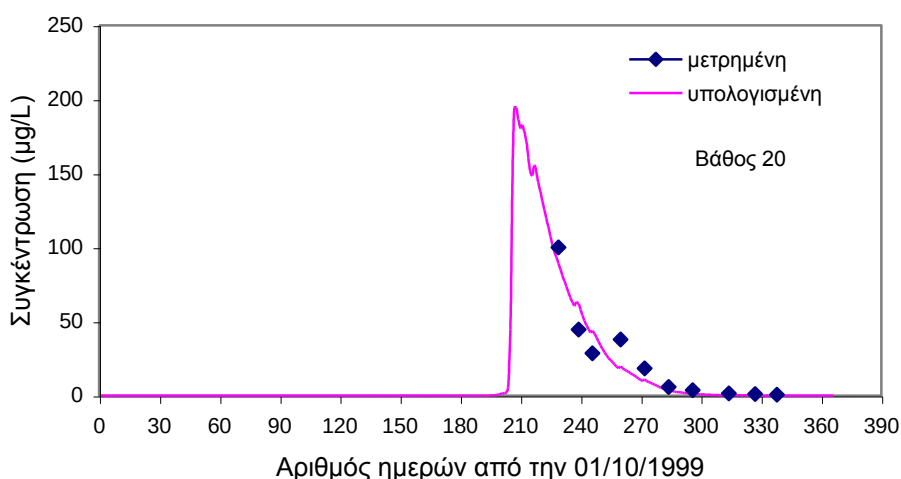
k είναι ο εκθέτης του παράγοντα επίδρασης της εδαφικής υγρασίας

3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

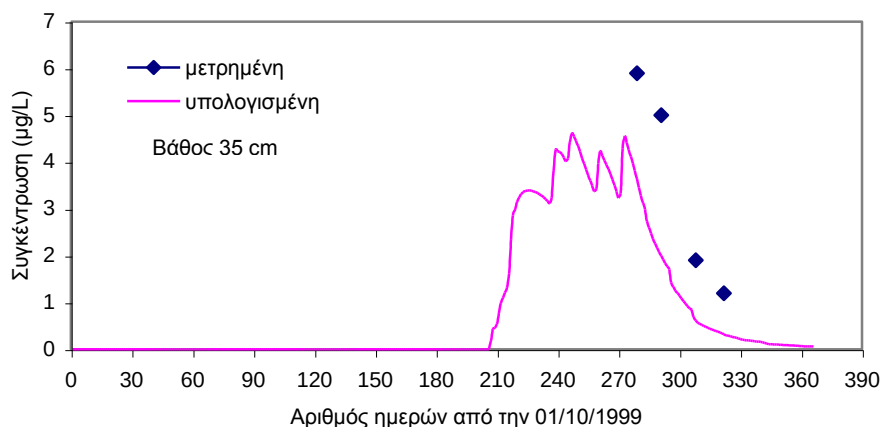
Στο Σχήμα 3.1 δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης της ατραζίνης με το χρόνο στο βάθος των 20 cm σε σύγκριση με τις μετρημένες τιμές, όταν $K_{om}=40$ L/kg και

$DT_{50}=12$ ημέρες για την περίοδο 1/10/1999 έως 30/9/2000. Η μεταβολή της υπολογισμένης συγκέντρωσης της ατραζίνης στο βάθος των 35 cm, για την ίδια περίοδο δίνεται στο Σχήμα 3.2. Από τα Σχήματα προκύπτει ότι η ατραζίνη παραμένει σε σημαντικές συγκεντρώσεις στο επιφανειακό στρώμα για περισσότερο από 2 μήνες μετά την εφαρμογή της, εμφανίζεται βαθύτερα (στα 35 cm) προοδευτικά φτάνοντας τις μέγιστες τιμές που είναι γύρω στα 3-4 μ μετά από 15-20 ημέρες. Οι συγκεντρώσεις μηδενίζονται μετά από 4 μήνες από την εφαρμογή.

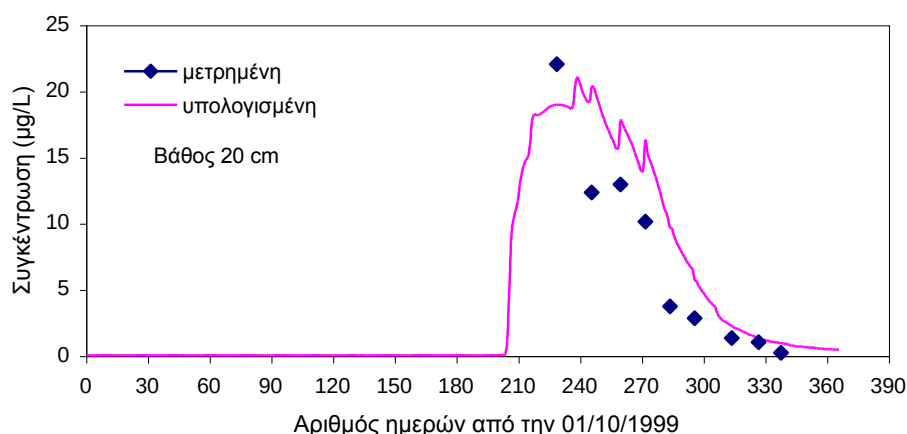
Η DEA είναι ο κυριότερος μεταβολίτης της ατραζίνης που ανιχνεύεται στα υπόγεια νερά. Για τον μετασχηματισμό της ατραζίνης θεωρήθηκε ένα σχήμα κατά το οποίο το 20 % της ατραζίνης μετασχηματίζεται σε DEA και το 33 % σε OH-ατραζίνη. Στα Σχήματα 3.3 και 3.4 δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης της DEA με το χρόνο στα βάθη των 20 και 35 cm, αντίστοιχα, σε σύγκριση με τις μετρημένες τιμές, όταν $K_{om}=40$ L/kg και $DT_{50}=25$ ημέρες για την περίοδο 1/10/1999 έως 30/9/2000. Λίγες ημέρες μετά την εφαρμογή της ατραζίνης αρχίζει να εμφανίζεται η DEA στο βάθος των 20 cm φτάνοντας τη μέγιστη συγκέντρωση των 20 μ g/L περίπου μετά ένα μήνα, ενώ βαθύτερα στα 35 cm εμφανίζεται προοδευτικά μετά από 20 ημέρες φτάνοντας στις μέγιστες συγκεντρώσεις των 4-5 μ g/L μετά από ενάμιση μήνα. Στο τέλος της βλαστικής περιόδου η στο επιφανειακό στρώμα σχεδόν μηδενίζεται, ενώ βαθύτερα παραμένει σε συγκεντρώσεις 1 μ g/L.



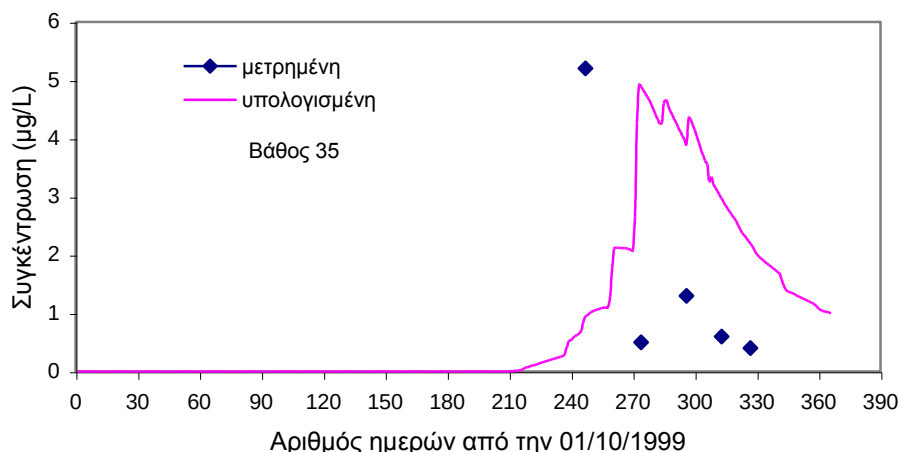
Σχήμα 3.1 Διακύμανση της υπολογισμένης συγκέντρωσης της ατραζίνης στο βάθος των 20 cm σε σύγκριση με τις μετρημένες συγκεντρώσεις για την περίοδο 1999-2000.



Σχήμα 3.2. Διακύμανση της υπολογισμένης συγκέντρωσης της ατραζίνης στο βάθος των 35 cm σε σύγκριση με τις μετρημένες συγκεντρώσεις για την περίοδο 1999-2000.



Σχήμα 3.3. Διακύμανση της υπολογισμένης συγκέντρωσης της DEA στο βάθος των 20 cm σε σύγκριση με τις μετρημένες συγκεντρώσεις για την περίοδο 1999-2000.



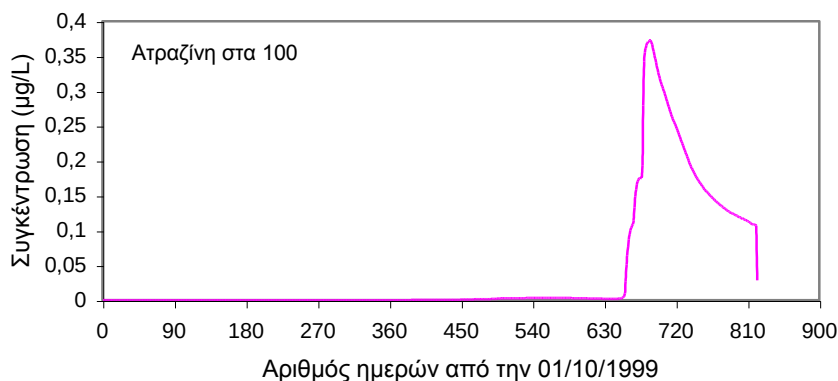
Σχήμα 3.4. Διακύμανση της υπολογισμένης συγκέντρωσης της DEA στο βάθος των 35 cm σε σύγκριση με τις μετρημένες συγκεντρώσεις για την περίοδο 1999-2000.

3.1 Αποτελέσματα για την ατραζίνη και την DEA στα υπόγεια νερά.

Επειδή η ημιπερίοδος ζωής των ουσιών της ατραζίνης και της DEA είναι σχετικά μικρή και η υπόγεια στάθμη βρίσκεται αρκετά βαθειά (6-7 m) κατά την διάρκεια ενός έτους δεν προβλέπεται σύμφωνα με το μοντέλο οι ουσίες αυτές να έχουν φτάσει στα υπόγεια νερά της περιοχής μελέτης παρά το γεγονός ότι καμία από τις δύο ουσίες δεν προσροφάται ισχυρά από το έδαφος. Στα υπόγεια νερά της περιοχής έχει καταγραφεί συνεχής παρουσία των φυτοπροστατευτικών αυτών ουσιών με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση να φτάνει στα 0.9 ppb για την ατραζίνη και να ακολουθεί στα 0.3 ppb για την DEA, οι οποίες συγκεντρώσεις είναι συνεχώς πάνω από το ανώτατο αποδεκτό όριο συγκέντρωσης μιας φυτοπροστατευτικής ουσίας στα πόσιμα νερά της Ευρωπαϊκής Ένωσης (0.1 ppb). Η συνεχής αυτή παρουσία των ουσιών, οφείλεται στο γεγονός ότι η ατραζίνη σύμφωνα με τους παραγωγούς της περιοχής εφαρμόζεται για πάνω από 20 έτη με αποτέλεσμα να υπάρχει ένας συνεχής εμπλουτισμός των υπογείων

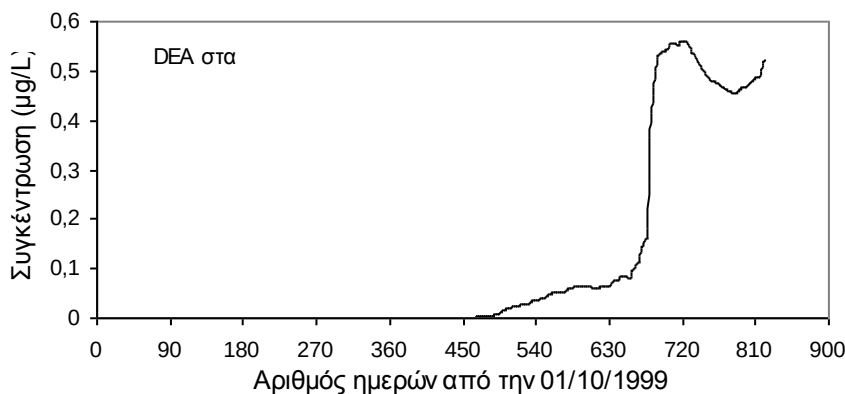
υδάτων καθώς στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους η μικροβιακή αποικοδόμηση είναι πολύ μικρή.

Το μοντέλο PEARL δεν έχει τη δυνατότητα περιγραφής της μεταφοράς μάζας των ουσιών μέσα από τους μακροπόρους του εδάφους (επιλεκτική ροή) και δεν μπορεί να υπολογίσει τη γρήγορη έκπλυση των ουσιών κάτω από το βάθος του ενός μέτρου. Στα Σχήματα 3.5 και 3.6 παρουσιάζεται η πρόβλεψη του μοντέλου για την συγκέντρωση της ατραζίνης και της DEA στο βάθος του ενός μέτρου με το μοντελο για τις συνθήκες που προαναφέρθηκαν ως προς το πορώδες.



Σχήμα 3.5. Υπολογισμένη συγκέντρωση ατραζίνης στο βάθος των 100cm.

Από το Σχήμα 3.5 προκύπτει ότι η ατραζίνη που εφαρμόστηκε στο έδαφος την 7/04/2000 φτάνει στο βάθος του ενός μέτρου μετά από ένα έτος, η δε μέγιστη συγκέντρωσή της δεν ξεπερνάει τα 0.4 ppb. Λίγο διαφορετική είναι η κατάσταση για την DEA που σύμφωνα με το μοντέλο θα φτάσει πολύ πιο γρήγορα από ότι η ατραζίνη στο βάθος του ενός μέτρου, η δε μέγιστη συγκέντρωσή της θα φτάσει τα 0,6 ppb γεγονός που σημαίνει πολύ μεγαλύτερο ποσοστό έκπλυσης για την DEA από ότι για την ατραζίνη.



Σχήμα 3.6. Υπολογισμένη συγκέντρωση DEA στο βάθος των 100cm

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η προσομοίωση της μεταφοράς μάζας της ατραζίνης και του μεταβολίτη της DEA με το μοντέλο PEARL ήταν ικανοποιητική για τα πρώτα 20 cm του υπεδάφους, τόσο ως προς τις συγκεντρώσεις των φυτοπροστατευτικών ουσιών όσο και ως προς τους χρόνους εμφάνισης των μέγιστων τιμών. Η προσομοίωση δεν ήταν τόσο επιτυχής

στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους. Το γεγονός της ταχείας μεταφοράς των ουσιών προς τα κατώτερα στρώματα του εδάφους, αποτελεί σαφή ένδειξη ότι υπάρχουν στο έδαφος μακροπόροι που διευκολύνουν την προς τα κάτω μετακίνηση του νερού με τις διαλυμένες σε αυτό ουσίες, ιδιαίτερα μετά από έντονα επεισόδια βροχόπτωσης. Το μοντέλο PEARL δεν περιγράφει όμως την επιλεκτική ροή μέσα από μακροπόρους (preferential flow). Παρόλα αυτά η παραδοχή ροής μόνο από το μικροπορώδες έδειξε ότι μικροσυγκεντρώσεις των ουσιών περνούν το ένα μέτρο μετά από χρόνο μεγαλύτερο του ενός έτους.

Οι παραπάνω εφαρμογές έδειξαν ότι τα μαθηματικά μοντέλα, όπως το PEARL μπορούν να περιγράψουν τη συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο έδαφος από την εφαρμογή τους για την φυτοπροστασία των καλλιεργούμενων φυτών. Η επιτυχής χρήση τους θα πρέπει να συνοδεύεται με καλή εκτίμηση των υδρολογικών μεταβλητών του συστήματος με αξιόπιστα δεδομένα των υδραυλικών παραμέτρων του εδάφους, της ανάπτυξης των φυτών, της εξατμισοδιαπνοής και της άρδευσης. Η δημιουργία αξιόπιστων δεδομένων για τη μεταφορά μάζας των φυτοπροστατευτικών ουσιών είναι εξίσου σημαντική. Χωροχρονική καταγραφή συγκεντρώσεων των ουσιών στο έδαφος είναι απαραίτητη για την ρύθμιση και επιβεβαίωση των μοντέλων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Albanis, T.A., Hela, D.G., Sakellarides, J.M., Konstantinou, I.K., 1998. *Pesticide residues in surface water, groundwaters and rainfall of Imathia (Greece)*. Proc. of Environmental Protection and Restoration, Sani Chalkidiki, pp. 119-126.
- Αντωνόπουλος Β., 2003. *Ποιότητα και Ρύπανση των Υπόγειων Νερών*, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 350 σελ..
- Αντωνόπουλος Β., 1999. *Υδρολογία της Ακόρεστης Ζώνης του Εδάφους*, Έκδοση της Υπηρεσίας Δημοσιευμάτων του ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 250 σελ..
- Αντωνόπουλος Β.Ζ., 2005. *Εκτίμηση της Επικινδυνότητας Ρύπανσης των Υπόγειων Νερών από Φυτοφάρμακα στην Πεδιάδα της Θεσσαλονίκης*, Πρακτικά 6^{ου} Πανελλήνιου συνεδρίου ΕΕΔΥΠ, Ξάνθη, σελ. 68-76.
- Boesten, J.J.T.I. 2004. *Influence of dispersion length on leaching calculated with PEARL, PELMO and PRZM for FOCUS groundwater scenarios*. Pest Management Science 60 :971-980.
- Boesten, J.J.T.I., and A.M.A. van der Linden, 2001. *Effect of long-term sorption kinetics on leaching as calculated with the PEARL model for FOCUS scenarios*. BCPC Symposium Pesticide Behaviour in Soils and Water, Brighton, 13 - 15 November 2001. Symposium Proceedings no. 78, p. 27-32.
- Boesten, J.J.T.I., van der Pas, L.J.T., 2000. *Movement of water bromide ion and the pesticides ethoprophos and bentazone in a sandy soil: description of the Vredepeel dataset*. Agricultural Water Management, 44, 21-42.
- FOCUS, 2000. *FOCUS groundwater scenarios in the EU plant protection product review process*. Report of the FOCUS Groundwater Scenarios Workgroup no. Sanco/321/2000
- Leistra, M., van der Linden, A.M.A., Boesten, J.J.T.I., Tiktak, A., van den Berg, F., 2001. *PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems, Description of processes*, Alterra report 013, Alterra, Wageningen, the Netherlands.
- Papastergiou A. and E. Papadopoulou-Mourkidou, 2001. *Occurrence and Spatial and Temporal Distribution of Pesticide Residues in Groundwater of Major Corn-Growing Areas of Greece (1996-1997)*. Environmental Science Technology, 35, 63-69
- Spalding R.E., Junk, G.A, and Richards, J.J., 1980. *Pesticides in the groundwater beneath irrigated farmland in Nebraska*. Pesticide Monitoring Journal, 14: 70-73.
- Tiktak, A., A.M.A. van der Linden, and I. Leine. 1996. *Application of GIS to the modeling of pesticide leaching on a regional scale in the Netherlands*. p. 259-282. In D.L. Corwin and K. Loague (ed.) Applications of GIS to the modeling of non-point source pollutants in the vadose zone. SSSA Spec. Publ. 48. SSSA, Madison, WI.

- Tiktak, A., Van der Linden, A.M.A. and Boesten, J.J.T.I., 2003. *The GeoPEARL model: model description, applications and manual*. RIVM, Bilthoven. RIVM report no. 716601007/2003.
- Φραγκούλης Γ., 2003. *Εκτίμηση της έκπλυσης και ρύπανσης των υπόγειων νερών από φυτοπροστατευτικές ουσίες, με το μοντέλο PEARL, σε αγροτεμάχιο του ν. Εβρου*. Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Γεωπονίας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
- Vanclooster, M., Boesten, J.J.T.I., Trevisan, M., Brown, C.D., Capri, E., Eklo, O.M., Gottesburen, B., Gouy, V., van der Linden, A.M.A., 2000. *A European test of pesticide-leaching models: methodology and major recommendations*. Agricultural Water Management, 44, 1-19.
- van Dam, J.C., Huygen, J., Wesseling, J.G., Feddes, R.A., Kabat, P., van Walsum, P.E.V., Groenendijk, P., van Diepen, C.A., 1997. *SWAP Version 2.0, Theory. Simulation of Water Flow, Solute Transport and Plant Growth in the SoileWatereAtmosphereePlant Environment*, Report 71, Department of Water Resources, Wageningen Agricultural University. Technical Document 45. DLO Winand Staring Centre, Wageningen.
- Van Genuchten M.Th., 1980. *A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils*. Soil Science Society of America Journal, 44: 892–898.
- Vereecken H., Maes J., Feyen J. & Darius P., 1989. *Estimating of soil moisture retention characteristic from texture, bulk density, and carbon content*. Soil Science 148: 389–403.
- Vryzas, Z. E. Papadopoulou-Mourkidou, G. Soulios & K. Prodromou, 2007. *Kinetics and adsorption of metolachlor and atrazine and the conversion products (deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine) in the soil profile of a river basin*. European Journal of Soil Science, 58: 1186–1199.

ΡΥΠΑΝΣΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΗΝ ΑΠΟΣΤΡΑΓΓΙΣΤΙΚΗ-ΑΡΔΕΥΤΙΚΗ ΤΑΦΡΟ “ΑΣΜΑΚΙΟΥ”, ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ, ΕΛΛΑΔΑ

Α. Αυγουστής¹, Σ. Παπαδόπουλος³, Δ. Κατέρης¹, Δ. Βαφειδής²,

Ι. Γράβαλος, Α. Γεωργιάδης¹, Ν. Νεοφύτου²,

¹Τμήμα Μηχανικής Βιοσυστημάτων, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, ΤΕΙ Λάρισας,
41100 Λάρισα

avgousti@teilar.gr

²Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδατίνου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών
Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 38446, Βόλος

³ΠΕΓΕΑΛ Κεντρικής Ελλάδος Νομού Λάρισας, Ιωαννίνων και Αυλώνος 41334,
Λάρισα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων στο ίζημα της κεντρικής αποστραγγιστικής-αρδευτικής τάφρου και σε παρακαμπτήριες τάφρους του Ασμακίου (αποστραγγιστικές-αρδευτικές τάφροι 8Τ, 9Τ, 1Τ). Στην περιοχή αυτή υπάρχει έντονη βιομηχανική, γεωργική και κτηνοτροφική δραστηριότητα. Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων διαπιστώθηκε ότι τα επίπεδα των βαρέων μετάλλων στο ίζημα στις εν λόγω περιοχές μελέτης είναι αρκετά χαμηλότερα από αυτά που έχουν οριστεί από την Ευρωπαϊκή νομοθεσία (Οδηγία 86/278/ΕΟΚ η οποία επικυρώθηκε με την Υ.Π. 80568/4225/7-8-91).

Λέξεις κλειδιά: Υγρότοπος, ρύπανση, βαρέα μέταλλα, ίζημα

SEDIMENT POLLUTION WITH HEAVY METALS IN DRAINAGE, IRRIGATION DITCH “ASMAKIOU”, THESSALY, GREECE

A. Avgoustis¹, S. Papadopoulos³, D. Kateris¹, D. Vafidis²,

I. Gravalos¹, A. Georgiadis¹, N. Neophytou²,

Department of Biosystems Engineering, School of Agricultural Technology,
TEI of Larissa, Greece

avgousti@teilar.gr

²Department of Ichthyology & Aquatic Environment, School of Agricultural Sciences,
University of Thessaly, 38446, Volos

³PEGEAL Central Greece Prefecture of Larisa, Ioanninon and Avlonos 41334, Larissa,

ABSTRACT

This paper presents the results of chemical analysis for the determination of heavy metals in sediment in the Asmakiou central drainage ditch, irrigation ditches and bypass (drainage, irrigation ditches 8T, 9t, 1T). In this region there is strong industrial, agricultural and livestock activity. The results of chemical analysis indicate that the levels of heavy metals in these sites are well below those set by European legislation. (Directive 86/278/EEC which was confirmed by HP 80568/4225/ 07/08/91).

Key words: wetland, pollution, heavy metals, sediment

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη δεκαετία του 1970 νέα προβλήματα εμφανίζονται από τη βαθμιαία αύξηση των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα και στο νερό των ποταμών και λιμνών. Η βιοσυσσώρευση στα ψάρια είχε σαν αποτέλεσμα την ανάγκη επέμβασης στις πηγές τους, ιδιαίτερα των πιο επιβλαβών μετάλλων, όπως ο υδράργυρος και ο μόλυβδος. Την ίδια περίοδο η ρύπανση του περιβάλλοντος εισέρχεται σε μια νέα φάση από την παραγωγή και χρήση πολλών συνθετικών ουσιών. Το αποτέλεσμα είναι να υπάρχουν αυτές παντού σήμερα στα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Οι επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων και των οικοσυστημάτων άρχισαν να μελετούνται εντατικά και η έρευνα για τον έλεγχο, μείωση ή περιορισμό τους αποτελούν την κύρια προσπάθεια των επόμενων ετών. (Αντωνόπουλος Β., 2003).

Η ρύπανση των υδάτων μπορεί να αξιολογηθεί με την μέτρηση των βαρέων μετάλλων στο ίζημα και τους υδρόβιους οργανισμούς. Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης είναι τα βιομηχανικά απόβλητα, τα αστικά λύματα, οι γεωργικές δραστηριότητες, ενώ δεν αποκλείονται και οι φυσικές πηγές όπως η διάβρωση πετρωμάτων. Η μέτρηση των βαρέων μετάλλων σε διάφορους υγροτόπους μας δίνει πληροφορίες για την κατάστασή τους, δηλαδή οι τιμές των βαρέων μετάλλων που μετρούνται αντικατοπτρίζουν τον βαθμό ρύπανσης της περιοχής (Hutcinson et al., 1975; Mayes et al., 1977; Harding and Whitton, 1978; Newman and McIntosh, 1982).

Τα φύκη αλλά και άλλοι υδρόβιοι οργανισμοί είναι καλοί δείκτες για τον έλεγχο της ποιότητας των υδάτων σε ότι αφορά ρύπανση από βαρέα μέταλλα ή άλλους ρύπους. Η επιλεκτική πρόσληψη ορισμένων ιόντων συνδυαζόμενη με την μόνιμη θέση τους σε ένα τόπο όπου υφίσταται αναγκαστικά την επίδραση των ρύπων τα καθιστά άριστο εργαλείο για περιβαλλοντικές μελέτες (Ray and White, 1976; Kenaga and Moolenaar, 1979; Rowe et al, 1982; Adema and de Zwart, 1984; Hejny et al., 1986; Sawidis et al., 1991; Sawidis et al., 2001; Stratis et al. 1996).

Μερικά από τα βαρέα μέταλλα όχι μόνο δεν είναι απαραίτητα για τη ζωή αλλά αντίθετα δρουν βλαβερά και επικίνδυνα στον άνθρωπο, στα ζώα και στα φυτά (Sawidis, 1997). Το κυριότερο από αυτά τα μέταλλα είναι ο μόλυβδος. Τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος και οι ενώσεις τους, σε αντίθεση με τις οργανικές τοξικές ουσίες, δεν αποικοδομούνται αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα. Εισέρχονται απλώς σε κάποιο μικρό ή μεγάλο βιογεωχημικό κύκλο. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες πολλές φορές διαταράσσουν την ισορροπία τέτοιων κύκλων και προκαλούν υπέρμετρες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε ζώντες οργανισμούς. Στις περιπτώσεις αυτές έχουμε εμφάνιση διάφορων διαταραχών στις βιολογικές δράσεις, που μπορούν να οδηγήσουν ακόμα και στο θάνατο των οργανισμών.

Η ισορροπία ανάμεσα στις διάφορες μορφές, με τις οποίες εμφανίζονται τα βαρέα μέταλλα στη βιόσφαιρα, είναι δυναμική και όχι στατική. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων σε διάφορα μέρη της βιόσφαιρας (ύδατα, ιζήματα, φυτά, ζώα κ.λπ.) επιβεβαίωσε την άποψη αυτή σε αρκετές περιπτώσεις. Η συγκέντρωση των μετάλλων στα διάφορα δείγματα αναφέρεται κατά κανόνα στην ολική συγκέντρωση του κάθε μετάλλου, ανεξάρτητα με τη μορφή στην οποία βρίσκονται αυτά (Sawidis and Reiss, 1995).

Σημαντικές καταστροφές από βαρέα μέταλλα σε διάφορα οικοσυστήματα, ενίσχυσαν την εντύπωση, ότι πρόκειται για μια από τις πιο επικίνδυνες μορφές ρύπανσης του περιβάλλοντος. Σε αντίθεση με τις περισσότερες οργανικές βλαβερές ενώσεις, τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους δεν αποικοδομούνται με φυσικές διεργασίες στα υδάτινα οικοσυστήματα, αλλά με διάφορους μηχανισμούς

συσσωρεύονται στους οργανισμούς όπου και παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τοξικά μέταλλα όπως ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, το κάδμιο και πολλά άλλα, καταλήγουν διαμέσου της βιολογικής τροφικής αλυσίδας, στα ανώτερα της μέλη και τέλος στον άνθρωπο, όπου και προκαλούν χρόνιες και οξείες βλάβες (Welsh and Denny, 1980).

Σκοπός της εργασίας είναι να διαπιστωθεί το μέγεθος της επιβάρυνσης το ίζημα της τάφρου με βαρέα μέταλλα, ώστε να γίνουν προτάσεις κατά πόσο είναι δυνατό σε περίπτωση εξυγίανσης της, η χρησιμοποίηση της ιλύος της τάφρου για γεωργικούς σκοπούς.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

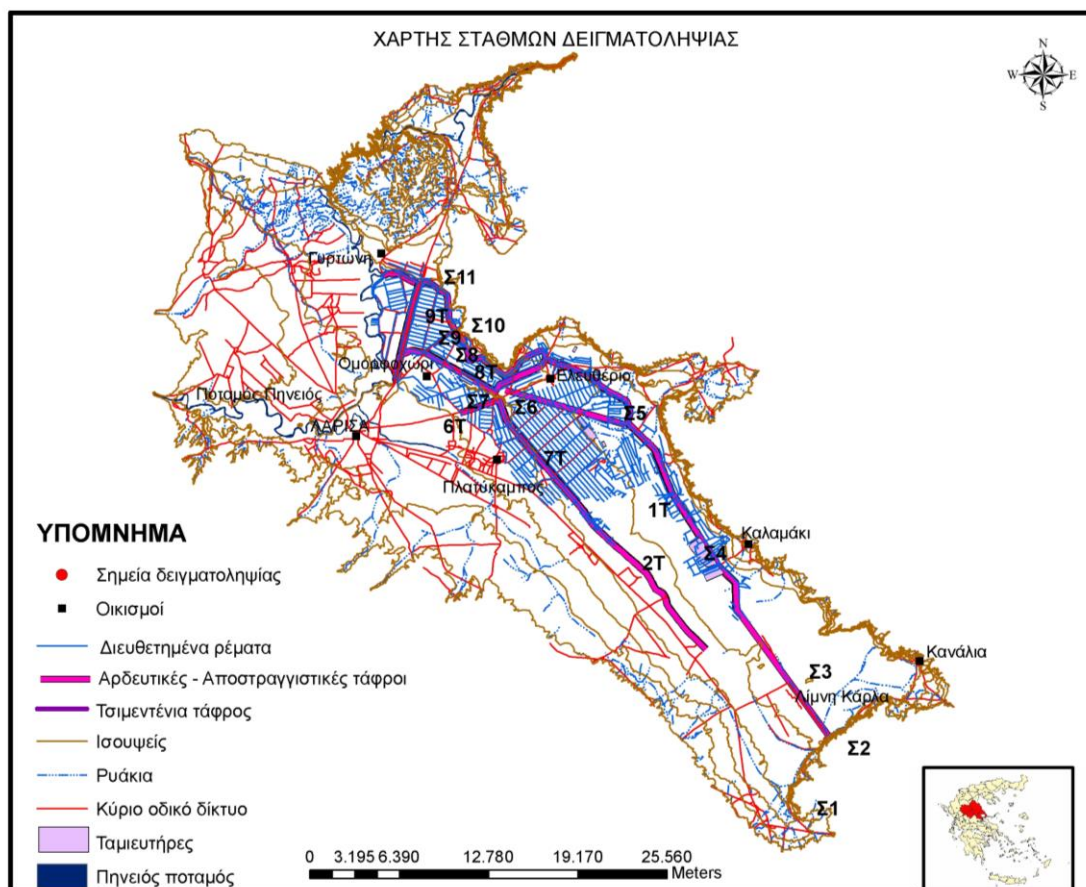
2.1 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η ευρύτερη περιοχή έρευνας εκτείνεται από την Βορειανατολική πλευρά της Λάρισας και φθάνει έως και την περιοχή της υπό ανασύσταση λίμνη της Κάρλας. Πρόκειται για μια κατά βάση πεδινή έκταση, στην οποία καλλιεργούνται μονοετείς ως επί το πλείστον καλλιέργειες, με το βαμβάκι να κατέχει την πρώτη θέση με περίπου 70%, τον αραβόσιτο τη δεύτερη θέση με περίπου 20% και 10% διάφορες άλλες εποχιακές και δενδρώδεις καλλιέργειες (Τ.Ο.Ε.Β. Πηνειού).

Για την άρδευση των καλλιεργειών της περιοχής υπάρχουν πολλές αποστραγγιστικές τάφροι και δύο τσιμεντένιες αρδευτικές διώρυγες. Η κεντρική τάφρος του Ασμακίου (8Τ), έχει μήκος περί τα 15,5 Km και η λειτουργία της ξεκίνησε το 1967. Έως και το 2005 εξυπηρετούσε την άρδευση 140.000 περίπου στρεμμάτων (Εικόνα 1).

Ενώ, λοιπόν, το «Ασμάκι» σχεδιάστηκε ως αποστραγγιστική τάφρος, στην πραγματικότητα, λειτουργεί ως μια τεράστια λίμνη για σκοπούς αρδευτικούς, η οποία μαζί με τους ταμιευτήρες της περιοχής, φιλοξενεί, μεγάλο πλήθος και ποικιλία ειδών ορνιθοπανίδας, που παλαιότερα διαβιούσε στην λίμνη Κάρλα. Από τον Μάρτιο του 2009, το «Ασμάκι», χρησιμοποιείται και για την μεταφορά νερού στην ανασυσταθείσα λίμνη της Κάρλας.

Για τις ανάγκες αυτής της εργασίας επιλέχθηκαν συνολικά 11 δειγματοληπτικοί σταθμοί οι οποίοι βρίσκονται εντός του πεδίου μελέτης που ξεκινά από τη σήραγγα διαφυγής των νερών προς τον Παγασητικό κόλπο (δυτικά λίμνης Κάρλας) και φθάνουν έως και την περιοχή πλησίον του σφαγείου Γυρτώνης. Ένα σημείο δειγματοληψίας (Σ1) βρίσκεται εκτός του πεδίου έρευνας και πιο συγκεκριμένα Νοτιοδυτικά της λίμνης Κάρλας, πλησίον του εργοστάσιου τσιμέντων «Ηρακλής». Οι σταθμοί δειγματοληψίας επιλέχθηκαν με βάση την τάξη του «αποστραγγιστικού – αρδευτικού δικτύου», την ύπαρξη σημειακών ή μη πηγών ρύπανσης και την ευκολία πρόσβασης. Η τελευταία αυτή παράμετρος ήταν εκείνη που δυσκόλεψε περισσότερο τις επιλογές των Σταθμών και την λήψη των δειγμάτων δεδομένου ότι εκτός των άλλων το πεδίο μελέτης βρίσκεται σε μια κατά βάση αγροτική περιοχή, με σημεία τα οποία δεν ήσαν εύκολα προσβάσιμα (Εικόνα 1, Πίνακας 1).



Εικόνα 1. Περιοχή έρευνας.

Πίνακας 1. Οι σταθμοί δειγματοληψιών.

A/A	Σταθμοί	Θέση Σταθμού	Γεωγραφικό Πλάτος	Γεωγραφικό μήκος
1.	Σ1	Πλησίον εργοστασίου τσιμεντών Ηρακλής	39° 24'.085	22° 46'.951
2.	Σ2	Σήραγγα Κάρλας (1Τ)	39° 27'.044	22° 48'.608
3.	Σ3	Γέφυρα Στεφανοβικείου (1Τ)	39° 28'.825	22° 46'.816
4.	Σ4	Καλαμάκι (1Τ)	39° 33'.418	22° 43'.390
5.	Σ5	Πλασιά (Συμβολή 1Τ και 8Τ)	39° 38'.539	22° 39'.036
6.	Σ6	Γέφυρα Ελευθερίου (8Τ)	39° 39'.756	22° 32'.342
7.	Σ7	Πλησίον εργοστασίου ΟΙΝΟΠΝΕΥΜΑΤΟΣ «ΧΑΤΖΗΔΗΜΑΣ» (παρακαμπτήριος 8Τ)	39° 39'.627	22° 29'.709
8.	Σ8	Πλησίον «ΠΕΛΑΣΓΙΣ Α.Ε.Β.Ε – πλυντήριο, βαφείο Υφασμάτων (παρακαμπτήριος 9Τ)	39° 41'.103	22° 29'.424
9.	Σ9	Περιοχή βιομηχανίας “INTERCOM FOODS” (παρακαμπτήριος 9Τ)	39° 41'.814	22° 29'.905
10.	Σ10	Γεντίκι 9Τ	39° 42'.289	22° 29'.987
11.	Σ11	Πλησίον σφαγείου Γυρτώνης (9Τ)	39° 44'.288	22° 28'.226

2.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων συλλέχτηκε ποσότητα 100 - 200 g επιφανειακού ιζήματος (μέχρι βάθους 5 cm) και επί τόπου αφαιρέθηκαν οι μεγάλες

πέτρες και τα ξένα σώματα. Ακολούθησε αεροζήρανση των δειγμάτων στο εργαστήριο με περιοδική ανακίνηση μέχρι σταθερού βάρους (48 περίπου ώρες) και τελικό ποσοστό υγρασίας 0 - 7%. Μετά την αεροζήρανση ακολούθησε ξήρανση σε κλίβανο στους 40 °C μέχρι σταθερού βάρους (Bates T., 1993). Στα ξηρά δείγματα ακολούθησε λειοτρίβηση και κοσκίνιση με κόσκινο βρογχίδας 2 mm². Προδιαγραφές προετοιμασίας δειγμάτων ιζήματος ορίζονται στο ASTM C 999 (1983). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δοχεία πολυαιθυλενίου και φυλάσσονταν σε ξηραντήρα σε σκιερό μέρος.

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια του Π.Ε.Γ.Ε.Α.Λ. (Περιφερειακό Εργαστήριο Γεωργικών Εφαρμογών και Αναλύσεως Λιπασμάτων). Το εργαστήριο εφαρμόζει σύστημα ποιότητας κατά ISO 17025: Για τον προσδιορισμό των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος η οποία βασίζεται στη κατεργασία του δείγματος με 4M HNO₃ (Sporito et al., 1982). Χρησιμοποιήθηκαν 2 g δείγματος ιλύος που τοποθετήθηκαν σε σωλήνες φυγοκέντρωσης των 50 ml με πώμα (τύπου falcon) και προστέθηκαν 12,5 ml HNO₃ 4M. Οι φιάλες πωματίστηκαν και ανακινήθηκαν ελαφρά. Στη συνέχεια οι σωλήνες τοποθετήθηκαν σε φούρνο για 16 ώρες σε θερμοκρασία 80°C. Τα ολικά μέταλλα Cd, Cr, Pb, Ni και Cu, προσδιορίστηκαν στην ατομική απορρόφηση (VARIAN 220 FS).

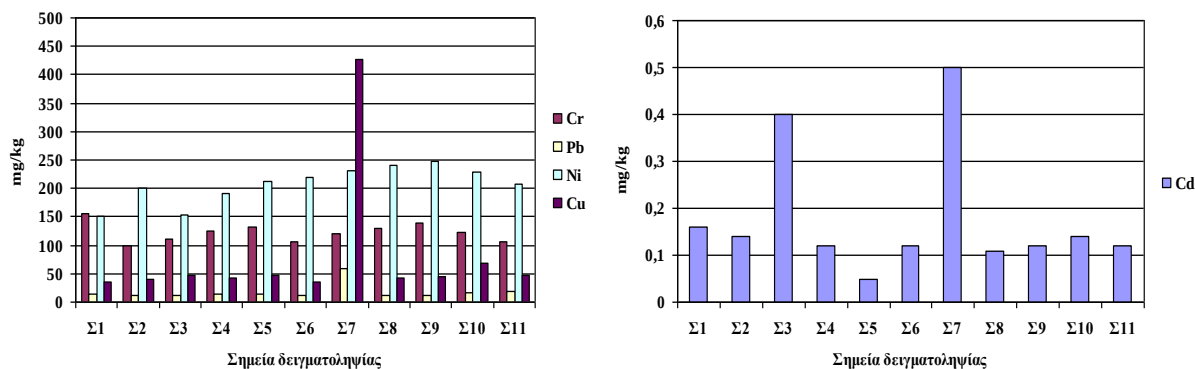
Οι δειγματοληψίες για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων πραγματοποιούνταν δύο φορές κατά την διάρκεια δύο ετών (29/072008 – 29/072009). Από κάθε δειγματοληπτικό σταθμό λήφθηκαν συνολικά τρία υποδείγματα κατ' έτος τα οποία αναμείχθηκαν. Κατά την διάρκεια των δειγματοληψιών υπήρχε ελάχιστη έως ανύπαρκτη ροή νερού, ενώ σε πάρα πολλές περιπτώσεις υπήρχαν έντονα στοιχεία θερμικής διαστρωμάτωσης, αφού ως γνωστό το «Ασμάκι», (λόγω του ότι λειτουργεί ως αποθηκευτικός χώρος νερού για την άρδευση των παρακείμενων περιοχών), έχει την ιδιαιτερότητα να αποτελεί ταυτόχρονα ποτάμιο και λιμναίο οικοσύστημα.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Μετά τις χημικές αναλύσεις προέκυψαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στους Πίνακες 2 και 3.

Πίνακας 2. Ολικές συγκεντρώσεις πέντε βασικών βαρέων μετάλλων σε ιλύ (mg/kg) (έτος 2008).

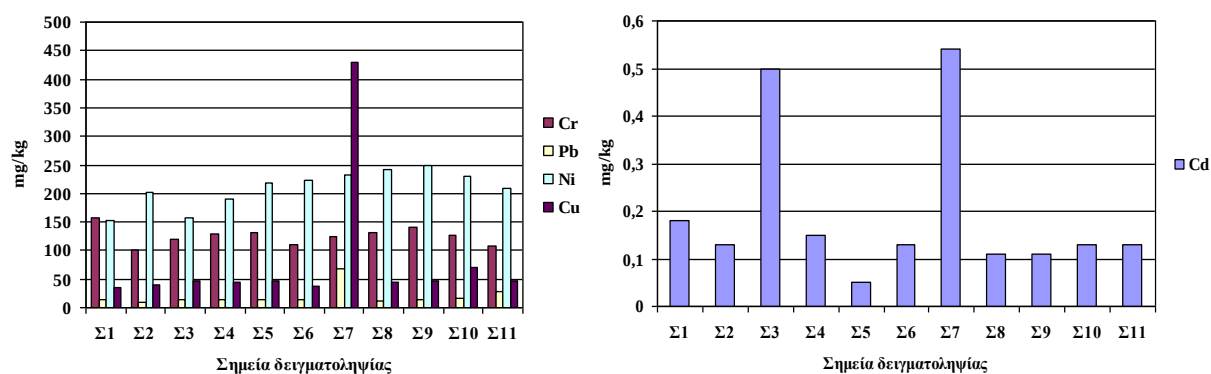
Σταθμοί	Cd	Cr	Pb	Ni	Cu
Σ1	0,16	155	14	150	35,0
Σ2	0,14	98	11	200	40,0
Σ3	0,4	111	12	153	46,0
Σ4	0,12	126	14	190	43,0
Σ5	0,05	131	14	213	47,0
Σ6	0,12	106	11	220	36,0
Σ7	0,50	120	58	230	426,0
Σ8	0,11	130	11	241	42,0
Σ9	0,12	140	12	247	45,0
Σ10	0,14	122	16	228	69,0
Σ11	0,12	106	18	207	47,0



Γράφημα 1. Μετρηθείσες τιμές πέντε βασικών βαρέων μετάλλων σε ιλύ (mg/kg) (έτος 2008).

Πίνακας 3. Μετρηθείσες τιμές πέντε βασικών βαρέων μετάλλων σε ιλύ (mg/kg) (έτος 2009).

Σταθμοί	Cd	Cr	Pb	Ni	Cu
Σ1	0,18	158	14	152	36,0
Σ2	0,13	100	10	201	40,0
Σ3	0,5	120	13	158	46,0
Σ4	0,15	129	15	191	45,0
Σ5	0,05	131	14	219	48,0
Σ6	0,13	110	13	223	37,0
Σ7	0,54	124	69	232	430,0
Σ8	0,11	131	12	242	44,0
Σ9	0,11	141	14	249	47,0
Σ10	0,13	126	17	230	71,0
Σ11	0,13	108	29	208	48,0



Γράφημα 2. Μετρηθείσες τιμές πέντε βασικών βαρέων μετάλλων σε ιλύ (mg/kg) (έτος 2008).

Πίνακας 4. Η Οργανική ουσία στους 11 δειγματοληπτικούς σταθμούς.

Σταθμοί	Οργανική ουσία
Σ1	0,8
Σ2	0,5
Σ3	7,3
Σ4	1,1
Σ5	1,1
Σ6	4,4
Σ7	6,4
Σ8	1,1
Σ9	4,9
Σ10	8,0
Σ11	3,0

Πίνακας 5. Οριακές τιμές βαρέων μετάλλων σε ιλύ και έδαφος (Οδηγία 86/278/ΕΟΚ)

A/A	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΟΡΙΑΚΗ ΤΙΜΗ ΙΛΥ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΣΤΗ ΓΕΩΡΓΙΑ	ΟΡΙΑΚΗ ΤΙΜΗ ΓΙΑ ΕΔΑΦΟΣ Ν.2950/01
1.	Χαλκός (Cu)	1000-1750	50-100
2.	Κάδμιο (Cd)	20-40	-
3.	Μόλυβδος (Pb)	750-1200	50-300
4.	Νικέλιο (Ni)	300-400	30-75
5.	Υδράργυρος (Hg)	16-25	-
6.	Αρσενικό (As)		-
7.	Ψευδάργυρος (Zn)	2500-4000	160-300

Παρατήρηση: Με την ΚΥΑ 80568/4225/91 ενσωματώθηκε στην Ελληνική νομοθεσία η Οδηγία 86/278/ΕΟΚ, χωρίς τροποποιήσεις. Έχει γίνει μόνο προσθήκη ορίων για το χρώμιο: 500 mg/kg ξηράς ουσίας για το Cr(III) και 10 mg/kg ξηρού για το Cr(VI).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων της ιλύος ήταν σημαντικά χαμηλότερες από τις οριακές τιμές για χρησιμοποίηση της ιλύος στη γεωργία που καθορίζει η οδηγία 86/278/ΕΟΚ η οποία επικυρώθηκε με την Υ.Π. 80568/4225/7-8-91. Αυτό σε πολύ μεγάλο βαθμό ήταν αναμενόμενο δεδομένου ότι στην περιοχή δεν υπάρχουν μεγάλες μονάδες των οποίων τα απόβλητα να περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Αρκετά αυξημένη σε σχέση με τους άλλους σταθμούς, παρουσιάστηκε η τιμή του Cu στον σταθμό 7. Ο σταθμός αυτός βρίσκεται σε περιοχή όπου λειτουργούσε εργοστάσιο παραγωγής οινοπνεύματος κάτι που πιθανόν σχετίζεται με το πρόσθετο $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ένυδρος θειικός χαλκός) που χρησιμοποιούσε το εργοστάσιο αυτό για την παραγωγή οινοπνεύματος. Στο σταθμό αυτό παρατηρήθηκε αυξημένη οργανική ουσία που δημιουργεί που συγκρατεί ισχυρά τον Cu (Πίνακας 4). Η οργανική ουσία είναι από τους κύριους παράγοντες ισχυρής συγκράτησης των στοιχείων στο έδαφος, επειδή σχηματίζει σταθερές διαλυτές και αδιάλυτες ενώσεις (χηλικές ενώσεις) (Adriano, 1986).

Σημειώνεται πως η απευθείας εφαρμογή της λύσης στο έδαφος υπόκειται στους περιορισμούς της ΚΥΑ 80568/4225/91. Απαραίτητη προϋπόθεση ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο έδαφος.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adema, D. M. M. and de Zwart, D., 1984. *Onderzoek naar een geschikte combinatie toetsmethoden ter bepaling van de aquatische toxiciteit van milieugevaarlijke stoffen*. Bijlage 2. RIVM/TNO, Rapportnr CL81/100b (RIVM 668114003).
- Andriano, D. G., 1986. *Trace Elements in Terrestrial Environments*. Springer Verlag - New York, Berlin, Tokyo.
- Αντωνόπουλος, Β., 2003. *Υδραυλική περιβάλλοντος και ποιότητα επιφανειακών υδάτων*, Εκδόσεις Γιαχούδης, Θεσσαλονίκη, σελ. 505.
- Bates, T., 1993. *Soil Handling and Preparation*, pp. 19-24.
- Hejny, S., Raspopon, I. M. and Knet, J., 1986. *Studies on shallow lakes and ponds*. Academia, Praha.
- Hutchinson, T. C., Fedorenko, A., Fitchko, J., Kuja, A., Van Loon, J. and Lichwa, J., 1975. *Trace substances in Environmental Health - IX*. In D. D. Hemphill (Ed), *Movement and compartmentation of nickel and copper in an aquatic ecosystem*. Univ. Missouri, Columbia, pp. 89-105.
- Harding, J. P. C. and Whitton, B. A., 1978. *Zinc, cadmium and lead in water, sediments and submerged plants of the Derwent reservoir, northern England*. *Wat. Res.*, 12: 307-316. by a rooted aquatic macrophyte (*Elodea canadensis*). *Ecology* 58: 1176-1180.
- Kenaga, E. E. and Moolenaar, R. J., 1979. *Fish and Daphnia toxicity as surrogates for aquatic vascular plants and algae*. *Environ. Sci. Technol.* 13: 1479-1480.
- Mayes, R. A., McIntosh, A. W. and Anderson, V. L., 1977. *Uptake of cadmium and lead by a rooted aquatic macrophyte (Elodea Canadensis)*, *Ecology*, 58: 1176-1180.
- Newman, M. C. and McIntosh, A. W., 1982. *The influence of lead in component of freshwater ecosystem on molluscan tissue lead concentrations*. *Aquat. Toxicol.*, 2: pp.1-19.
- Ray, S. and White, W., 1976. *Selected aquatic plants as indicator species for heavy metal pollution*. *J. Environ. Sci. Health*, A11 (12): 717-725.
- Rowe, E. L., Ziobro, R. J., Wan, C. J. K. and Dence, C. W., 1982. *The use of an alga Chlorella pyrenoidosa and a duckweed Lemna perpusilla as test organisms for toxicity bioassays of spent bleaching liquors and their components*. *Environ. Pollut.* 27: 289-296.
- Sawidis, T., Stratis, I. and Zachariadis, G. A. 1991. *Distribution of heavy metals in sediments and aquatic plants of the river Pinios (Central Greece)*. *Sci. Total Environ.* 102: 261-266.
- Sawidis, T. and Reiss, H.-D., 1995. *Effects of heavy metals on pollen tube growth and ultrastructure*. *Protoplasma*, 185: 113 – 122.
- Sawidis, T. (1997c). *Accumulation and effects of heavy metals in Lilium pollen* *Proc. Int. Symp. on pollination. Acta Hort.* 437: 153-157.
- Sawidis, T., Brown, M. T., Zachariadis, G. and Stratis, I., 2001. *Trace metal concentrations in marine macroalgae from different biotopes in the Aegean Sea*. *Environ. Internat.* 27: 43 – 47.
- Spozito, G. L., Land J. and, Chang, A. C., 1982. *Trace metal Chemistry in acid-zone Field soils Amented with sewage studge. I. Gractionation of Ni, Cu, Zn, cd ahn Pd in solid phases*, *Soil Sci. Soc. Am. J* 46: 260-264.

- Stratis, J. A., Simeonov, V., Zachariadis, G., Sawidis, T., Mandjukov, P. and Tsakovski, S., 1996. *Chemometrical approaches to evaluate analytical data from aquatic macrophytes and marine algae*. Fresenius J. Anal. Chem 355: 65 – 70.
- Welsh, P. and Denny, P., 1980. *Waterplants and recycling of heavy metals in an English lake*, in D.D. Hemphill (Ed.), Trace substances in Environmental HealthX, Univ. Missouri, Columbia, p.p.217-223.

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΟΥ ΚΟΜΠΟΣΤ ΑΠΟ ΑΣΤΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΑ

Α. Παπαφιλιππάκη¹ και Ν. Νικολαΐδης¹.

¹Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Πολυτεχνειούπολη, 73100, Χανιά.

apapafilippaki@isc.tuc.gr, nikolaos.nikolaidis@enveng.tuc.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη των ποιοτικών χαρακτηριστικών του κομπόστ από αστικά στερεά απόβλητα σε σύγκριση με άλλα οργανικά εδαφοβελτιωτικά όπως διάφορες ζωικές κοπριές και κομποστοποιημένα φυτικά υπολείμματα. Το κομπόστ από αστικά στερεά απόβλητα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, ικανοποιητικές συγκεντρώσεις N, P και K καθώς και υψηλές συγκεντρώσεις Cu, Zn, Mn και Fe σε σύγκριση με άλλα εδαφοβελτιωτικά. Συνεπώς το κομπόστ μπορεί να θεωρηθεί ως ένα άριστο οργανικό εδαφοβελτιωτικό για γεωργική χρήση.

Λέξεις κλειδιά: κομπόστ, κοπριά, οργανική ουσία, θρεπτικά στοιχεία

COMPARISON OF MUNICIPAL SOLID WASTE COMPOST WITH VARIUS ORGANIC SOIL AMENDMENTS

A. Papafilippaki¹ and N. Nikolaidis¹

¹Department of Environmental Engineering, Technical University of Crete,
Polytechnioupolis, 73100, Chania, Greece.

apapafilippaki@isc.tuc.gr, nikolaos.nikolaidis@enveng.tuc.gr

ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the quality characteristics of municipal solid waste compost in comparison with other organic soil amendments like animal manures and composted plant residues. The municipal solid waste compost has high content of organic matter, adequate concentrations of N, P and K and high concentrations of Cu, Zn, Mn and Fe in comparison with other soil amendments. Consequently, compost can be regarded as an excellent organic soil amendment for agricultural use.

Key words: compost, manure, organic matter, nutrients

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ποιότητα του εδάφους συνδέεται στενά με την περιεκτικότητα του σε οργανική ουσία (Kammoun Rigane and Medhioub, 2011). Στις Μεσογειακές περιοχές, οι ιδιαίτερες κλιματικές συνθήκες (ξηρό και ημίξηρο κλίμα) καθώς και οι μη ορθές γεωργικές πρακτικές καλλιέργειας και η χρήση ανόργανων λιπασμάτων που έχουν στόχο μονάχα στην αύξηση της παραγωγής, προκαλούν μείωση της οργανικής ουσίας του εδάφους και υποβάθμιση των εδαφικών ιδιοτήτων, συμβάλλοντας στη διάβρωση του (Hemmat *et al.*, 2010; Achiba *et al.*, 2010; Kammoun Rigane and Medhioub, 2011). Η οργανική ουσία μπορεί να βελτιώσει τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους όπως την δομή του, το πορώδες, την συγκράτηση υγρασίας καθώς και να εμπλουτίσει το έδαφος με θρεπτικά στοιχεία. Η προσθήκη οργανικών εδαφοβελτιωτικών (ζωικής κοπριάς και διαφόρων οργανικών αποβλήτων, όπως αστικά στερεά απόβλητα και γεωργικά και δασικά υπολείμματα) έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανική ουσία (Gil *et al.*, 2008; Hemmat *et al.*, 2010; Kammoun Rigane and Medhioub, 2011).

Λόγω του υψηλού κόστους των ζωικών κοπριών και των εδαφοβελτιωτικών του εμπορίου τα τελευταία χρόνια γίνονται αρκετές ερευνητικές μελέτες για τη χρήση του κομπόστ από αστικά στερεά απόβλητα στη γεωργία. Η διαχείριση των στερεών αποβλήτων αποτελεί συμφέρουσα περιβαλλοντικά, αλλά και μακροχρόνια οικονομικά λύση λόγω του ότι τα συστατικά τους αντί να επιβαρύνουν το περιβάλλον επανέρχονται στους παραγωγικούς κύκλους με όφελος την μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και την εξοικονόμηση φυσικών πόρων. Μια σημαντική τεχνική επεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των στερεών αποβλήτων είναι η κομποστοποίηση. Προϊόν της κομποστοποίησης είναι το κομπόστ το οποίο είναι υλικό πλούσιο σε οργανική ουσία με υψηλό χουμικό περιεχόμενο και χρησιμοποιείται κυρίως ως εδαφοβελτιωτικό αλλά και ως υπόστρωμα. Η προσθήκη κομπόστ στο έδαφος βελτιώνει τις βιολογικές και φυσικοχημικές του ιδιότητες και επιδρά θετικά στην γονιμότητα του, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του κομπόστ σε οργανική ουσία και θρεπτικά ιχνοστοιχεία (Hargreaves *et al.*, 2008). Το κομπόστ ως εδαφοβελτιωτικό προάγει την καλή δομή του εδάφους, συμβάλλει στην αύξηση του πορώδους και στην συγκράτηση του εδαφικού νερού ενώ παράλληλα μειώνει την εδαφική διάβρωση (Pinamonti *et al.*, 1997).

Το αντικείμενο μελέτης αυτής της εργασίας είναι η εκτίμηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του κομπόστ από το Εργοστάσιο Μηχανικής Διαλογής και Κομποστοποίησης της Διαδημοτικής Επιχείρησης Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΔΕΔΙΣΑ) Χανίων, κυρίως ως προς τη γονιμότητα του σε σύγκριση με άλλα εδαφοβελτιωτικά με σκοπό τη χρήση του στη γεωργία.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Περιγραφή των εδαφοβελτιωτικών.

Τα οργανικά εδαφοβελτιωτικά που μελετήθηκαν περιγράφονται στον πίνακα 1. Τα δείγματα S1 και S2 είναι ώριμα κομπόστ διαφορετικών παρτίδων και προέρχονται από το Εργοστάσιο Μηχανικής Διαλογής και Κομποστοποίησης της Διαδημοτικής Επιχείρησης Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΔΕΔΙΣΑ) Χανίων.

Τα δείγματα S4, S5, S6, S7 και S8 είναι συσκευασμένα εμπορικά προϊόντα. Τα S3, S9, S10 και S11 είναι χωνεμένες ζωικές κοπριές και προέρχονται από αντίστοιχες κτηνοτροφικές μονάδες.

Πίνακας 1. Περιγραφή των οργανικών εδαφοβελτιωτικών που μελετήθηκαν.

Δείγμα	Περιγραφή δείγματος
S1	Κομπόστ από αστικά στερεά απόβλητα Παρτίδα 1
S2	Κομπόστ από αστικά στερεά απόβλητα Παρτίδα 2
S3	Κοπριά αλόγων
S4	Κομποστοποιημένα φυτικά υλικά
S5	Κομποστοποιημένα υπολείμματα ελιάς και κατσίγαρος
S6	80% κομποστοποιημένα φυτικά υλικά και 20% ζωικές κοπριές
S7	Κοπριά χοίρων
S8	Κοπριά πουλερικών
S9	Κοπριά αιγοπροβάτων
S10	80% κοπριά πουλερικών και 20% κοπριά αιγοπροβάτων
S11	20% κοπριά κουνελιών και 80% τύρφη και άμμο

2.2. Αναλυτικές μέθοδοι.

Η περιεκτικότητα σε υγρασία των δειγμάτων προσδιορίστηκε άμεσα με ξήρανση τους στους 105 °C μέχρι σταθεροποίησης του βάρους τους (Lasaridi *et.al.*,2006). Για τις υπόλοιπες αναλύσεις τα δείγματα αεροξηράνθηκαν και λειοτριβήθηκαν. Το pH και η Ηλεκτρική Αγωγιμότητα των δειγμάτων προσδιορίστηκαν σε αιώρημα εδάφους - νερού με αναλογία 1:5 (βάρος : όγκο). Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε οργανική ουσία προσδιορίστηκε με ξηρή καύση στους 550 °C μέχρι σταθερού βάρους και ο ολικός άνθρακας υπολογίστηκε με την διαίρεση της περιεκτικότητας σε οργανική ουσία με το συντελεστή 1,724. Το ολικό άζωτο προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Kjeldhal (Kammoun Rigane and Medhioub, 2011). Ο διαθέσιμος P προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Olsen και το ανταλλάξιμο K με εκχύλιση με οξικό αμμώνιο 1N. (Azeez and Van Averbeke, 2010). Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των βιοδιαθέσιμων μορφών των απαραίτητων θρεπτικών ιχνοστοιχείων (Cu, Zn, Mn και Fe) πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με DTPA (Lindsaya and Norvell, 1978). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του K πραγματοποιήθηκε με φλογοφωτόμετρο (Jenway PFP7) και των ιχνοστοιχείων με φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (Perkin Elmer 3300).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μελετηθέντων εδαφοβελτιωτικών.

Η υγρασία των μελετηθέντων εδαφοβελτιωτικών κυμαίνεται από 9,6% στην συσκευασμένη κοπριά πουλερικών έως 60,8% κοπριά αιγοπροβάτων. Το pH των μελετηθέντων δειγμάτων είναι αλκαλικό εκτός από ένα δείγμα (20% κοπριά κουνελιών και 80% τύρφη και άμμο) το οποίο έχει όξινο pH λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε τύρφη. Το pH των μελετηθέντων κομπόστ από αστικά στερεά απόβλητα χαρακτηρίζεται ως ελαφρά αλκαλικό. Παρόμοιες τιμές pH σε κομπόστ παρουσιάζονται σε άλλες επιστημονικές εργασίες (Lasaridi *et.al.*,2006; Moldes *et al.*, 2007; Courtney and Mullen, 2008; Saha *et al.*, 2010).

Πίνακας 2. Φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφοβελτιωτικών

Δείγμα	Υγρασία %	pH	Ηλ. Αγωγιμότητα mS/cm	Οργανική Ουσία %	Ολικός C %
S1	28,9	7,72	13,49	43,0	25,0
S2	27,4	8,18	9,52	42,6	24,7
S3	50,2	8,38	23,4	59,2	34,3
S4	37,8	8	8,14	43,9	25,5
S5	45,2	7,71	2,11	82,5	47,8
S6	49,5	7,43	8,14	58,3	33,8
S7	20,2	7,31	5,47	73,1	42,4
S8	9,6	7,41	12,23	71,2	41,3
S9	60,8	8,55	12,66	64,2	37,2
S10	26,4	8,19	11,28	55,1	32,0
S11	38,1	3,61	2,71	21,2	12,3

Τα 9 από τα 11 μελετηθέντα εδαφοβελτιωτικά έχουν τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας πάνω από 4 mS/cm. Σύμφωνα με τα Ελληνικά πρότυπα η τιμή 4 mS/cm είναι το ανώτατο όριο για την ηλεκτρική αγωγιμότητα και θεωρείται ένα ανεκτό επίπεδο για τα μέσης ευαισθησίας φυτά. (Lasaridi *et.al.*,2006). Συνεπώς η υψηλή αγωγιμότητα των μελετηθέντων εδαφοβελτιωτικών δηλώνει τοξικότητα λόγω υψηλής αλατότητας για τα περισσότερα φυτά αν τα εδαφοβελτιωτικά αυτά χρησιμοποιηθούν είτε ως υποστρώματα ή ως μίγμα με άλλα υποστρώματα σε μεγάλες αναλογίες κυρίως σε φυτοδοχεία. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των μελετηθέντων κομπόστ θεωρείται υψηλή σε σχέση με τις τιμές που παρουσιάζονται σε άλλες επιστημονικές εργασίες (Lasaridi *et.al.*,2006; Moldes *et al.*, 2007; Saha *et al.*, 2010). Επειδή όμως το κομπόστ ως εδαφοβελτιωτικό προστίθεται σε μικρά ποσοστά στο έδαφος (Perez *et al.*, 2007; Mbarki *et al.*, 2008) δεν επηρεάζει άμεσα την αλατότητα του εδάφους.

Η οργανική ουσία των μελετηθέντων εδαφοβελτιωτικών κυμαίνεται από 21,2 στο δείγμα S11 (20% κοπριά κουνελιών) και έως 82,5% στο δείγμα S5 (κομποστοποιημένα υπολείμματα ελιάς). Οι τιμές της οργανικής ουσίας των μελετηθέντων δειγμάτων κομπόστ από αστικά στερεά απόβλητα είναι παρόμοιες με τις τιμές που παρουσιάζονται στη διεθνή βιβλιογραφία (Moldes *et al.*, 2007).

Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των μακροστοιχείων καθώς και ο λόγος C/N στα μελετηθέντα εδαφοβελτιωτικά.

Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ολικού αζώτου και διαθέσιμου φωσφόρου προσδιορίστηκαν στα κομποστοποιημένα φυτικά υλικά ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις στην κοπριά χοίρων. Τα κομπόστ από αστικά στερεά απόβλητα παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις κυρίως σε φώσφορο και λιγότερο σε άζωτο σε σύγκριση με τις ζωικές κοπριές. Οι συγκεντρώσεις ολικού N των μελετηθέντων κομπόστ χαρακτηρίζονται υψηλές σε σχέση με τις τιμές που παρουσιάζονται σε άλλες επιστημονικές εργασίες. Οι Saha *et al.*(2010) σε 29 διαφορετικά δείγματα κομπόστ από διαφορετικά εργοστάσια κομποστοποίησης βρήκαν τιμές ολικού N από 0,26% έως 1,71% με μέση τιμή το 0,63%. Επίσης οι Villar *et al.*, (1993), σε 4 διαφορετικά κομπόστ από αστικά στερεά απόβλητα υπολόγισαν ολικές τιμές N από 1,07% έως 1,85%. Η ποσότητα και η μορφή του αζώτου που υπάρχει στο κομπόστ ή στην κοπριά είναι σημαντική στην διαμόρφωση της ποιότητας του υλικού. Ο λόγος C/N είναι μία σημαντική παράμετρος που χρησιμοποιείται συχνά για να εκτιμηθεί το ποσοστό της

αποσύνθεσης των οργανικών υλικών καθώς μπορεί και εκφράζει την ωριμότητα του κομπόστ. Ο λόγος C/N για τα ώριμα κομπόστ και κοπριές πρέπει να είναι μικρότερος ή ίσος του 17 για να ευνοείτε η μικροβιακή δραστηριότητα (Moldes *et al.*, 2007). Στα περισσότερα από τα μελετηθέντα δείγματα ο λόγος είναι ικανοποιητικός (<17) εκτός δύο δειγμάτων που βρέθηκε πάνω από 25 με αποτέλεσμα να ευνοείται η ακινητοποίηση του αζώτου και η μείωση της μικροβιακής δραστηριότητας. Παρόλο που η συγκέντρωση N στα δείγματα κομπόστ φαίνεται χαμηλή ο λόγος C/N θεωρείται ικανοποιητικός.

Πίνακας 3. Συγκεντρώσεις N,P,K και C/N στα μελετηθέντα εδαφοβελτιωτικά.

Δείγμα	Ολικό N %	Διαθέσιμος P %	Ανταλλάξιμο K %	C/N
S1	2	0,27	1,31	12,48
S2	1,87	0,24	1,24	13,22
S3	2,69	2,88	4,55	12,76
S4	1,75	0,42	1,51	14,54
S5	1,91	0,10	1,11	25,05
S6	1,29	0,20	0,24	26,19
S7	3,11	3,82	0,68	13,63
S8	2,81	3,29	3,33	14,69
S9	2,42	2,09	2,07	15,38
S10	2,35	3,66	2,55	13,60
S11	0,65	0,37	0,01	18,92

Οι υψηλές συγκεντρώσεις P που περιέχονται στις ζωικές κοπριές δεν είναι πάντοτε απαραίτητες για τα φυτά με αποτέλεσμα πολλές φορές να παρατηρείται ρύπανση του εδάφους και των υπογείων υδάτων με P κατά την εφαρμογή των κοπριών στο έδαφος (Azeez and Van Averbeke, 2010). Συνεπώς, δεδομένου ότι τα Ελληνικά εδάφη περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις P, η χαμηλή περιεκτικότητα του κομπόστ σε διαθέσιμο P δεν θεωρείται απαραίτητα μειονέκτημα.

Η υψηλότερη συγκέντρωση ανταλλάξιμου Καλίου προσδιορίστηκε στην κοπριά αλόγων. Οι συγκεντρώσεις K στα δείγματα του κομπόστ από αστικά στερεά απόβλητα μπορούν να χαρακτηριστούν ικανοποιητικές σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις K άλλων εδαφοβελτιωτικών.

Οι βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις των απαραίτητων θρεπτικών ιχνοστοιχείων (Cu, Zn, Mn, Fe) παρουσιάζονται στον πίνακα 4.

Οι χαμηλότερες βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις χαλκού, ψευδαργύρου και μαγγανίου εμφανίζονται κυρίως στα κομποστοποιημένα φυτικά υλικά καθώς και στην κοπριά αλόγων, ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις τους εμφανίζονται στη συσκευασμένη κοπριά πουλερικών (S8). Το κομπόστ από αστικά στερεά απόβλητα περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τα περισσότερα μελετηθέντα εδαφοβελτιωτικά. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις διαθέσιμου σιδήρου παρατηρούνται στην κοπριά αλόγων και οι υψηλότερες στις 2 παρτίδες του κομπόστ από αστικά απορρίμματα. Οι Nunez *et al.*, (2007) βρήκαν ότι οι βιοδιαθέσιμες μορφές του Cu και του Zn (εκχύλιση με DTPA) για διάφορα κομπόστ από αστικά στερεά απόβλητα κυμαίνονται από 3,3 – 153 mg/Kg και από 41 – 267 mg/Kg αντίστοιχα.

Πίνακας 4. Βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις Cu, Zn, Mn και Fe στα μελετηθέντα εδαφοβελτιωτικά.

Δείγμα	Cu mg/Kg ξ. δειγμ.	Zn mg/Kg ξ. δειγμ.	Mn mg/Kg ξ. δειγμ.	Fe mg/Kg ξ. δειγμ.
S1	11,58	118,55	10,82	230,30
S2	15,07	114,50	13,82	260,60
S3	1,31	4,84	2,77	6,28
S4	1,25	12,00	8,31	151,25
S5	1,64	9,29	4,04	11,32
S6	1,27	18,06	2,64	152,15
S7	9,55	172,90	25,15	57,85
S8	33,00	261,50	88,40	119,55
S9	1,66	27,08	13,83	12,33
S10	11,86	84,35	28,24	65,35
S11	13,01	28,47	9,72	40,55

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το κομπόστ από αστικά στερεά απόβλητα θεωρείται ένα φθηνό και καλό εδαφοβελτιωτικό όσον αφορά την γονιμότητα του σε σύγκριση με τις κοπριές και τα κομποστοποιημένα φυτικά υπολείμματα. Επιπλέον, τόσο οι φυσικοχημικές ιδιότητες του κομπόστ όσο οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών στοιχείων δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές μεταξύ των παρτίδων, γεγονός που δηλώνει τη σταθερή ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος από το Εργοστάσιο Μηχανικής Διαλογής και Κομποστοποίησης της Διαδημοτικής Επιχείρησης Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΔΕΔΙΣΑ) Χανίων.

Οι ζωικές κοπριές μπορούν να θεωρηθούν καλύτερα εδαφοβελτιωτικά λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων θρεπτικών στοιχείων, σε σχέση με τα κομποστοποιημένα φυτικά υπολείμματα. Η κοπριά πουλερικών θεωρείται η καλύτερη από άποψη γονιμότητας σε σύγκριση με τις υπόλοιπες ζωικές κοπριές. Για την κοπριά κουνελιών δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας της σε αδρανή υλικά (άμμο), με αποτέλεσμα το συγκεκριμένο εδαφοβελτιωτικό να χαρακτηρίζεται ως το φτωχότερο σε σύγκριση με όλα τα υπόλοιπα.

Ευχαριστίες

Η εργασία αυτή χρηματοδοτείται από το πρόγραμμα «Ηράκλειτος II: Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας».

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Achiba, W. B., Lakhdar, A., Gabteni, N., Du Laing, G., Verloo, M., Boeckx, P., Van Cleemput, O., Jedidi, N. and Gallali T., 2010. *Accumulation and fractionation of trace metals in a Tunisian calcareous soil amended with farmyard manure and municipal solid waste compost*. Journal of Hazardous Materials, 176: 99–108.
- Azeez, J.O. and Van Averbek, W., 2010. *Fate of manure phosphorus in a weathered sandy clay loam soil amended with three animal manure*. Bioresource Technology, 101: 6584–6588.

- Courtney, R.G. and Mullen, G.J., 2008. *Soil quality and barley growth as influenced by the land application of two compost types*. Bioresource Technology 99: 2913–2918.
- Gil, M.V., Carballo, M.T. and Calvo, L.F., 2008. *Fertilization of maize with compost from cattle manure supplemented with additional mineral nutrients*. Waste Management, 28: 1432–1440.
- Hargreaves, J.C., Adl, M.S. and Warman, P.R. 2008. *A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture*. Agriculture, Ecosystems & Environment, 123:1-14.
- Hemmat, A., Aghilinategh, N., Rezainejad, Y. and Sadeghi, M., 2010. *Long-term impacts of municipal solid waste compost, sewage sludge and farmyard manure application on organic carbon, bulk density and consistency limits of a calcareous soil in central Iran*. Soil & Tillage Research, 108: 43–50.
- Kammoun Rigane, M. and Medhioub, K., 2011. *Assessment of properties of Tunisian agricultural waste composts: Application as components in reconstituted anthropic soils and their effects on tomato yield and quality*. Resources, Conservation and Recycling, 55: 785–792
- Lasaridi, K., Protopapa, I., Kotsou, M., Pilidis, G. , Manios, T. and Kyriacou, A., 2006. *Quality assessment of composts in the Greek market: The need for standards and quality assurance*. Journal of Environmental Management, 80: 58–65.
- Lindsay, W.L. and Norvell, W.A., 1978. *Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese, and copper*. Soil Science Society of America Journal, 42: 421–428.
- Mbarki S., Labidi N., Mahmoudi H., Jedidi N. and Abdelly C., 2008. *Contrasting effects of municipal compost on alfalfa growth in clay and in sandy soils: N, P, K, content and heavy metal toxicity*. Bioresource Technology, 99. pp 6745-6750.
- Moldes, A., Cendon, Y. and Barral, M.T., 2007. *Evaluation of municipal solid waste compost as a plant growing media component, by applying mixture design*. Bioresource Technology, 98: 3069–3075.
- Nunez, R., P., Rey, R., D. , Menduina, A., B., M. and Silva Barral M., T., 2007. *Physiologically based extraction of heavy metals in compost: Preliminary results*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 21: 83-85.
- Perez D.V., Alcantara S., Ribeiro C.C., Pereira R.E., Fontes G.C., Wasserman M.A., Venezuela T.C., Meneguelli N.A., de Macedo J.R. and Barradas C.A.A., 2007. *Composted municipal waste effects on chemical properties of a Brazilian soil*. Bioresource Technology, 98: pp 525-533.
- Pinamonti, F., Stringari, G., Gasperi, F. and Zorzi, G., 1997. *The use of compost: its effects on heavy metals levels in soil and plants*. Resources, Conservation and Recycling, 21: 129-143.
- Saha, J.K., Panwar, N. and Singh, M.V., 2010. *An assessment of municipal solid waste compost quality produced in different cities of India in the perspective of developing quality control indice*. Waste Management, 30: 192–201.
- Villar, M. C., Beloso, M. C., Acea, M. J., Cabaneiro, A., Gonzalez-Prieto, S. J., Carballas, M., Diaz-Ravina, M. and Carballas T., 1993. *Physical and chemical characterization of four Composted urban refuses*. Bioresource Technology, 45: 105-113.

Η FRACTAL ΔΙΑΣΤΑΣΗ ΚΑΤΑΚΕΡΜΑΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ Ο ΣΤΑΘΜΙΚΟΣ ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ ΩΣ ΔΕΙΚΤΕΣ ΤΗΣ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΕΝΟΣ VERTISOL

Σ. Κ. Κωστοπούλου¹

¹Τομέας Εγγείων Βελτιώσεων, Εδαφολογίας και Γεωργικής Μηχανικής,
Γεωπονική Σχολή, Α.Π.Θ., 54124, Θεσσαλονίκη
E-mail: skostop@agro.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Διερευνήθηκε η δυνατότητα εφαρμογής της θεωρίας των fractals στη δημιουργία συσσωματωμάτων που σχηματίζονται μετά την καταστροφή της δομής ενός Vertisol, με την επίδραση διαδοχικών κύκλων διαβροχής/ξήρανσης. Επίσης, έγινε σύγκριση της ικανότητας της fractal διάστασης κατακερματισμού (D_f) και του σταθμικού μέσου όρου μεγέθους συσσωματωμάτων (ΣΜΟ) ως δεικτών της δυναμικής της συσσωμάτωσης, σε δύο εύρη διακύμανσης της εδαφικής υγρασίας, παρουσία ή απουσία μικροβιακής δραστηριότητας. Βρέθηκε ότι η δημιουργία συσσωματωμάτων στα Vertisol ακολουθεί τους κανόνες της θεωρίας των fractal. Η D_f διέκρινε καλύτερα από τον ΣΜΟ διαφορές που οφείλονται στην επίδραση του εύρους διακύμανσης της εδαφικής υγρασίας και της μικροβιακής δραστηριότητας.

Λέξεις κλειδιά: συσσωμάτωμα, fractal διάσταση, διαβροχή/ξήρανση, μικροβιακή δραστηριότητα, Vertisol.

THE FRAGMENTATION FRACTAL DIMENSION AND THE MEAN WEIGHT DIAMETER AS AGGREGATION DYNAMICS INDICES OF A VERTISOL

S.K. Kostopoulou¹

¹Department of Hydraulics, Soil Science and Agricultural Engineering, School of
Agriculture, Aristotle University, Thessaloniki 54124, Greece
E-mail: skostop@agro.auth.gr

ABSTRACT

The possibility of the application of fractal theory was investigated on aggregate formation with successive wetting/drying cycles, in a remoulded Vertisol. The fragmentation fractal dimension (D_f) and the aggregate mean weight diameter (MWD) were compared as indices of aggregation dynamics under two water regimes and in the presence or absence of microbial activity. It was found that aggregate formation in Vertisols is consistent with fractal theory. Differences in aggregate size distribution, due to the effect of the water regime variation and microbial activity, were better described by the D_f than the MWD.

Key words: aggregate, fractal dimension, wetting/drying, microbial activity, Vertisol.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η δομή του εδάφους καθορίζεται από την ανομοιογενή διάταξη της στερεάς φάσης και του πορώδους διαστήματος στο χώρο, σε διάφορες κλίμακες μεγέθους (Dexter, 1988). Πολλές από τις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται συνήθως για τον χαρακτηρισμό της δομής του εδάφους με μία τιμή είναι εμπειρικές, με ευρύτερα χρησιμοποιούμενη τον σταθμικό μέσο όρο μεγέθους συσσωματωμάτων (ΣΜΟ) που προτάθηκε από τον van Bavel το 1949. Τα τελευταία χρόνια, η εφαρμογή της θεωρίας των fractals στο έδαφος επέτρεψε μία προσέγγιση της δομής του η οποία βασίζεται σε φυσικούς νόμους (Perfect and Blevins, 1997) και επιπλέον δίνει πληροφορίες για τα διάφορα στάδια της συσσωμάτωσης (Millan et al., 2007).

Τα *fractals* είναι γεωμετρικά σύνολα με πολυπλοκότητα δομής, που μπορούν να υποδιαιρούνται σε μικρότερα τμήματα, καθένα από τα οποία είναι ένα μικρότερο αντίγραφο του συνόλου, δηλ. παρουσιάζουν συμμετρία κλίμακας. Τα *fractal* σύνολα χαρακτηρίζονται από μια εκθετική σχέση μεταξύ του συνολικού αριθμού (N) αντικειμένων μεγέθους $r > R$ και της κλίμακας μεγέθους R , της μορφής $N(r > R) = KR^{-D}$, όπου ο εκθέτης D καλείται *fractal* διάσταση. Η D δεν είναι απαραίτητα ακέραιος αριθμός αλλά ένα κλάσμα μεταξύ των τιμών των διαστάσεων της Ευκλείδειας γεωμετρίας, δηλ. η τιμή της κυμαίνεται μεταξύ 0 και 3. Μία *fractal* διάσταση μεγαλύτερη από 3 δεν έχει φυσική εξήγηση (Mandelbrot, 1982).

Η εφαρμογή της θεωρίας των fractal στο έδαφος έχει οδηγήσει στη χρήση διαφόρων fractal διαστάσεων για τις διαφορετικές ιδιότητες του εδάφους. Η fractal διάσταση κατακερματισμού (D_f) χρησιμοποιείται στην εκτίμηση της σχέσης αριθμού-μεγέθους συσσωματωμάτων (Perfect and Kay, 1995) καθώς οι εδαφικές δομικές μονάδες κατακερματίζονται ή/και σχηματίζονται, ακολουθώντας ιεραρχία στις τάξεις μεγέθους (Dexter, 1988). Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της D_f τόσο μεγαλύτερος είναι και ο κατακερματισμός. Όταν η D_f τείνει στο μηδέν, τότε η κατανομή μεγέθους κυριαρχείται από λίγα και μεγάλα αντικείμενα. Καθώς η D_f αυξάνει, αυξάνεται και ο αριθμός των μικρότερων αντικειμένων σε βάρος των μεγαλύτερων. Με την παραδοχή ότι τα διάφορα μεγέθη συσσωματωμάτων δεν διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το σχήμα (κύβοι ή σφαίρες) και τη φαινομενική πυκνότητα, είναι δυνατόν να δημιουργηθεί μία κατανομή αριθμού-μεγέθους συσσωματωμάτων από μία κατανομή μάζας-μεγέθους συσσωματωμάτων (Perfect και Kay, 1991).

Σε ένα μη συσσωματωμένο έδαφος η εναλλαγή διαβροχής και ξήρανσης δημιουργεί επίπεδα μειωμένης αντοχής τα οποία παρέχουν τα αρχικά όρια των συσσωματωμάτων (Utomo and Dexter, 1982). Τα αργιλώδη εδάφη παρουσιάζουν ελαστικότητα δομής δηλ. κατακερματίζονται αυθόρμητα, μέσω κύκλων διαβροχής-ξήρανσης (δ/ξ), και μεταπίπτουν από μία ογκώδη δομή σε μία ευρεία κατανομή μεγέθους συσσωματωμάτων (ΚΜΣ) (Grant κ.ά., 1995). Αυτό το φαινόμενο εκφράζεται ιδιαίτερα έντονα στα Vertisol λόγω της υψηλής περιεκτικότητας τους σε άργιλο με κυρίαρχα ορυκτά τους σμεκτίτες (Hussein and Adey, 1995). Το αποτέλεσμα των επαναλαμβανόμενων κύκλων δ/ξ στην κατανομή μεγέθους των συσσωματωμάτων που σχηματίζονται, εξαρτάται από τον αριθμό τους και το εύρος διακύμανσης της εδαφικής υγρασίας (Horn κ.ά., 1994). Οι μικροοργανισμοί του εδάφους είναι από τους κύριους παράγοντες σχηματισμού συσσωματωμάτων μέσω προϊόντων του μεταβολισμού τους και των υφών των μυκήτων. Η συσσωμάτωση συνδέεται περισσότερο με τη μικροβιακή δραστηριότητα παρά με τους πληθυσμούς των μικροοργανισμών (De Gryze et al., 2005).

Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής της θεωρίας των fractals στη κατανομή μεγέθους των συσσωματωμάτων που σχηματίζονται, μετά την καταστροφή της δομής ενός Vertisol, με την επίδραση

διαδοχικών κύκλων δ/ξ. Επίσης, έγινε σύγκριση της ικανότητας της D_f και του ΣΜΟ ως δεικτών της δυναμικής της συσσωμάτωσης, σε δύο εύρη διακύμανσης της εδαφικής υγρασίας, παρουσία ή απουσία μικροβιακής δραστηριότητας.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για την εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε ένα επιφανειακό (0-20cm) Vertisol. Το έδαφος αεροξηράνθηκε, προσδιορίστηκε η κατανομή μεγέθους των συσσωματωμάτων και στη συνέχεια λειοτριβήθηκε ως λεπτή γη (<2mm). Ορισμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους φαίνονται στον Πίν. 1.

Πίνακας 1. Ορισμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους

Άμμος	Ιλύς	Άργιλος	ΣΜΟ	D_f	Ο.Ου.	pH	CaCO ₃
%			mm		%		%
33.6	20.0	46.4	7.02	2.21	1.67	7.8	6.82

Δείγματα εδάφους <2mm, βάρους 0.5kg έκαστο διϋγράνθηκαν πάνω από το όριο πλαστικότητας, τα μισά με απιονισμένο H₂O και τα υπόλοιπα με αποστειρωτικό διάλυμα NaNO₃ και HgCl₂, σύμφωνα με τους Tisdall et al. (1978). Έγινε πλήρης καταστροφή της δομής όλων των εδαφικών δειγμάτων με τη βοήθεια μιας σπάτουλας και τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε δοχεία διαμέτρου 14cm. Ακολούθησε επώαση για 15 ημέρες σε συνθήκες σταθερής υγρασίας και αεροξήρανση προς μία συμπαγή εδαφική μάζα. Εν συνεχεία τα δείγματα υποβλήθηκαν σε επτά διαδοχικούς κύκλους δ/ξ, σε δύο εύρη μύζησης: α) από -1 έως -10² kPa και β) από -1 έως -10⁵ kPa. Η περιεχόμενη υγρασία του εδάφους καθορίζονταν με ζύγιση των δειγμάτων. Η σχέση μεταξύ περιεχόμενης υγρασίας και μύζησης του εδαφικού νερού προσδιορίστηκε με εξισορρόπηση σε πιεζόμενη κεραμική πλάκα. Σε κάθε εύρος μύζησης, ως μέσον διαβροχής χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο H₂O για τα μισά δείγματα και αποστειρωτικό διάλυμα (st) για τα υπόλοιπα. Μετά το τέλος κάθε κύκλου δ/ξ απομακρύνονταν δύο δείγματα από κάθε μεταχείριση και κατακερματίζονταν με το χέρι στις επιφάνειες μειωμένης αντοχής, ώστε να περνούν από ένα κόσκινο με διάμετρο οπών 12mm. Ακολούθησε ο προσδιορισμός της ΚΜΣ με ξηρό κοσκίνισμα επί 5' σε μια σειρά κοσκίνων με διαμέτρους οπών 6.35, 4, 2, 1, και 0.5mm. Από την ΚΜΣ υπολογίστηκαν ο σταθμικός μέσος όρος (Σ.Μ.Ο) της διαμέτρου τους (Kemper and Rosenau, 1986) και η fractal διάσταση κατακερματισμού (D_f) από την εξίσωση :

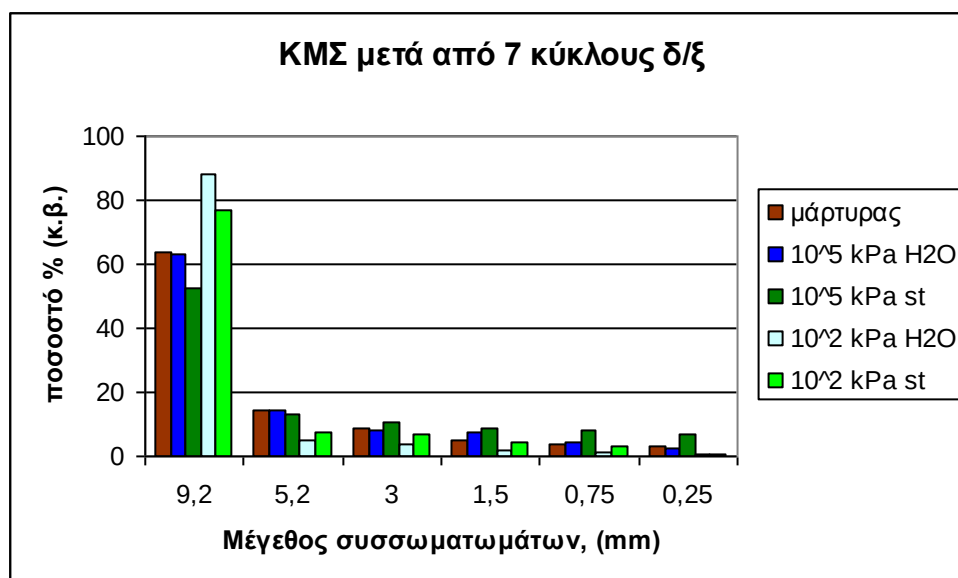
$$N(X > x) = kx^{-D} \quad (1)$$

όπου x είναι γραμμική διάσταση και N ο συνολικός αριθμός των συσσωματωμάτων μέσης διάστασης μεγαλύτερης από x, με την παραδοχή ότι τα διάφορα μεγέθη συσσωματωμάτων δεν διαφέρουν ως προς το σχήμα και τη φαινομενική πυκνότητα (Perfect et al., 1992; Caruso et al., 2011).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Σχ. 1 φαίνεται η ΚΜΣ του εδάφους στη φυσική του κατάσταση (μάρτυρας) και στις διάφορες μεταχειρίσεις μετά από 7 κύκλους δ/ξ. Γενικά στο έδαφος επικρατούν τα μεγάλου μεγέθους συσσωματώματα. Κατά την διαδοχή των κύκλων δ/ξ η αρχική ογκώδους δομής εδαφική μάζα κατακερματίζονταν προς συσσωματώματα μικρότερου μεγέθους με ρυθμό ο οποίος εξαρτάτο από αμφότερα το εύρος διακύμανσης της εδαφικής υγρασίας και τη μικροβιακή δραστηριότητα. Η έντονη ξήρανση και η αποστείρωση ευνόησαν τη δημιουργία μικρότερων

συσσωματωμάτων και οδήγησαν σε μία ΚΜΣ ανάλογη με αυτή του μάρτυρα μετά από 4 κύκλους δ/ξ για τη μεταχείριση 10^5 kPa st και μετά από 7 κύκλους δ/ξ για τη μεταχείριση $10^5 \text{ kPa H}_2\text{O}$ (Kostopoulou και Zotos, 2005).



Σχήμα 1. Κατανομή μεγέθους συσσωματωμάτων του φυσικού εδάφους (μάρτυρας) και των διαφόρων μεταχειρίσεων μετά από 7 κύκλους δ/ξ

Στον Πίνακα 2 φαίνονται οι τιμές της D_f και του ΣΜΟ που υπολογίστηκαν από την ΚΜΣ μετά το τέλος κάθε κύκλου δ/ξ, στις διάφορες μεταχειρίσεις. Οι συντελεστές προσδιορισμού R^2 της εξίσωσης (1) όταν αυτή εφαρμόστηκε στη ΚΜΣ ήταν υψηλοί ($R^2 > 0.79$, $p < 0.01$) και η τιμή της D_f κυμαίνονταν μεταξύ 0 και 3, σε όλες τις περιπτώσεις. Αυτό δείχνει ότι η δημιουργία συσσωματωμάτων στο υπό μελέτη έδαφος ακολουθεί τους κανόνες της *fractal* γεωμετρίας. Το ίδιο αναφέρουν και οι Millan και Orellana (2001), για ένα συμπυκνωμένο Vertisol και οι Grant et al. (1995), για αργιλώδη εδάφη των οποίων είχε καταστραφεί πλήρως η δομή.

Ο προοδευτικός κατακερματισμός της εδαφικής μάζας με την αύξηση των κύκλων δ/ξ, δηλώνεται τόσο με την αύξηση της D_f όσο και με τη μείωση του ΣΜΟ (Πιν. 2). Και από τους δύο δείκτες φαίνεται ότι ο ρυθμός του κατακερματισμού επηρεάζεται από αμφότερα, το εύρος διακύμανσης της υγρασίας και την μικροβιακή δραστηριότητα. Όμως, μόνον από την τιμή της D_f μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς την επίδραση κάθε μεταχείρισης στην αντίσταση στον κατακερματισμό, καθώς τιμές $D_f < 2$ χαρακτηρίζουν ΚΜΣ που προκύπτουν από ατελή κατακερματισμό της δομής του εδάφους (Millan et al., 2002).

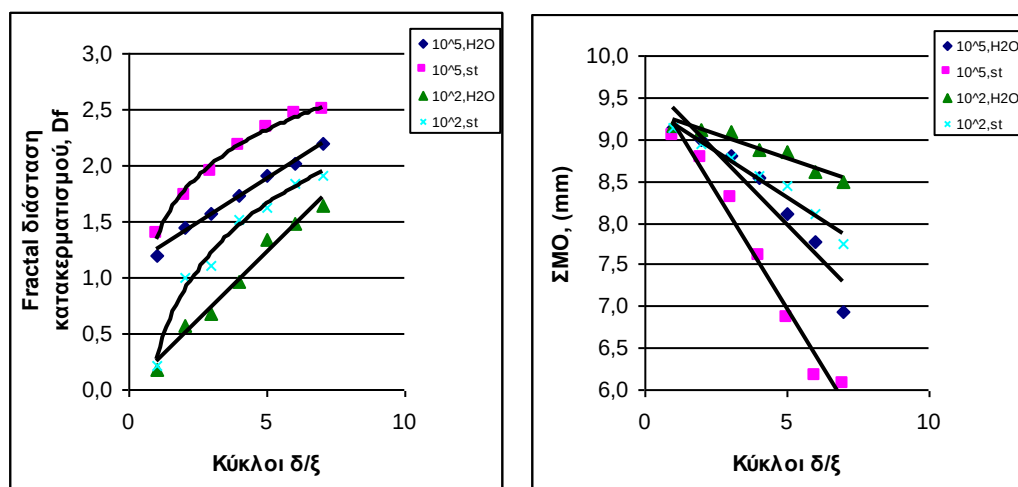
Και για τους δύο δείκτες βρέθηκε στατιστικά σημαντική μεταβολή της τιμής τους με τους κύκλους δ/ξ (Πιν. 2). Όμως η D_f είναι πιο ευαίσθητη στις μεταβολές της ΚΜΣ καθώς η τιμή της μεταβάλλεται σημαντικά σχεδόν με κάθε κύκλο δ/ξ, γεγονός που δεν παρατηρείται όσον αφορά τον ΣΜΟ. Έτσι, η D_f περιγράφει καλύτερα τη δυναμική της συσσωμάτωσης α) κατά τους πρώτους κύκλους δ/ξ, δηλ. στα πρώτα στάδια δημιουργίας των συσσωματωμάτων, σε όλες τις μεταχειρίσεις και β) σε όλους τους κύκλους δ/ξ όταν το εύρος διακύμανσης της υγρασίας είναι μικρό.

Πίνακας 2. Η επίδραση των διαδοχικών κύκλων δ/ξ, του εύρους διακύμανσης της εδαφικής υγρασίας και της μικροβιακής δραστηριότητας στη D_f και στο ΣΜΟ

Κύκλοι δ/ξ	-1 έως -10^5 kPa				-1 έως -10^2 kPa			
	H_2O		st		H_2O		st	
	D_f	ΣΜΟ	D_f	ΣΜΟ	D_f	ΣΜΟ	D_f	ΣΜΟ
1	1.193a	9.13a	1.387a	9.04a	0.182a	9.16a	0.221a	9.15a
2	1.441b	8.99a	1.726b	8.77a	0.572b	9.12a	1.001b	8.92a
3	1.575c	8.81a	1.950c	8.31b	0.673bc	9.10a	1.111bc	8.78ab
4	1.726d	8.54b	2.174d	7.60c	0.970d	8.87b	1.523d	8.56b
5	1.912e	8.11bc	2.342e	6.86d	1.344e	8.85b	1.629de	8.44b
6	2.011f	7.78c	2.465f	6.18e	1.488ef	8.61bc	1.832f	8.10c
7	2.195g	6.93d	2.497f	6.06e	1.645g	8.49c	1.916f	7.75d

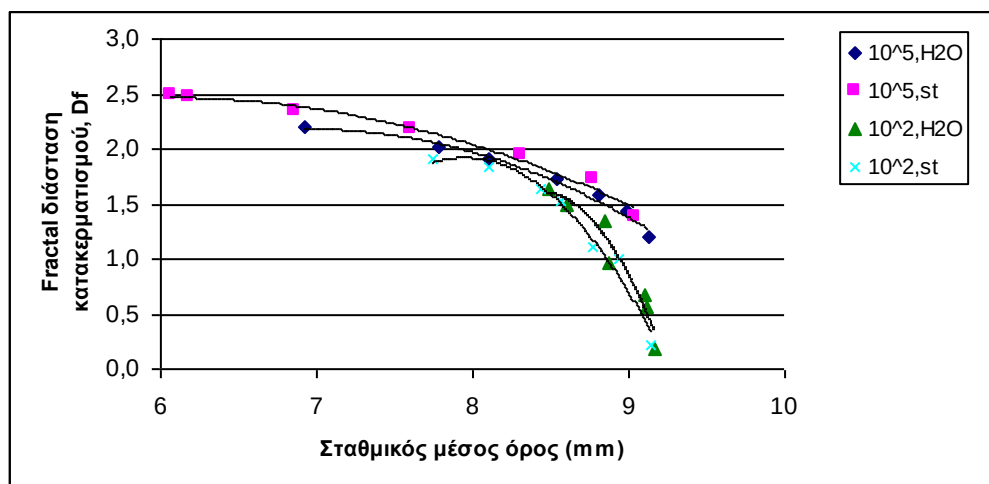
*Τιμές εντός των στηλών, οι οποίες συνοδεύονται από διαφορετικό χαρακτήρα, διαφέρουν στατιστικά σημαντικά για $p < 0.05$ σύμφωνα με τη μέθοδο LSD.

Στο Σχήμα 2 φαίνεται η μεταβολή της D_f και του ΣΜΟ με τους κύκλους δ/ξ.. Παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις μεταχειρίσεις, η μείωση του ΣΜΟ με την αύξηση των κύκλων δ/ξ ήταν γραμμική και ότι δεν διακρίνονται διαφορές της τιμής του μεταξύ των μεταχειρίσεων κατά τους πρώτους κύκλους δ/ξ. Αντίθετα, η τιμή της D_f διαφοροποιείται σαφώς από τον πρώτο κύκλο δ/ξ όσον αφορά την επίδραση του εύρους διακύμανσης της εδαφικής υγρασίας. Οι Perfect και Kay (1991), υποστηρίζουν ότι για μία συγκεκριμένη τιμή του ΣΜΟ η τιμή της D_f μπορεί να μεταβάλλεται με το επίπεδο εισροής ενέργειας, όπως π.χ. το εύρος διακύμανσης διαβροχής/ξήρανσης.



Σχήμα 2. Μεταβολή της D_f και του ΣΜΟ με τους κύκλους δ/ξ

Επίσης φαίνεται ότι η D_f διακρίνει καλύτερα από τον ΣΜΟ και την επίδραση της μικροβιακής δραστηριότητας στο σχηματισμό των συσσωματωμάτων, καθώς η αύξηση της τιμής της ήταν γραμμική στις μεταχειρίσεις με H_2O και λογαριθμική στις μεταχειρίσεις με αποστειρωτικό διάλυμα (Σχ. 2). Αυτό δείχνει ότι κατά τους πρώτους κύκλους δ/ξ, ο ρυθμός αύξησης του κατακερματισμού των αποστειρωμένων δειγμάτων είναι εντονότερος από αυτόν των αντίστοιχων μη αποστειρωμένων και συμφωνεί με την αναφορά των Caruso et al. (2011), ότι οι βιοτικοί παράγοντες είναι κυρίως υπεύθυνοι για το σχηματισμό των μεγαλύτερων συσσωματωμάτων, ειδικά στην αρχή της δημιουργίας των δομικών μονάδων.



Σχήμα 3. Σχέσεις της D_f με τον ΣΜΟ μεγέθους των συσσωματωμάτων, στις διάφορες μεταχειρίσεις

Αρκετοί ερευνητές έχουν δείξει ότι η D_f συσχετίζεται με τον ΣΜΟ, π.χ. οι Perfect και Kay (1991), βρήκαν ότι η D_f συνδέεται με αρνητική γραμμική σχέση με τον ΣΜΟ. Στο υπό μελέτη έδαφος βρέθηκε ότι η συμμεταβολή της D_f με τον ΣΜΟ περιγράφεται από μία δευτέρου βαθμού πολυωνυμική σχέση, σε όλες τις μεταχειρίσεις (Σχ. 3). Το ίδιο βρήκαν και οι Caruso et al. (2011), και υποστηρίζουν ότι το είδος της καμπύλης δείχνει ότι υπάρχει ένα κρίσιμο όριο της τιμής του ΣΜΟ, μετά από το οποίο η μείωση της τιμής της D_f είναι πολύ ταχύτερη από την αύξηση της τιμής του ΣΜΟ. Από το σχήμα 3 και από τη σύγκριση της στατιστικής μεταβολής των τιμών της D_f και του ΣΜΟ με τους κύκλους δ/ξ (Πιν.2) φαίνεται ότι στο υπό μελέτη έδαφος το κρίσιμο όριο της τιμής του ΣΜΟ είναι περί τα 8,5mm, αλλά αυτό χρειάζεται περεταίρω διερεύνηση.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από όσα αναφέρονται παραπάνω, φαίνεται ότι η δημιουργία συσσωματωμάτων στα Vertisol ακολουθεί τους κανόνες της θεωρίας των *fractal*. Η *fractal* διάσταση κατακερματισμού βρέθηκε ότι διακρίνει καλύτερα από τον ΣΜΟ διαφορές της ΚΜΣ που οφείλονται στην επίδραση του εύρους διακύμανσης της εδαφικής υγρασίας και της μικροβιακής δραστηριότητας, ιδίως κατά τα πρώτα στάδια σχηματισμού των συσσωματωμάτων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Caruso, T., Barto, E.K., Siddiki, R.K., Smigelski, J. and Rilling M.C., 2011. *Are power laws that estimate fractal dimension a good descriptor of soil structure and its link to soil biological properties?* Soil Biol. & Bioch. 43, 359-366.
- Dexter, A. R. 1988. *Advances in Characterization of Soil Structure*. Soil & Till. Res. 11, 199 – 238.
- De Gryze, S., Six, J., Brits, C. and Merck, R., 2005. *A quantification of short-term macroaggregate dynamics: influences of wheat residue input and texture*. Soil Biol. & Bioch. 37, 55-66.
- Grant, C.D., Watts, C.W., Dexter, A.R. and Frahn, B.S., 1995. *An analysis of the fragmentation of remoulded soils with regard to self-mulching behaviour*. Aust. J. Soil Res. 33, 569-583.
- Horn, R., Taubner, H., Wuttke, M. and Baumgartl, T., 1994. *Soil physical properties related to soil structure*. Soil & Till. Res. 30, 187-216.
- Hussein, J. and Adey, M.A., 1995. *Changes of structure and tilth mellowing in a Vertisol due to wet/dry cycles in the liquid and vapour phases*. Eur. J. Soil Sci. 46, 357-368.
- Kemper, W.D. and Rosenau, R.C., 1986. *Aggregate stability and size distribution*. In: Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods. Agronomy Monograph no. 9. Society of Agronomy/Soil Sci. Soc. of Am., pp. 425– 442.
- Kostopoulou, S.K. and Zotos, A., 2005. *The effect of soil water content and microbial activity on restoring the structure of a Vertisol*. Soil & Till. Res. 82, 203-209.
- Mandelbrot, B. B. *The Fractal Geometry of Nature*. 2 Edn Londra: W. H. Freeman, 1982
- Millán, H. and Orellana, R., 2001. *Mass fractal dimensions of soil aggregates from different depths of a compacted Vertisol*. Geoderma 101, 65–76.
- Millan, H., Gonzalez-Posada, M. and Benito, R.M., 2002. *Fragmentation fractal dimensions of Vertisol samples: Influence of sieving time and soil pretreatment*. Geoderma 109, 75 – 83.
- Millan, H., Gonzalez-Posada, M., Morilla, A.A. and Perez, E., 2007. *Self – similar organization of Vertisol microstructure: A pore-solid fractal interpretation*. Geoderma 138, 185 – 190.
- Perfect E. and Kay B D., 1991. *Fractal theory applied to soil aggregation*. Soil Sci. Soc. Am. J.: 55, 1552-1558.
- Perfect E., Rasiah V. and Kay B. D. 1992. *Fractal dimension of soil aggregate-size distributions calculated by number and mass*. Soil Sci. Soc. Am. J., 56, 1407- 1409
- Perfect, E. and Kay B.D., 1995. *Applications of fractals in soil and tillage research: a review*. Soil & Till. Res.: 36, 1 – 20.
- Perfect, E. and Blevins, R.L.. 1997. *Fractal characterization of soil aggregation and fragmentation as influenced by tillage treatment*. Soil Sci. Soc. Am. J., 61, 896-900.
- Tisdall, J.M., Cockroft B. and Curen, N., 1978. *The stability of soil aggregates as affected by organic materials , microbial activity and physical disruption*. Aust. J. Soil Res., 16 , pp 9-17 .
- Utomo, W.H. and Dexter, A.R., 1982. *Changes in soil aggregate water stability induced by wetting and drying cycles in non saturated soil*. J. Soil Sci. 33, 623– 637.
- Van Bavel C.H.M., 1949. *Mean weight-diameter of soil aggregates as a statistical index of aggregation*. Soil Sci. Am. Proc.: 14, 20-23

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΖΕΟΛΙΘΟ, ΓΚΑΙΤΙΤΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΩΝ ΜΕΣΩ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ LANGMUIR, FREUNDLICH ΚΑΙ TEMKIN.

Μόλλα Αικ.¹, Δημήρκου Α.¹

¹Εργαστήριο Εδαφολογίας, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Φυτόκου, Ν. Ιωνία, 38446, Βόλος
email: adimirkou@uth.gr, katrinmol@yahoo.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων από γκαιτίτη (G), ζεόλιθο (Z) και τα συστήματα ζεόλιθο – γκαιτίτη (Z-GR) και ζεόλιθο – γκαιτίτη (Z-GY) με σκοπό την χρησιμοποίηση των υλικών αυτών στην αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων, αποβλήτων και εδαφών από αμμωνιακά ιόντα. Για τον λόγο αυτόν χρησιμοποιήθηκαν δείγματα των παραπάνω υλικών σε οκτώ διαφορετικές συγκεντρώσεις αμμωνιακών ιόντων. Στην αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν οι ισόθερμες καμπύλες Langmuir, Freundlich και Temkin. Η καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην Temkin και ο υπολογισμός των σταθερών α , β και της μέγιστης προσρόφησης των αμμωνιακών ιόντων που προσροφούνται από τα βελτιωτικά που μελετήθηκαν παρέχουν την δυνατότητα επιλογής και προσδιορισμού της ποσότητας του βελτιωτικού που πρέπει να προστεθεί ανάλογα με την συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων που θα βρεθεί σε ρυπασμένα ύδατα, απόβλητα και εδάφη. Η μέγιστη προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων από τον γκαιτίτη, Z-GR, Z-GY και ζεόλιθο, η οποία υπολογίστηκε από την ισόθερμο Temkin, είναι 159, 94, 92 and 48 g NH₄⁺ Kg⁻¹ αντίστοιχα.

Λέξεις κλειδιά: προσρόφηση, αμμωνιακά ιόντα, γκαιτίτης, ζεόλιθος

ABSTRACT

In this work the adsorption of ammonium ions by goethite, zeolite, zeolite – goethite (Z-GR) and zeolite – goethite (Z-GY) systems was studied for using them as amendments in contaminated waters, sludges and soils. For this purpose were prepared samples with the above natural materials and with different concentrations of ammonium ions. Langmuir, Freundlich and Temkin models were used to evaluate the experimental data. The best fitting of Temkin isotherm to the experimental results and the determination of α , β constants and the maximum adsorption of the ammonium ions which were adsorbed by the studied materials gives the opportunity to choice and to determinate the amount of the amendment which has to be added according to the concentration of the ammonium ions that will be found in contaminated waters, sludges as well as soils. The maximum adsorption of the ammonium ions which was calculated by Temkin isotherm was 159, 94, 92 and 48g NH₄⁺ kg⁻¹ goethite, Z-GR, Z-GY and zeolite respectively.

Key words : adsorption, ammonium ions, goethite, zeolite

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το άζωτο είναι απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή των φυτών(7,8). Οι κύριες μορφές αζώτου στο έδαφος είναι η νιτρική (NO_3^-) και η αμμωνιακή (NH_4^+) η οποία γρήγορα μετατρέπεται σε νιτρική με την βοήθεια μικροοργανισμών (10). Τα τελευταία χρόνια η αλόγιστη χρήση των αμμωνιακών λιπασμάτων οδήγησε στην ρύπανση των εδαφών και κατά επέκταση των υπόγειων και επιφανειακών νερών από αμμωνιακά. Ιδιαίτερη σημασία έχει αποδοθεί στην αυξημένη συγκέντρωση αμμωνιακών στα υπόγεια νερά και στο πόσιμο νερό σε πολλές περιοχές του πλανήτη. Πολλές μέθοδοι απομάκρυνσης των αμμωνιακών ιόντων από τα νερά έχουν μελετηθεί(7).

Σύμφωνα με τον Dyer A. (1984) οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βελτιωτικά. Συγκεκριμένα, ελέγχουν αποτελεσματικά την ελευθέρωση του αμμωνίου, του αζώτου και του καλίου από τα λιπάσματα.

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλλοπυριτικά ορυκτά μιας ευρείας ομάδας ένυδρων αργιλλοπυριτικών ορυκτών με στενές ομοιότητες στη χημική σύνθεση και τη βασική κρυσταλλική δομή. Είναι αρνητικά φορτισμένοι με αποτέλεσμα να έλκουν κατιόντα τα οποία δεσμεύουν στο εσωτερικό τους (5). Οι ζεόλιθοι φέρουν στην δομή τους κενούς χώρους (κοιλότητες ή κανάλια) οι οποίοι επιτρέπουν την είσοδο (αλλά και την έξοδο και ανταλλαγή) κατιόντων μεγάλων διαστάσεων όπως νατρίου, καλίου, βορίου, ασβεστίου καθώς και μορίων όπως νερού, αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων.

Υπάρχουν περίπου 50 είδη φυσικών ζεόλιθων. Ο πιο συνηθισμένος από αυτούς είναι ο κλινοπτιλόλιθος με χημικό τύπο $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Ο κλινοπτιλόλιθος έχει πολλές εφαρμογές τόσο στην γεωργία όσο και στην κτηνοτροφία. Έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων από γεωργικά και αστικά απόβλητα, αλλά και από το νερό άρδευσης και ύδρευσης, λόγω της δομής του, η οποία επιτρέπει στα αμμωνιακά ιόντα να εισέρχονται στα εσωτερικά του κανάλια. (6).

Ο γκαιτίτης είναι ορυκτό με χημικό τύπο $\alpha\text{-FeOOH}$, ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα.

Ο γκαιτίτης είναι το πιο κοινό οξείδιο του σιδήρου στα εδάφη. Η προσρόφηση επιβλαβών για την υγεία του ανθρώπου κατιόντων από τον γκαιτίτη είναι σημαντική. Στην περίπτωση που η συγκέντρωση των κατιόντων στο έδαφος είναι υψηλή παρατηρείται συσσώρευση αυτών στα φυτά. Ο γκαιτίτης έχει αναγνωριστεί μπορεί και ελέγχει την διαθεσιμότητα των τοξικών ανιόντων και κατιόντων στα φυτά (1).

Η προστασία των εδαφικών πόρων και κατ' επέκταση του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας αποτελούν μια από τις κύριες προτεραιότητες του σύγχρονου ανθρώπου, για τον λόγο αυτό κρίνεται επιτακτική η ανάγκη χρήσης μεθόδων που συμβάλλουν προς την κατεύθυνση αυτή. Για τον σκοπό αυτό στην παρούσα έρευνα μελετάται η αποκατάσταση υδάτων επιβαρυνμένων με αμμωνιακά ιόντα με την χρήση υλικών φιλικών προς το περιβάλλον.

2.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Στην παρούσα εργασία ως προσροφητικά υλικά των αμμωνιακών ιόντων χρησιμοποιήθηκαν ο ζεόλιθος (κλινοπτινόλιθος) της εταιρείας S & B Company (Greece), τα χαρακτηριστικά του οποίου δίνονται στον πίνακα 1, ο γκαιτίτης (FeOOH) ο οποίος παρασκευάστηκε με την μέθοδο Schwertmann και Cornell (2000) και δύο συστήματα ζεόλιθου - γκαιτίτη τα οποία παρασκευάστηκαν με την μέθοδο Dimirkou et al. (2009).

Πίνακα 1. Τα χαρακτηριστικά του Ζεόλιθου

Ζεόλιθος									
pH	CEC meq g ⁻¹	Cond. μS cm ⁻¹	Ca mol L ⁻¹	Mg mol L ⁻¹	Al mol L ⁻¹	K mol L ⁻¹	¹ Na mol L ⁻¹	Si mol L ⁻¹	Hardness (ppm CaCo ₃)
7,53	2,35	293	8,4 *10 ⁻⁴	2,78*10 ⁻⁴	1,1*10 ⁻⁴	4 *10 ⁻⁵	5*10 ⁻⁴	33,6*10 ⁻⁴	112

Για την μελέτη της προσρόφησης των αμμωνιακών ιόντων χρησιμοποιήθηκε ποσότητα υλικού σε τρεις επαναλήψεις με λόγο <<εξωτερικό διάλυμα / προσροφητικό μέσο>> ίσο με 100 / 1 για τον Ζεόλιθο και 100 / 0,2 για τον Γκαιτίτη και τα δύο συστήματα ζεόλιθου - γκαιτίτη, με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης αμμωνιακών ιόντων (200, 300, 400, 500, 1000, 3000, 5000 και 10000 mg L⁻¹) ως NO₃NH₄ σε θερμοκρασία 25 ± 1°C. Έγινε ανακίνηση για 48 ωρών, φυγοκέντρωση και διήθηση. Στο διήθημα προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων με την μέθοδο Kjeldal. Ακολούθησε η στατιστική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων με την χρήση του στατιστικού πακέτου Statgraphics Plus 2.1 και συγκρίθηκε η προσροφούμενη ποσότητα των αμμωνιακών ιόντων από τα 4 βελτιωτικά για τις 8 αρχικές συγκεντρώσεις σύμφωνα με το LSD test για επίπεδο σημαντικότητας 95% (p<0.05.) Τέλος, έγινε η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin.

Οι ισόθερμες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- a. Η ισόθερμος Langmuir στην γραμμικοποιημένη μορφή

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{X_{\max} K} + \frac{C}{X_{\max}}$$

όπου X η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας (mg Kg⁻¹)

X_{max} η μέγιστη προσρόφηση (mg Kg⁻¹)

C η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα ισορροπίας (mg L⁻¹)

K σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης προσρόφησης (L mg⁻¹)

- b. Η Freundlich

$$\log X = \alpha + \beta \log C \quad \text{με } 0 < \beta < 1$$

όπου α, β σταθερές

C η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα ισορροπίας (mg L⁻¹)

K σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης προσρόφησης (L mg⁻¹)

- c. Η Temkin

Η ισόθερμος αυτή είναι μια παραλλαγή της ισόθερμής Langmuir, δέχεται ότι ΔH_a = f(θ), και έχει την μορφή:

$$X = \alpha + \beta \ln C$$

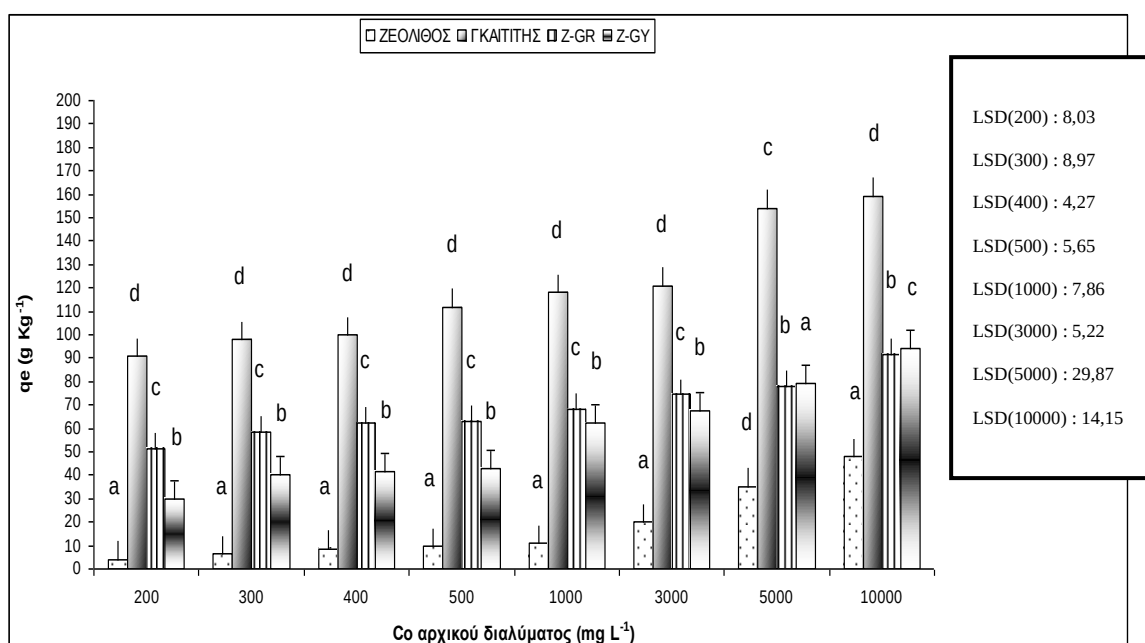
όπου α, β σταθερές

C η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα ισορροπίας (mg L^{-1})

X η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας (mg Kg^{-1})

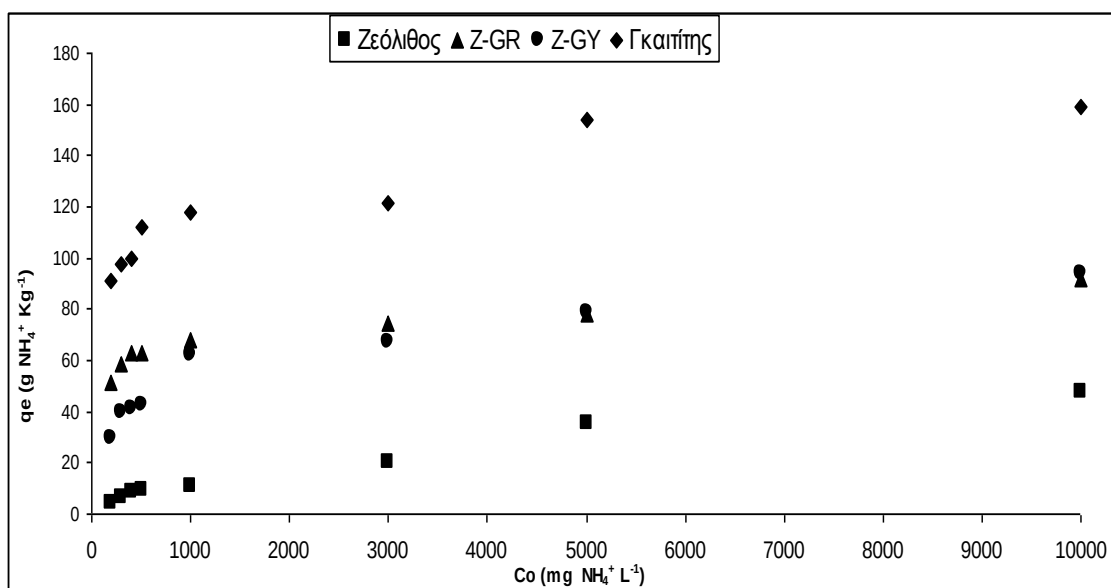
3.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο διάγραμμα 1, το οποίο προκύπτει από την στατιστική επεξεργασία των δεδομένων, φαίνεται ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στην προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων από τα τέσσερα υλικά που μελετήθηκαν για τις 8 αρχικές συγκεντρώσεις.



Διάγραμμα 1. Δεδομένα προσρόφησης των αμμωνιακών ιόντων στα τέσσερα προσροφητικά υλικά που δοκιμάστηκαν.

Από το διάγραμμα 2 προκύπτει ότι η προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων από τα υλικά που μελετήθηκαν αυξάνει καθώς αυξάνει η αρχική συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων στο εξωτερικό διάλυμα. Η ταχύτητα αντίδρασης της προσρόφησης αυξάνει καθώς η αρχική συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων στο εξωτερικό διάλυμα αυξάνεται από 0 μέχρι $1000 \text{mg NH}_4^+ \text{L}^{-1}$ και μειώνεται καθώς η αρχική συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων στο εξωτερικό διάλυμα αυξάνει από 1000 έως $10000 \text{mg NH}_4^+ \text{L}^{-1}$.



Διάγραμμα 2. Προσρόφηση αμμωνιακών ιόντων από ζεόλιθο, γκαιτίτη, σύστημα Z-GR και σύστημα Z-GY ($q_e = \text{g NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$) σε συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης αυτού στο εξωτερικό διάλυμα ($C_o = \text{mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$).

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin φαίνεται από την τιμή του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης των ισοθέρμων (R^2) (πίνακες 2,3 και 4).

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Langmuir ακολουθεί την σειρά $G > Z\text{-GY} > Z\text{-GR} > Z$, στην Freundlich την σειρά $G > Z > Z\text{-GY} > Z\text{-GR}$ και στην Temkin την σειρά $G > Z\text{-GY} > Z > Z\text{-GR}$.

Πίνακας 2. Σταθερά K και συντελεστής γραμμικής συσχέτισης (R^2) της ισόθερμης Langmuir

Langmuir		
	K (L mg ⁻¹)	R ²
Zeolite	1,200	0.6580
Geothite	0,882	0.8625
Z-GR	1,200	0.7197
Z-GY	1,500	0.8390

Πίνακας 3. Σταθερές α (σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα Y) και β (κλίση της ευθείας Y) και συντελεστής γραμμικής συσχέτισης της ισόθερμης (R^2) Freundlich.

Freundlich			
	α	β	R^2
Zeolite	1,9147	2,3243	0,9656
Geothite	0,5064	1,7053	0,9824
Z-GR	4,2262	3,3454	0,8612
Z-GY	5,4949	3,8064	0,9545

Πίνακας 4. Μέγιστη προσρόφηση, σταθερές α (σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα Y), β (κλίση της ευθείας Y) και συντελεστής γραμμικής συσχέτισης (R^2) της ισόθερμης Temkin.

Temkin				
	$X_{\max} (\text{mg Kg}^{-1})$	α	β	R^2
Zeolite	48	242959	43677	0,9834
Geothite	159	1187233	212097	0,9938
Z-GR	91.557	1394237	234686	0,8731
Z-GY	93.972	1293429	218396	0,9843

Η καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην Temkin και ο υπολογισμός των σταθερών α , β και της μέγιστης προσρόφησης των αμμωνιακών ιόντων που προσροφάται από τα βελτιωτικά που μελετήθηκαν παρέχουν την δυνατότητα επιλογής και προσδιορισμού της ποσότητας του βελτιωτικού που πρέπει να προστεθεί ανάλογα με την συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων που θα βρεθεί σε ρυπασμένα ύδατα, απόβλητα και εδάφη. Η μέγιστη προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων από τον γκαιτίτη, Z-GR, Z-GY και ζεόλιθο, η οποία υπολογίστηκε από την ισόθερμο Temkin, είναι 159, 94, 92 and 48 g $\text{NH}_4^+ \text{Kg}^{-1}$ αντίστοιχα.

4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα τέσσερα υλικά που μελετήθηκαν :

1. Υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στη προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων.
2. Η εξίσωση Temkin περιγράφει καλύτερα από τις άλλες εξισώσεις την προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων.
3. Η Temkin περιγράφει πιστά το φαινόμενο της προσρόφησης, άρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να εκτιμηθούν οι σταθερές της και να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για την προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abdus-Salam, N. and Adekola, F. A., 2005. The influence of pH and adsorbent concentration on Adsorption of Lead and Zinc on a natural Goethite. *African Journal of Science Technology* 6 (2), 55-66.
2. Dimirkou, A., Ioannou, Z., Golia, E.E., Danalatos, N., Mitsios, I.K., 2009. Sorptions of Cadmium and Arsenic by goethite and clinoptololite. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 40:259-272
3. Dyer, A. 1984. Uses of natural zeolites. *Chemistry and Industry*, 7: 241- 245.
4. Ioannou, A, Dimirkou, A. and Ioannou, Z., 2001. Comparison of kinetic models for phosphate reaction in goethite, bentonite-goethite (b-g) and kaolinite-goethite systems. *Current Topics in Colloids & Interface* 4:35-56
5. Marcus, B. K. and W.E. Cornier, 1999. Going green with zeolites. *Chemical Engineering progress*, June 1999. <http://www.aiche.org>.
6. Mumpton, F.A., 1999. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 96:3463-3470
7. Rozic, M., Cerjan – Stefanovic, S., kurajica, S. and Vancina, V., 2000. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Resources* 34:3675-3681
8. Sarioglu, M., 2005. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and Purification Technology* 41:1-11
9. Schwertmann U., and R. M. Cornell (2000). *Iron Oxide in the Laboratory*. Weinheim : Wiley – VCH.
10. Sltari, K., Sari, A. and Aydin, M., 2007. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yildzeli) zeolite for environmental quality. *Journal of Hazardous Materials* 141:258-263

Η ΑΝΟΡΓΑΝΟΠΟΙΗΣΗ C ΚΑΙ N ΑΠΟ ΦΥΤΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΚΑΛΑΜΙΩΝ (*Phragmites australis*)

A. Παυλάτου-Βε και Δ. Γιαννούλη

Τομέας Εγγείων Βελτιώσεων, Εδαφολογίας και Γεωργικής Μηχανικής, Γεωπονική
Σχολή, Α.Π.Θ., 54124, Θεσσαλονίκη
ave@agro.auth.gr, dorothisgd@agro.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε συνθήκες εργαστηρίου μελετήθηκε η ανοργανοποίηση του C και N ξερών (ΞΚ) και χλωρών (ΧΛ) καλαμιών από τη λίμνη της Μικρής Πρέσπας σε δύο εδάφη, ένα αμμώδες (1) και ένα μέσης σύστασης (2). Ο χρόνος επώασης των φυτικών υπολειμμάτων ήταν 95 ημέρες. Η ανοργανοποίηση του C των φυτικών υπολειμμάτων επηρεάστηκε από τον τύπο του εδάφους και την περιεκτικότητα σε C των φυτικών ιστών. Στο τέλος των 95 ημερών ο C που ανοργανοποιήθηκε ήταν 48,6 και 41,6% του C που προστέθηκε στο έδαφος, για έδαφος (1) και 53,92 και 52,59% για έδαφος (2), για το (ΞΚ) και (ΧΚ) αντίστοιχα. Η ανοργανοποίηση του N επηρεάστηκε από τον λόγο C/N, από τον τύπο του εδάφους και τη συγκέντρωση του ανόργανου N των εδαφών. Το έδαφος (1) παρουσίασε, σε όλη την περίοδο επώασης, ακινητοποίηση του N και στα δυο είδη καλαμιών ενώ το έδαφος (2) μετά τη διάσπαση του 40% του προστιθέμενου C. Η μεγαλύτερη ένταση ακινητοποίησης N παρουσιάστηκε στη διάσπαση του (ΞΚ) και στα δύο εδάφη.

Λέξεις κλειδιά: ανοργανοποίηση και ακινητοποίηση C και N, C/N, φυτικά υπολείμματα, καλάμια (*Phragmites australis*)

NITROGEN AND CARBON MINERALIZATION OF PLANT (*Phragmites australis*) RESIDUES

A. Pavlatou-Ve and D. Giannouli

Department of hydraulics, Soil Science and Agricultural Engineering, School of
Agriculture, Aristotle University, Thessaloniki 54124, Greece
ave@agro.auth.gr, dorothisgd@agro.auth.gr

ABSTRACT

Laboratory incubation experiments were conducted to study the C and N mineralization of dry (ΞΚ) and green (ΧΛ) phragmites from Lake Mikri Prespa, in a sandy (1) and a loamy (2) soil. The incubation of plant residues was 95 days, and their C mineralization was influenced by soil type, and the carbon content in plant tissues. In the end of 95 days period, the amount of C mineralized was 48.6 and 41.6% of total added C for soil (1) and 53.92 and 52.59% for soil (2), for (ΞΚ) and (ΧΚ) respectively. The N mineralization was influenced by C / N ratio, as much as by soil type and the concentration of inorganic N in soil. Soil (1) was characterized by N immobilization in both samples of phragmites during whole incubation period, while in soil (2), N immobilization was shown only after the decomposition of 40% of added C. The great immobilization intensity (N-to-C) occurred during the decomposition of (ΞΚ) in both soils.

Key words: mineralization and immobilization C and N, C/N, plant residues, *Phragmites australis*

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η προσθήκη κομπόστας φυτικών υπολειμμάτων ως εδαφοβελτιωτικό, σε μια καλλιεργουμένη περιοχή, επηρεάζει την ποιότητα του εδάφους όπως τις φυσικές, βιολογικές και χημικές ιδιότητες του (την περιεκτικότητά τους σε νερό, τη θερμοκρασία τους, την περιεκτικότητά τους σε άζωτο, το pH τους και τη δράση της μικροβιακής δραστηριότητάς τους (Holland and Coleman, 1987)), καθώς και την παραγωγή των καλλιεργειών (Kumar and Goh, 2003, Ke Jin et al., 2008). Η καλύτερη γνώση της ανοργανοποίησης ή της ακινητοποίησης του C και του N των φυτικών υπολειμμάτων καθορίζει την πρακτική μιας καλλιέργειας για την καλύτερη διαχείριση της κομπόστας που δέχεται.

Μία από τις πολλές διαχειρίσεις των καλαμιών ενός καλαμιώνα είναι η δημιουργία κομπόστας και η χρήση της ως εδαφοβελτιωτικό υλικό (Τουμπέλη, 2009). Πολλές μελέτες έχουν γίνει για την αποσύνθεση ή την ανοργανοποίηση του C και του N από άχυρα σιτηρών (Kumar and Goh, 2003, Abiven and Recous, 2007) και άλλων φυτικών ειδών, αλλά καμία πληροφορία δεν υπάρχει για την αποσύνθεση ή την ανοργανοποίηση του C και του N των καλάμων ενός καλαμιώνα.

Σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη της αποσύνθεσης και της ανοργανοποίησης-ακινητοποίησης του C και του N ταυτόχρονα, ξερών (ΞΚ) και των χλωρών (ΧΚ) καλάμων ενός καλαμιώνα σε δύο εδάφη, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν δύο εδάφη. Τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά φαίνονται στον Πίνακα 1. Ο προσδιορισμός τους έγινε όπως περιγράφονται στο U.S.D.A. Agr. Handbook No 60 (1954).

Πίνακας 1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δύο εδαφών.

Εδάφη	(1)	(2)
pH	7,55	8,60
O.O %	1,83	1,90
CaCO ₃ %	0	5,40
Olsen-P mg kg ⁻¹	42,33	64,13
(NO ₃ -N+ NH ₄ -N) mg kg ⁻¹	25,56	45,15
Ολικό N %	0,29	1,18
Μηχανική Σύσταση (%)		
Άμμος	80	31
Ίλύς	10	50
Άργιλος	10	19
Ανταλλάξιμα κατιόντα (me/100gr εδ.)		
Ca ²⁺	3,3	2,48
Mg ²⁺	1,3	3,04
K ⁺	7,86	8,21
Na ⁺	0,10	2,96
ΙΑΚ	12,59	16,69
ESP %	0,80	17,74
Υδατοχωρ. %	15,00	40,80

Ξερά και χλωρά (νεαρά) καλάμια συλλέχτηκαν από την λίμνη Μικρή Πρέσπα. Αποξηράνθηκαν στους 55⁰C μέχρι σταθερού βάρους. Κατόπιν προσδιορίστηκε η ξερά ουσία τους και έγιναν οι χημικές αναλύσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Χημικά χαρακτηριστικά των ξηρών και χλωρών καλάμων

	(ΞΚ)	(ΧΚ)
C %	55,25	52,23
N%	0,29	0,93
C/N	190,5	56,16
Κυτταρίνη %	65,5	56,9
Λιγνίνη %	12,3	9,6

Ανοργανοποίηση C

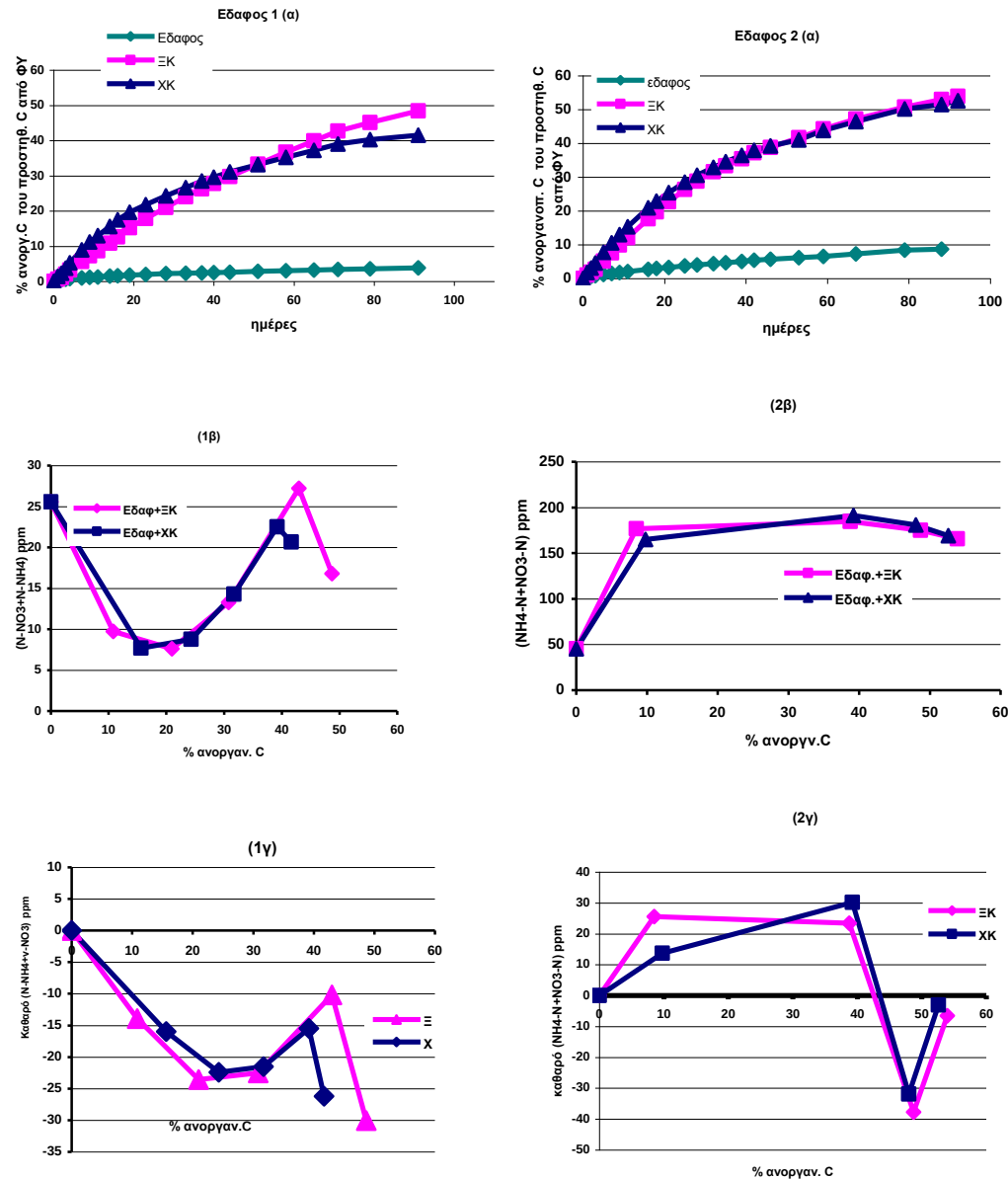
Όλα τα φυτικά δείγματα κόπηκαν σε μέγεθος 1-2 mm. Φυτικό υλικό, από χλωρό και ξηρό καλάμι, 5 g ανακατεύθηκε με 100 gr έδαφος. Τα εδαφικά δείγματα με ή με χωρίς φυτικό υλικό τοποθετήθηκαν σε γυάλινα δοχεία και επωαστήκαν σε θερμοκρασία 25⁰C με υγρασία 80% της υδατοχωρητικότητας των για 95 ημέρες. Το CO₂ που παράγονταν παγιδεύονταν σε 10 ml 0,3M NaOH που είχε τοποθετηθεί στο δοχείο. Σε τακτά χρονικά διαστήματα το CO₂ προσδιορίζονταν ογκομετρικά παρουσία BaCl₂ με 0,1 N HCl (Anderson and Domsch, 1989). Κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης και για 1 h τα δοχεία παρέμεναν ανοικτά για ανανέωση του εδαφικού αέρα με O₂, ενώ η υγρασία ελέγχεται να παραμένει σταθερή στο 80% της υδατοχωρητικότητας των (Ke Jin et al., 2008).

Ο καθαρός ανοργανοποιημένος C υπολογιζόταν από τη διαφορά μεταξύ του CO₂ που παράγονταν από το έδαφος με το φυτικό υλικό και από το CO₂ που παράγονταν από το έδαφος. Ο καθαρός ανοργανοποιημένος C εκφράζεται ως επί τοις εκατό του ολικού C που προτίθετο. Υπήρχαν τρεις επαναλήψεις

Ανοργανοποίηση N

Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, όπως και με τη ανοργανοποίηση του C. Σε τακτά χρονικά διαστήματα (ανά 20 περίπου ημέρες) 5 g έδαφος, από τα γυάλινα δοχεία ανακινείται με 50 ml KCl 1M για 1 h. Στο διαυγές εκχύλισμα προσδιορίζονταν το NO₃-N με την μέθοδο των Norman et al., (1985) και στο ίδιο εκχύλισμα προσδιορίζονταν το NH₄-N με την μέθοδο των Nelson, 1983 και Mulvaney, (1996). Το ολικό ανόργανο N υπολογιζόταν σαν άθροισμα του NO₃-N και NH₄-N. Το καθαρό ανοργανοποιημένο N προέκυπτε από τη διαφορά μεταξύ του αθροίσματος (NO₃-N και NH₄-N) που παραγόταν από το έδαφος μαζί με το φυτικό υλικό και του αθροίσματος (NO₃-N και NH₄-N) που παραγόταν από το έδαφος. Υπήρχαν τρεις επαναλήψεις.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



Σχήμα 1. (α) το αθροιστικό ποσοστό % του C που ανοργανοποιήθηκε από τη φυτική μάζα του χλωρού (ΧΚ) και ξερού (ΞΚ) καλαμιού, (β) η συγκέντρωση του ανόργανου αζώτου στο (έδαφος + φυτικό υλικό) ανά ανοργαν. C %. (γ) η καθαρή συγκέντρωση του ανόργανου αζώτου στο (έδαφος + φυτικό υλικό) ανά ανοργαν. C %, στο έδαφος (1) και (2)

Ποιότητα των φυτικών υπολειμμάτων

Τα φυτικά υπολείμματα προέρχονταν από την ίδια περιοχή και από το ίδιο είδος φυτού (*Phragmites australis*). Διέφεραν ως προς την ηλικία τους. Το (ΞΚ) περιείχε περισσότερο C, κυτταρίνη και λιγνίνη και λιγότερο N από το (ΧΚ). (Πιν. 2). Ο λόγος C/N ήταν για το (ΞΚ) 190,5 και για το (ΧΚ) 56,16.

Ανοργανοποίηση C

Τα εδάφη διέφεραν: (Πιν. 1) ως προς την περιεκτικότητα τους σε ολικό άζωτο 0,29 και 1,18 % και ανόργανο άζωτο 42,33 και 64,13 mg kg⁻¹ καθώς και στην κοκκομετρική σύσταση τους, αμμώδες και μέσης συστάσεως εδάφη για το (1) και (2) έδαφος αντίστοιχα.

Πίνακας 3. Ρυθμός ανοργανοποίησης C (-k mg/ημερ.) που υπολογίστηκε από της πρώτης τάξης κινητικής εξίσωσης στα δύο εδάφη, για το ξηρό (ΞΚ) και το χλωρό (ΧΚ) καλάμι.

-k (mg C ημέρες ⁻¹)					
Έδαφος (1)			Έδαφος (2)		
ημέρες	ΞΚ	ΧΚ	ημέρες	ΞΚ	ΧΚ
9		0,245	9		0,227
11	0,222	0,190	11	0,192	
19		0,086	18	0,090	0,082
23	0,075		21	0,070	
79	0,010		67	0,010	0,010
91		0,010	95	0,006	0,006
95	0,008	0,010			

Το συνολικό ποσοστό C που ανοργανοποιήθηκε κατά την επώαση των 95 ημερών, ήταν 48,6 και 41,6% του C που προστέθηκε στο έδαφος, για έδαφος (1) και 53,92 και 52,59% για έδαφος (2), για το (ΞΚ) και (ΧΚ) αντίστοιχα (Σχ.1α,1β). Η διαφορά των ποσοστών ανοργανοποίησης του C μεταξύ των καλαμιών, αν και μη σημαντική ($p < 0,05$), πιθανόν να οφείλεται στην διαφορετική περιεκτικότητα των φυτικών υλικών σε C (Πιν.2). Η μεγάλη συγκέντρωση αζώτου του εδάφους (2) φαίνεται να μην επηρέασε το συνολικό ποσοστό του ανοργανοποιημένου C (Ke Jin et al., 2008) που αν και αυξήθηκε, στο έδαφος (2), η αύξηση δεν ήταν σημαντική ($p < 0,05$) σε σύγκριση με το έδαφος (1), αυτή η αύξηση πιθανόν να οφείλεται στον τύπο του εδάφους (2) (μέσης σύσταση). Τα ίδια περίπου ποσά ανοργανοποιημένου C, με την μελέτη αυτή, βρήκαν και οι Li Yulin et al., (2008) σε πείραμα αποσύνθεσης, για 28 ημέρες, ξερών φύλλων καλαμιών κατω από ελεγχόμενες συνθήκες. Η διάσπαση της οργανικής ουσίας ή γενικά των οργανικών υλικών μπορεί να περιγραφεί από την πρώτη τάξης κινητική εξίσωση (Olson, 1963, Godshalk and Wetzel, 1978). Η σταθερά -k (mg/ημερ.) που υπολογίζεται από την εξίσωση αυτή δίδει τον ρυθμό ανοργανοποίησης του C των οργανικών ενώσεων. Οι Sylvia et al (2005) δημοσίευσαν ότι οι τιμές -k

(mgC/ημερ.), 0,2, 0,08 και 0,01 αντιστοιχούν στον ρυθμό ανοργανοποίησης των σακχάρων και αμινοξέων, των κυτταρίνων και ημικυτταρίνων και της λιγνίνης αντίστοιχα, όταν μελετούνται σε συνθήκες εργαστηρίου. Από τον Πιν. 3 φαίνεται ότι οι υδατάνθρακες του (ΞΚ), διασπάστηκαν για το έδαφος (1) και (2) περίπου την 11^η ημέρα ενώ του (ΧΚ) την 9^η ημέρα. Οι κυτταρίνες και ημικυτταρίνες άρχισαν να διασπώνται για το (ΞΚ) του εδάφους (1) την 23^η ημέρα και μεταξύ την 18^η και 21^η του εδάφους (2) ενώ του (ΧΚ) την 19^η ημέρα του εδάφους (1) και την 18^η του εδάφους (2). Η λιγνίνη στο έδαφος (1) άρχισε να διασπάται από την 79^η ημέρα για το (ΞΚ) και για το (ΧΚ) από την 91^η ενώ στο έδαφος (2) και το (ΞΚ) και (ΧΚ) την 67^η ημέρα. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η διάσπαση των τριών μορφών οργανικής ύλης γινόταν πιο γρήγορα στο έδαφος (2). Αυτό πιθανόν να οφείλεται στον τύπο του εδάφους (2). Μεταξύ των καλαμιών και στα δύο εδάφη, φαίνεται ότι η ανοργανοποίηση του C των φυτικών ιστών ήταν πιο γρήγορη στο (ΧΚ) από (ΞΚ), πιθανόν γιατί ο λόγος C/N του ξερού καλαμιού ήταν πιο μεγαλύτερος από το χλωρό καλάμι.

Ανοργανοποίηση N

Ο μεγάλος λόγος C/N των δυο ειδών καλαμιών, η διαφορετική συγκέντρωση N αλλά και ο διαφορετικός τύπος των εδαφών φαίνεται ότι επηρέασε την ανοργανοποίηση του N τόσο στο (ΞΚ) όσο και στο (ΧΚ) (Σχημ. 1β, 2β). Το έδαφος (1) παρουσίασε, σε όλη την περίοδο επώασης, ακινητοποίηση του N και στα δυο είδη καλαμιών ενώ το έδαφος (2) μετά την διάσπαση του 40% του προστιθέμενου C. Η συγκέντρωση του N στο έδαφος φαίνεται να επηρέασε την "μορφή" της ανοργανοποίησης του N. Η ένταση της ακινητοποίησης του N εκφράζεται ως η μέγιστη ακινητοποίηση N ανά μονάδα προστιθέμενου C (Recous et al., 1995) και υπολογίζεται από την σχέση C προς N κατά την διάρκεια της αποσύνθεσης. Οι Malhi et al., (2001) έχουν δημοσιεύσει διάφορες τιμές έντασης της ακινητοποίησης N, που έγιναν σε συνθήκες εργαστηρίου, σε διαφορετικά οργανικά υλικά και οι οποίες κυμαίνονται από 15 μέχρι 35mg N kg⁻¹ προστιθέμενου C. Η ένταση της ακινητοποίησης N στο έδαφος (1) κυμαινόταν από 30 μέχρι 25 mg N kg⁻¹ προστιθέμενου C για το (ΞΚ) και για το (ΧΚ) ενώ στο έδαφος (2) από 38 μέχρι 32 mg N kg⁻¹ προστιθέμενου C για το (ΞΚ) και για το (ΧΚ) (Σχημ. 1γ, 2γ). Η διαφορά της έντασης ανοργανοποίησης στα δύο εδάφη φαίνεται να οφείλεται στον διαφορετικό τύπο των εδαφών, ενώ οι διαφορές μεταξύ των ειδών καλαμιού στον λόγο C/N των ιστών τους.

Η καθαρή ακινητοποίηση του N δείχνει ότι η κατάλληλη διαχείριση των καλαμιών ως εγγειοβελτιωτικό μπορεί να ελαττώσει την συγκέντρωση των νιτρικών και να εμποδίσει την μετακίνηση τους στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα, ενώ η μη καθαρή ανοργανοποίηση δείχνει τα αποθέματα N για την επόμενη χρονική περίοδο καλλιέργειας.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ανοργανοποίηση N και C από ξερά και χλωρά φυτικά υπολείμματα των καλαμιών είχε μικρή όχι σημαντική διαφορά ($p < 0,05$) μεταξύ τους. Στο (ΧΚ) η ανοργανοποίηση του C, ήταν πιο γρήγορη από το (ΞΚ), οφειλόμενη πιθανόν στο διαφορετικό λόγο C/N των φυτικών ιστών. Ο τύπος του εδάφους επηρέασε την ανοργανοποίηση N και C. Το ποσοστό του C που ανοργανοποιήθηκε στο αμμώδες έδαφος ήταν μικρότερο (μη σημαντική διαφορά ($p < 0,05$)) από ότι του μέσης σύστασης εδάφους. Η ανοργανοποίηση του N επηρεάστηκε από τον τύπο του εδάφους, από την συγκέντρωση του ανόργανου N στο έδαφος καθώς και από τον λόγο C/N των φυτικών ιστών. Στο αμμώδες έδαφος, καθ' όλη την διάρκεια επώασης, υπήρξε ακινητοποίηση N

ενώ στο μέσης σύστασης έδαφος, μετά την διάσπαση του 40% του προστιθέμενου C. Η μεγαλύτερη ένταση ακινητοποίησης N παρουσιάστηκε στην διάσπαση του (ΞΚ) και στα δύο εδάφη.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abiven, S. and Recous, S., 2007. *Mineralization of crop residues on the soil surface or incorporated in the soil under controlled conditions*. Bio Fertil Soils, 43: 849-852
- Anderson, T.H. and Domsch, K.H., 1989. *Ratios of microbial biomass carbon to total organic carbon in arable soils*. Soil Biol Biochem, 21: 471-479
- Godshalk, G.L. and Wetzel, R.G., 1978. *Decomposition of aquatic angiosperms. II. Particulate components*. Aquat Bot, 5: 301-327
- Holland, E.A. and Coleman, D.C., 1987. *Litter placement effects on microbial and organic matter dynamics in an agrosystem*. Ecology, 68: 425-433
- Ke, J., Sleutel, S., De Neve, S., Gabriels, D., Dianxiong, C., Jiyun, J., Hofman, G., 2008. *Nitrogen and carbon mineralization of surface-applied and incorporated winter wheat and peanut residues*. Bio Fertil Soils, 44: 661-665
- Kumar, K. and Goh, K.M., 2003. *Nitrogen release from crop residues and organic amendments as affected by biochemical composition*. Commun Soil Sci Plant Anal, 34: 2441-2460
- Malhi, S.S., Grant, C.A., Johnston, A.M., Gill, K.S., 2001. *Nitrogen fertilization management for no-till cereal production in the Canadian Great Plains: a review*. Soil Till Res, 60: 101-122
- Mulvaney, R.L., 1996. *Nitrogen – inorganic forms*. In: Sparks DL et al (Editors), Methods of soil analysis. Part 3. SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI, pp. 1123-1184
- Nelson, D. W., 1983. *Determination of ammonium in KCl extracts of soils by the salicylate method*. Commun. Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 1051-1062
- Norman, R. J., Edberg J. C., and Stucki J. W. 1985. *Determination of nitrate in Soil Extracts by Dual-wavelength Ultraviolet Spectrophotometry*. Soil Sci. Soc. Am. J. 49: 1182-1185
- Olson, J.S., 1963. *Energy storage and the balance of producers and decomposition in ecological systems*. Ecology, 44: 322-330
- Sylvia, D. M., Fuhrmann, J. J., Hartel, P. G., and Zuberer, D. A. 2005. *Principles and applications of Soil Microbiology*. 2nd ed. Pearson Prentice Hall ISBN 0-13-094117-4
- Τουμπέλη, Α. Δ. 2009. Χρήση φυτικού υλικού από καλάμιώνες (*Phragmites australis*) για παρασκευή κομπόστας και η εφαρμογή της σε καλλιέργεια τομάτας Σαντορίνης. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Υπηρεσία Δημοσιευμάτων, Α.Π.Θ. Σελ. 141.
- Recous, S., Robin, D., Darwis, D., Mary, B., 1995. *Soil inorganic N availability: effect on maize residue decomposition*. Soil Biol Biochem, 27(12): 1529-1538
- Yulin, L., Quingtao, M., Xueyong, Z., Jianyuan, C., 2008. *Relationship between fresh leaf traits and leaf litter decomposition of 20 plant species in Kerqin sandy land, China*. Acta Ecologica Sinica, 28(6): 2486-2492

ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΤΗΣ ΒΕΛΤΙΣΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ.

Αναστόπουλος Ι., Ιωάννου Δ. και Καλλιάνου Χ.

Εργαστήριο Γεωργικής Χημείας
Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Ιερά οδός 75, Τ.Κ. 118 55, Αθήνα.
Fax: 210-5294092 E-mail: dioannou@aua.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Φυσικός ζεόλιθος που εξορύσσεται στην Ελλάδα χρησιμοποιήθηκε για την ταυτόχρονη απομάκρυνση Zn^{2+} , Cu^{2+} και Cd^{2+} από υδατικό διάλυμα. Τα πειραματικά δεδομένα εφαρμόστηκαν στις εξισώσεις του Langmuir, του Freundlich και του Temkin στη γραμμική και στη μη γραμμική τους μορφή. Ο γραμμικός συντελεστής συσχέτισης (R^2) χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο της περιγραφής των πειραματικών δεδομένων από τα μοντέλα, ενώ για την τελική επιλογή του πιο κατάλληλου μοντέλου έγινε έλεγχος της τιμής χ^2 (Chi-Square test) και υπολογισμός της μέσης ρίζας τετραγωνικού σφάλματος, RMSE (Root Mean Square Error). Η προσρόφηση του Zn^{2+} περιγράφεται καλύτερα από την ισόθερμη του Langmuir, του Cu^{2+} από την ισόθερμη του Temkin και του Cd^{2+} από την ισόθερμη του Freundlich.

Λέξεις κλειδιά: ζεόλιθος, ισόθερμες, γραμμική μέθοδος, μη-γραμμική μέθοδος.

PREDICTION OF OPTIMUM SORPTION ISOTHERM: COMPARISON OF LINEAR AND NON-LINEAR METHOD

Anastopoulos I., Ioannou D., and Kallianou Ch.

Laboratory of Agricultural Chemistry, Agricultural University of Athens,
Iera Odos 75, 118 55 Botanikos, Athens, Greece
E-mail: dioannou@aua.gr

ABSTRACT

Natural zeolite cropped out from Greece was used for the simultaneous removal of Zn^{2+} , Cu^{2+} και Cd^{2+} from aqueous solution. Experimental data were fitted to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm equations in linear and non linear form. Coefficient correlation (R^2) was used to test the fit of isotherms to experimental data. However, the statistical tools χ^2 (Chi-Square test) and RMSE (Root Mean Square Error) were used. If data from the model are similar to experimental data, χ^2 and RMSE will be small number. Langmuir isotherm proved to describe better the Zn^{2+} removal, Temkin isotherm Cu^{2+} removal and Freundlich isotherm Cd^{2+} removal from zeolite.

Keywords: zeolite, isotherms, linear method, non-linear method.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ισόθερμες προσρόφησης χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την περιγραφή και την πρόβλεψη των σχέσεων στην χημική ισορροπία μεταξύ του προσροφητικού μέσου και της προσροφημένης ουσίας, δίνοντας πληροφορίες για την ικανότητα προσρόφησης της προσροφημένης ουσίας από το προσροφητικό μέσο σε συγκεκριμένη τιμή θερμοκρασίας και pH. Πειράματα Batch πραγματοποιούνται για τον υπολογισμό των παραμέτρων των ισόθερμων προσρόφησης. Η γραμμική προσέγγιση επιλέγεται συχνά για να αποφασίσουμε την πιο κατάλληλη ισόθερμη προσρόφησης. Η γραμμική μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων μέσω του γραμμικού μετασχηματισμού των ισόθερμων μοντέλων χρησιμοποιείται ευρέως στην επαλήθευση των πειραματικών δεδομένων και στην επιλογή της πιο κατάλληλης ισόθερμης χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης R^2 . Όσο πιο κοντά στη μονάδα είναι ο συντελεστής συσχέτισης R^2 , τόσο καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από την ισόθερμη προσρόφησης. Τα τελευταία χρόνια, πάρα πολλές μέθοδοι ανάλυσης σφάλματος χρησιμοποιούνται ευρύτατα όπως ο συντελεστής προσδιορισμού (r^2), το άθροισμα τετραγώνων των σφαλμάτων (SSE), το μέσο σχετικό σφάλμα (AvRE), το άθροισμα των απόλυτων σφαλμάτων (SAE), ο έλεγχος της τιμής χ^2 (Chi-squared test) και η μέση ρίζα τετραγωνικού σφάλματος RMSE (Ho et al., 2005; Kymar, 2007; Ncibi et al., 2008). Σε αυτήν την εργασία έγινε σύγκριση της γραμμικής και μη γραμμικής προσέγγισης τριών ισόθερμων (Langmuir, Freundlich και Temkin), στην ταυτόχρονη απομάκρυνση Zn^{2+} , Cu^{2+} και Cd^{2+} από φυσικό ζεόλιθο.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Το δείγμα ζεόλιθου που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από την εταιρεία Αργυρομεταλλευμάτων & Βαρυντίνης Α.Ε. Πρόκειται για φυσικό ζεόλιθο, με διάμετρο κόκκων 0-0.15 mm. Περιέχει κλινοπτινόλιθο >85% και <15% αστρίου (Αναστόπουλος, 2009).

Όλα τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας της εταιρείας Merc και απεσταγμένο νερό. Παρασκευάστηκαν πρότυπα σύνθετα διαλύματα Zn(II)-Cu(II)-Cd(II) χρησιμοποιώντας τα νιτρικά άλατα αυτών, σε απεσταγμένο νερό. Αραιά διαλύματα NaOH και HNO_3 (0.01 M ή 0.1 M) αντίστοιχα, χρησιμοποιήθηκαν για τη ρύθμιση του pH.

Σε πλαστικά φιαλίδια των 50 mL μεταφέρθηκαν 0.4 g φυσικού ζεόλιθου και προστέθηκαν 40 mL σύνθετου διαλύματος διαφορετικών συγκεντρώσεων (10, 20, 30, 40, 50 mg/L). Η τιμή pH του σύνθετου διαλύματος ρυθμίστηκε στο 5.0 με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων βάσης (NaOH) ή οξέος (HNO_3). Τα φιαλίδια ανακινήθηκαν στις 140 rpm για 20 ώρες και σε θερμοκρασία $24 \pm 1^\circ C$. Μετά την ανακίνηση, καταγράφηκε η τιμή pH του αιωρήματος. Ακολούθησε φυγοκέντρηση (5 min, 3500 rpm) και διήθηση. Ο προσδιορισμός τόσο της αρχικής συγκέντρωσης των κατιόντων μετάλλων όσο και της εναπομείνουσας μετά την προσρόφηση αυτών από το ζεόλιθο, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης Varian SpectraA300. Η τιμή του pH στα διαλύματα προσδιορίστηκε με pH-μετρο Crison micropH 2002.

Τα πειράματα έγιναν σε τρεις επαναλήψεις. Το ποσοστό του μετάλλου που προσροφήθηκε προσδιορίστηκε ως εξής:

$$\text{Ποσοστό προσροφημένου μετάλλου (\%)} = \frac{C_{\text{αρχ}} - C_{\text{τελ}}}{C_{\text{αρχ}}} \times 100 \quad (1)$$

όπου, $C_{\text{αρχ}}$ και $C_{\text{τελ}}$ είναι οι συγκεντρώσεις του κατιόντος μετάλλου στα αρχικά και τελικά διαλύματα, αντίστοιχα.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Ισόθερμες προσρόφησης

Προκειμένου να βελτιωθεί ο σχεδιασμός ενός συστήματος προσρόφησης να απομακρύνει μέταλλα από υδατικά διαλύματα είναι σημαντικό να καθοριστεί η ιδανικότερη συσχέτιση για την καμπύλη ισορροπίας. Υπάρχουν πολλές θεωρίες που σχετίζονται με την ισορροπία προσρόφησης και ανάμεσα στις ισόθερμες που χρησιμοποιούνται είναι του Langmuir (1-4), Freundlich και Temkin. Οι μαθηματικές εξισώσεις των μοντέλων αυτών παρατίθενται στον Πίνακα 1. Οι παράμετροι που υπολογίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα τόσο για τη γραμμική και για τη μη γραμμική ανάλυση παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων απεικονίζεται στα Σχήματα 1 και 2.

Ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) χρησιμοποιήθηκε για μας δείξει αν οι αντιδράσεις προσρόφησης περιγράφονται από τα μοντέλα, ενώ για την τελική επιλογή του πιο κατάλληλου μοντέλου έγινε έλεγχος της τιμής χ^2 (Chi-Square) και της μέσης ρίζας του τετραγωνικού σφάλματος RMSE (Root Mean Square Error), οι οποίες δηλώνουν τη συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιζόμενων τιμών της προσρόφησης (Πίνακας 3). Όσο μικρότερες είναι οι τιμές του χ^2 και του RMSE, τόσο πιστότερα περιγράφει το μοντέλο την αντίδραση προσρόφησης.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e,m})^2}{q_e} \quad (1)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (q_e - q_{e,m})^2} \quad (2)$$

Πίνακας 1. Γραμμικές και μη-γραμμικές εξισώσεις ισόθερμων

Ισόθερμες	Μη-Γραμμική Μορφή	Γραμμική Μορφή
Langmuir 1		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{b_L q_m}$
Langmuir 2	$q_e = q_m \frac{b_L C_e}{1 + b_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{b_L q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$
Langmuir 3		$q_e = q_m - \left(\frac{1}{b_L} \right) \frac{q_e}{C_e}$
Langmuir 4		$\frac{q_e}{C_e} = b_L q_m - b_L q_e$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$
Temkin	$q_e = B_T \ln(K_T C_e)$	$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$

3.1.1 Γραμμική προσέγγιση

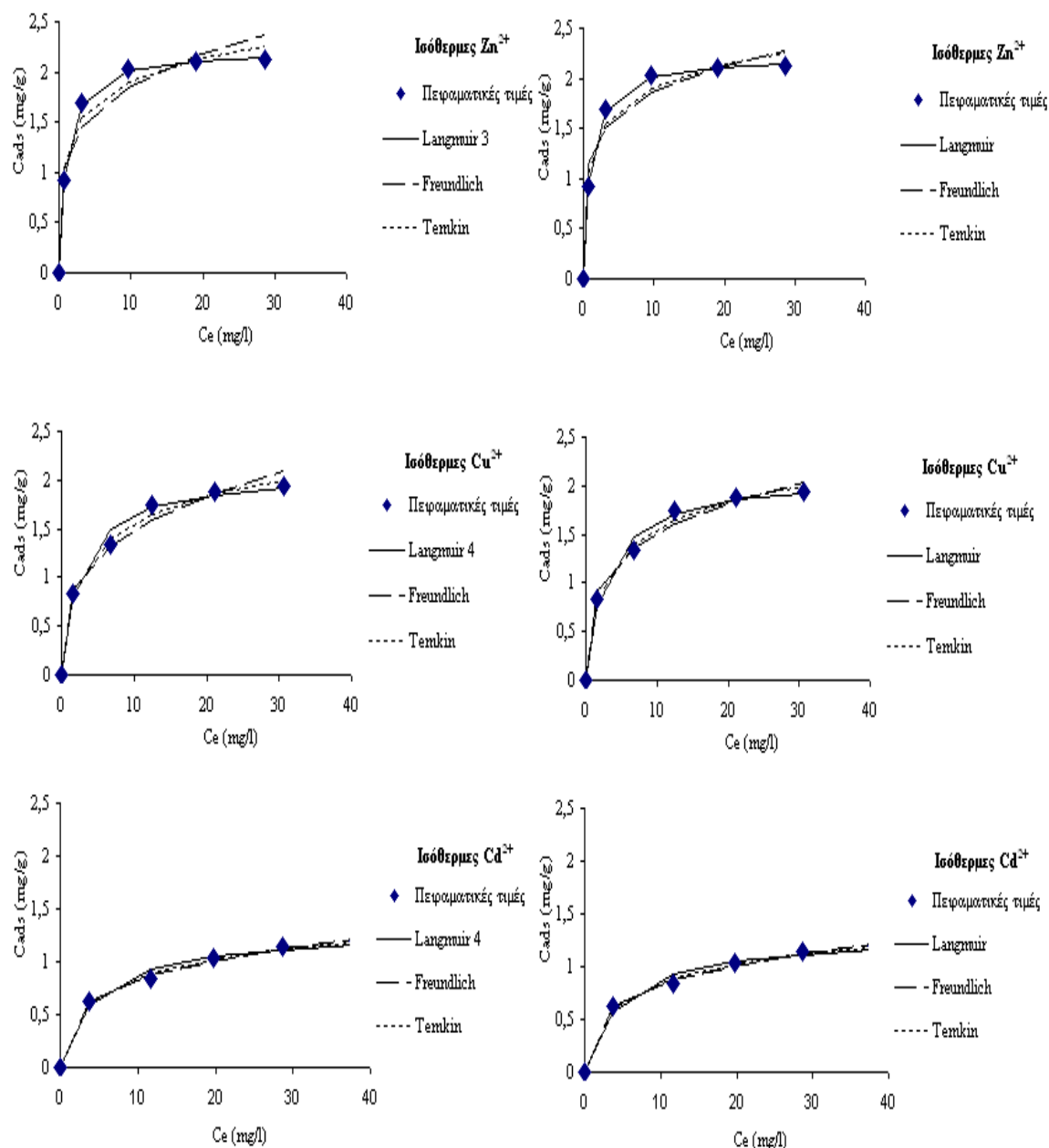
Παρατηρώντας το Σχήμα 2, καθώς και τις παραμέτρους του Πίνακα 2, διαπιστώνουμε ότι διαφορετικές γραμμικές εξισώσεις Langmuir δείχνουν διαφορετικές παραμέτρους για τα ίδια πειραματικά δεδομένα των μετάλλων που μελετήθηκαν, δηλώνοντας την πολυπλοκότητα και τα σφάλματα στον υπολογισμό των παραμέτρων που παρατηρούνται κατά την γραμμικοποίηση των μοντέλων. Έτσι, η προσροφητική ικανότητα q_m για τον Zn^{2+} βρέθηκε να είναι 2.20361 mg/g (Langmuir 1) και 2.23164 mg/g (Langmuir 2), για το Cu^{2+} βρέθηκε να είναι 2.13858 mg/g (Langmuir 1) και 1.99124 mg/g (Langmuir 2) και για το Cd^{2+} βρέθηκε να είναι 1.35026 mg/g (Langmuir 1) και 1.22175 mg/g (Langmuir 2). Με άλλα λόγια η μετατροπή της μη γραμμικής ισόθερμης σε γραμμική ισόθερμη δείχνει να αλλάζει τις συναρτήσεις σφάλματος καθώς επίσης και τη διακύμανση και την κανονικότητα των υποθέσεων των μεθόδων των ελαχίστων τετραγώνων (Kinniburgh, 1986; Ho and Wang, 2004). Ο συντελεστής συσχέτισης R^2 για τους διαφορετικούς τύπους Langmuir για τον Zn^{2+} κυμαίνεται από 0.99910-0.99994, για τον Cu^{2+} 0.96360-0.99860 και για το Cd^{2+} 0.93730-0.99680. Σύμφωνα με το συντελεστή συσχέτισης τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται καλύτερα στις ισόθερμες Langmuir 1 και Langmuir 2 (Kinniburgh, 1986) και στα τρία κατιόντα μετάλλων που μελετήθηκαν. Στην ισόθερμη του Freundlich ο συντελεστής συσχέτισης για τον Zn^{2+} είναι 0.93867 για το Cu^{2+} 0.98509 και για το Cd^{2+} 0.99589. Επίσης, ο ίδιος συντελεστής, για την ισόθερμη του Temkin για τον Zn^{2+} είναι 0.96208, για το Cu^{2+} 0.98818 και για το Cd^{2+} 0.99086. Ο συντελεστής συσχέτισης όσο πιο κοντά είναι στη μονάδα, υποδηλώνει ότι τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από τις αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης. Όσον αφορά τους τέσσερις τύπους του Langmuir, ο μικρότερος συντελεστής συσχέτισης υποδηλώνει ότι ο αντίστοιχος τύπος γραμμικοποίησης δεν ενδείκνυται για την περιγραφή της προσρόφησης. Για την τελική επιλογή της καταλληλότερης ισόθερμης προσρόφησης, έγινε έλεγχος της τιμής χ^2 και της μέσης ρίζας του τετραγωνικού σφάλματος, RMSE (Πίνακας 3). Στον Zn^{2+} η ισόθερμη Langmuir 3, εμφανίζει τις μικρότερες τιμές χ^2 και RSME από τις υπόλοιπες ισόθερμες και στην περίπτωση του Cd^{2+} η ισόθερμη Langmuir 4, υποδηλώνοντας την καταλληλότητά της για την περιγραφή της προσρόφησης. Στον Cu^{2+} η ισόθερμη Temkin και στο Cd^{2+} η ισόθερμη του Freundlich, παρουσιάζουν τις μικρότερες τιμές χ^2 και RMSE και επομένως είναι καταλληλότερες για την περιγραφή της προσρόφησης. Γενικά ο συντελεστής συσχέτισης R^2 δεν είναι ο καταλληλότερος για την περιγραφή της προσρόφησης (Sybramanyam and Das, 2009).

3.1.2 Μη-γραμμική προσέγγιση

Στην παρούσα εργασία παράλληλα με τη γραμμική μέθοδο έγινε και μη-γραμμική προσέγγιση προκειμένου να προσδιοριστούν οι παράμετροι της προσρόφησης. Χρησιμοποιώντας τη μη-γραμμική μέθοδο δεν υπεισέρχονται προβλήματα με τις μετατροπές των μη γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων προσρόφησης σε γραμμικές μορφές και το σφάλμα παραμένει σταθερό. Ωστόσο, κατά την γραμμικοποίηση η συνεισφορά του σφάλματος μπορεί να αλλάξει προς το καλύτερο ή προς το χειρότερο (Ho, 2004; Kumar and Sivanesan, 2005). Έτσι, η μη γραμμική μέθοδος αποτελεί καλύτερο τρόπο στον υπολογισμό των παραμέτρων των ισόθερμων κατά την οποία αποφεύγονται τέτοια σφάλματα (Kumar, 2007). Και για τα τρία κατιόντα μετάλλων οι τιμές του χ^2 και του συντελεστή συσχέτισης για τη μη-γραμμική μέθοδο αναγράφονται στους Πίνακες 2 και 3 αντίστοιχα. Όσον αφορά την ισόθερμη του Langmuir ο συντελεστής συσχέτισης και για τα τρία κατιόντα μετάλλων κυμαίνεται από 0.99717-0.99929.

Πίνακας 2. Ισόθερμοι παράμετροι του Zn^{2+} , Cu^{2+} και Cd^{2+}

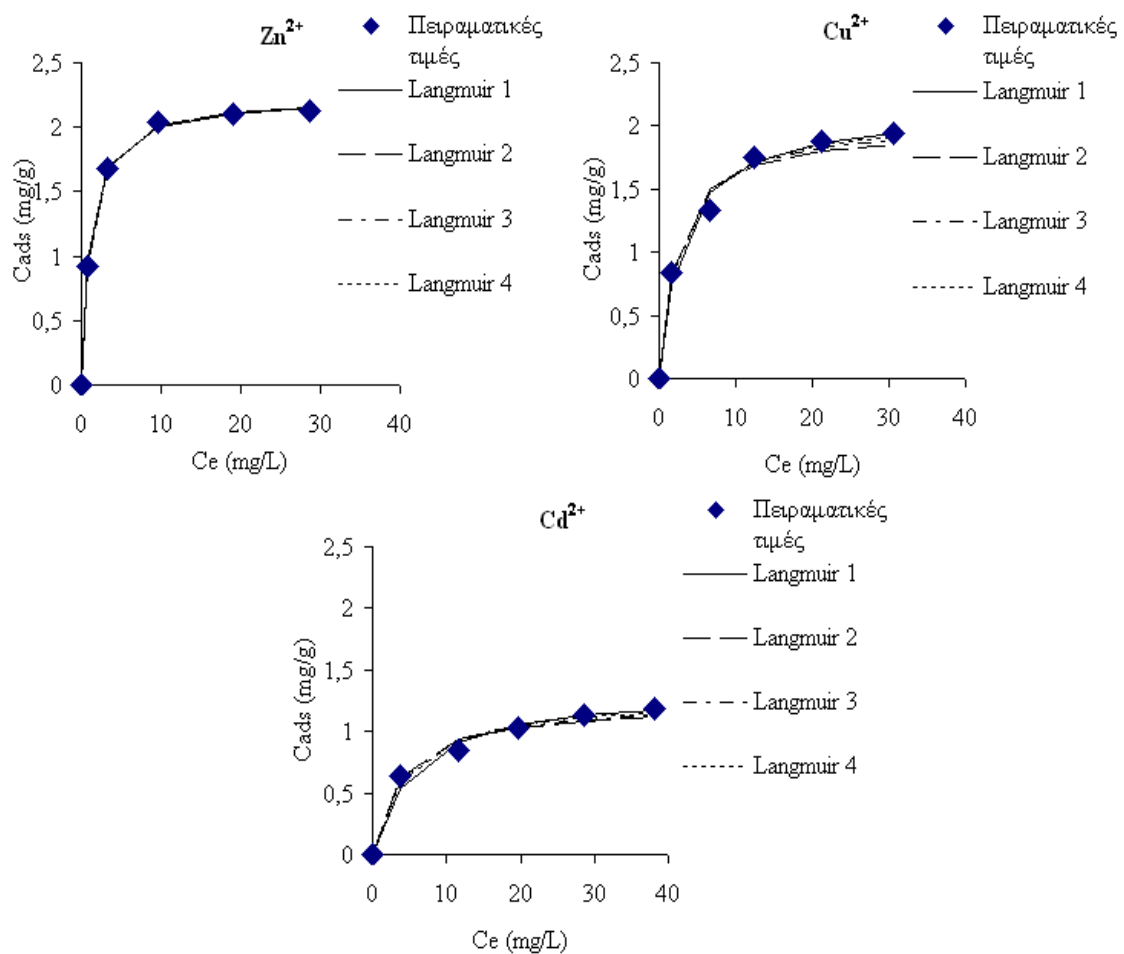
	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}
Γραμμική Ανάλυση			
Langmuir 1			
q_m	2.20361	2.13858	1.35026
b_L	1.04876	0.32686	0.17964
R^2	0.99995	0.99860	0.99685
Langmuir 2			
q_m	2.23164	1.99124	1.22175
b_L	0.94536	0.44819	0.28050
R^2	0.99985	0.98661	0.97273
Langmuir 3			
q_m	2.22800	2.03040	1.24430
b_L	0.95220	0.42258	0.26389
R^2	0.99910	0.96036	0.93973
Langmuir 4			
q_m	2.22896	2.07081	1.28155
b_L	0.95040	0.38980	0.23300
R^2	0.99910	0.96036	0.93973
Freundlich			
K_F	1.11182	0.75337	0.43470
$1/n$	0.22470	0.29760	0.28150
R^2	0.93867	0.98509	0.99589
Temkin			
K_T	32.16890	5.25032	3.18627
B_T	0.33121	0.39391	0.24739
R^2	0.96208	0.98818	0.99086
Μη Γραμμική Ανάλυση			
Langmuir			
q_m	2.22320	2.10729	1.29524
b_L	0.96801	0.34729	0.21608
R^2	0.99929	0.99858	0.99717
Freundlich			
K_F	1.21445	0.80386	0.43526
$1/n$	0.18681	0.27274	0.28115
R^2	0.93135	0.97636	0.99485
Temkin			
K_T	32.16982	5.24974	3.18626
B_T	0.33117	0.39393	0.24738
R^2	0.96207	0.98817	0.99085



Σχήμα 1. Αριστερά: Ισόθερμες Zn^{2+} , Cu^{2+} και Cd^{2+} με τη γραμμική ανάλυση
Δεξιά: Ισόθερμες Zn^{2+} , Cu^{2+} και Cd^{2+} με τη μη-γραμμική ανάλυση

Όσον αφορά την ισόθερμη του Freundlich, ο συντελεστής συσχέτισης και για τα τρία κατιόντα μετάλλων κυμαίνεται από 0.93135-0.99485. Στην περίπτωση του Zn^{2+} και του Cu^{2+} , οι τιμές K_F είναι υψηλότερες στη μη γραμμική ανάλυση από ότι στη γραμμική, ενώ οι τιμές $1/n$ είναι χαμηλότερες. Οι τιμές στο Cd^{2+} είναι σχεδόν ίδιες. Όλες οι παράμετροι της ισόθερμης του Temkin και των τριών κατιόντων μετάλλων έχουν ίδιες τιμές με τη γραμμική ανάλυση για κάθε μέταλλο. Για την τελική επιλογή της καταλληλότερης ισόθερμης προσρόφησης, έγινε έλεγχος της τιμής χ^2 και του

RMSE, όπως και στην περίπτωση της γραμμικής ανάλυσης. Στον Zn^{2+} η ισόθερμη Langmuir, εμφανίζει τις μικρότερες τιμές χ^2 και RSME από τις υπόλοιπες ισόθερμες υποδηλώνοντας την καταλληλότητά της για την περιγραφή της προσρόφησης. Και στη γραμμική ανάλυση παρατηρείται το ίδιο αποτέλεσμα. Η παράμετρος q_m είναι πολύ κοντά με την αντίστοιχη τιμή που παρατηρείται στη γραμμική ανάλυση. Στον Cu^{2+} , η πιο κατάλληλη ισόθερμη είναι του Temkin, εμφανίζοντας τις μικρότερες τιμές χ^2 και RSME από τις υπόλοιπες ισόθερμες. Οι ίδιες τιμές χ^2 και RSME, παρατηρούνται στη γραμμική ανάλυση. Η ισόθερμη του Freundlich είναι η πιο κατάλληλη στην περίπτωση του Cd^{2+} εμφανίζοντας τις μικρότερες τιμές χ^2 και RSME από τις υπόλοιπες ισόθερμες. Οι ίδιες τιμές χ^2 και RSME εμφανίζουν μικρή απόκλιση από τις αντίστοιχες που παρατηρούνται στη γραμμική ανάλυση.



Σχήμα 2. Οι τέσσερις ισόθερμες του Langmuir έτσι όπως προκύπτουν κατά την Γραμμικοποίηση

Πίνακας 3. Σύγκριση των τιμών χ^2 και RMSE στη γραμμική και στη μη-γραμμική προσέγγιση.

	Zn^{2+}		Cu^{2+}		Cd^{2+}	
	χ^2	RMSE	χ^2	RMSE	χ^2	RMSE
Γραμμική						
Langmuir 1	0.00286	0.16042	0.02862	0.28225	0.02103	0.23363
Langmuir 2	0.00080	0.13450	0.02962	0.30706	0.01769	0.24181
Langmuir 3	0.00076	0.13240	0.02681	0.29478	0.01639	0.23444
Langmuir 4	0.00076	0.13286	0.02531	0.28579	0.01564	0.22703
Freundlich	0.09426	0.42670	0.02506	0.30837	0.00218	0.14436
Temkin	0.04945	0.35187	0.01221	0.25187	0.00463	0.16662
Μη Γραμμική						
Langmuir	0.00077	0.13065	0.02622	0.28050	0.01598	0.22536
Freundlich	0.09987	0.40650	0.02558	0.29904	0.00218	0.14435
Temkin	0.04942	0.35184	0.01222	0.25187	0.00463	0.16662

4. Συμπεράσματα

Δεν αρκεί μόνο ο συντελεστής συσχέτισης για να ορίσουμε την καταλληλότητα των ισόθερμων προσρόφησης να περιγράψουν τα πειραματικά δεδομένα. Ο έλεγχος της τιμής χ^2 και η μέση ρίζα τετραγωνικού σφάλματος, RMSE (Root Mean Square Error) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την καταλληλότητα μιας ισόθερμης. Κατά τη γραμμικοποίηση των μοντέλων υπεισέρχονται σφάλματα στον υπολογισμό των παραμέτρων που παρατηρούνται. Η μη γραμμική μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι η συνεισφορά του σφάλματος δεν αλλάζει όπως στη γραμμική μέθοδο. Η γραμμική μέθοδος είναι βοηθητική στον υπολογισμό των παραμέτρων αλλά όχι και η καταλληλότερη.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ho, Y.S. and Wang, C.C., 2004. Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern. *Process Biochemistry*, 39 (6): 759-763.
- Ho, Y.S., 2004. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42 (10): 2115-2117.
- Kinniburgh, D.G., 1986. General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science and Technology*, 20 (9): 895-904.
- Kumar K.V. and Sivanesan, S., 2005. Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 123 (1-3): 288-292.
- Kumar K.V., 2007. Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel. *Dyes and Pigments*, 74 (3): 595-597.
- Ncibi, M.C., 2008. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (1-2):207-212.
- Subramanyam, B. and Das, A., 2009. Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil. *International journal of Environmental Science and Technology*, 6 (4): 633-640.
- Αναστόπουλος, Π.Ι. 2009. Ισόθερμες προσρόφησης του Cu(II), Zn(II), Ni(II) και Cd(II) από φυσικό και τροποποιημένο ζεόλιθο. Μεταπτυχιακή διατριβή. Γ.Π.Α