



Οργανικό και Ανόργανο Άζωτο στο Περιβάλλον



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γεώργιος Μιχαήλ

ΧΑΝΙΑ 2013



Οργανικό και Ανόργανο Άζωτο στο Περιβάλλον

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γεώργιος Μιχαήλ

Επιβλέπων :

Δρ Γ Σταυρουλάκης
Καθηγητής

Επιτροπή Αξιολόγησης :

Δρ. Κώππη Μελίνα
Καθηγήτρια Εφαρμογών

Παπαφιλίππáκη Ανδρονίκη (MSc)
Εργαστηριακός Συνεργάτης

Ημερομηνία παρουσίασης

Αύξων Αριθμός Πτυχιακής Εργασίας : 53

Περίληψη

Στη παρούσα πτυχιακή εργασία γίνεται μια αναφορά στο ρόλο που διαδραματίζει το άζωτο στη Γη, τις ενώσεις στις οποίες συναντάται το άζωτο στη φύση καθώς και τις ενώσεις που δημιουργεί η βιομηχανία κυρίως για λίπανση αλλά και για άλλες χρήσεις. Γίνεται μια ανάλυση του κύκλου του αζώτου καθώς και του τρόπου με τον οποίο δρουν διάφορα αζωτοδεσμευτικά βακτήρια. Αναλύεται η σημασία του Αζώτου για τα φυτά και η χρήση αζωτούχων λιπασμάτων, κοπριάς και οργανικών υπολειμμάτων. Τέλος γίνεται μια αναφορά στα προβλήματα που προκαλεί η περίσσεια αζώτου στο περιβάλλον, στα φυτά, στην ανθρώπινη υγεία και πώς μπορούν να αποφευχθούν. Στα πλαίσια της παρούσης εργασίας πραγματοποιήθηκε πείραμα για την εξέταση του ρυθμού ανοργανοποίησης του αζώτου από κοπριά αγελάδων και αιγοπροβάτων.

Από το Μάρτιο μέχρι το Μάιο του 2010 πραγματοποιήθηκε πείραμα σε ελεγχόμενες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας σε ειδικά διαμορφωμένο θάλαμο επώασης του ΙΓΕ. Για τους σκοπούς του πειράματος χρειάστηκαν 64 ποτηράκια για να πραγματοποιηθούν 6 μετρήσεις με 3 επαναλήψεις στα 3 μίγματα: 18 με μείγμα κοπριάς προβάτου-εδάφους, 18 με μείγμα κοπριάς αγελάδας-εδάφους και 18 έδαφος. Χρησιμοποιήθηκε έδαφος από αγροτεμάχιο του Ινστιτούτου Γεωργικών Ερευνών (ΙΓΕ), στο οποίο δεν εφαρμόστηκε καμιά λίπανση για 3 χρόνια, οι κοπριές συλλέχτηκαν από σωρό χώνευσης που διατηρούν οι φάρμες του ΙΓΕ. Η μέτρηση του νιτρικού αζώτου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της «αναγωγής στήλης καδμίου» (1). Το αμμωνιακό άζωτο προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο σαλικυλικού νατρίου.

Organic and Inorganic Nitrogen in the Environment

Abstract

The following thesis focuses on the role of nitrogen on Earth, the compounds in which nitrogen is found in nature as well as the chemical substances that the industry produces mainly as fertilizers but also for other uses. It continues with an analysis of the nitrogen cycle, the role of different nitrogen fixing bacteria, the importance of nitrogen for plants and the use of nitrogen fertilizer, manure and organic residues. Finally, a reference to the problems caused by excess nitrogen in the environment, in plants, on human health is presented and how it can be avoided. For the needs of this thesis an experiment was conducted with the objective of the calculation of the mineralization rate of nitrogen in cow and goat-sheep manure.

The experiment was conducted in controlled conditions of humidity and temperature using a destructive type of experiment for 0,7,16,30,44 and 58 days of incubation from March 2010 until May 2010 ! The mixtures were prepared using soil from a plot of farming land of the Agricultural Research Institute (ARI) of Cyprus. The plot hadn't been fertilized for at least three years. The manure used for the experiment was collected from fermentation heaps that the ARI goat-sheep and cow farms maintain and has been fermenting for at least 6 months. 64 pots of 3 mixtures were prepared using soil and manure: 18 with a mixture of sheep manure and soil, 18 with cow manure and soil and 18 just soil.

The N measurements were done by chromatographic analysis using a HELIOS ZETA of Thermo Scientific. For $\text{NO}_3\text{-N}$ analysis the Cadmium Reduction Method was applied (1) and for $\text{NH}_4\text{-N}$ analysis the Salicylate sodium Method.

1. Εισαγωγή

1.1. Το άζωτο.

1.2. Το άζωτο στη φύση, ενώσεις αζώτου, ανόργανες ενώσεις αζώτου, οργανικά μείγματα αζώτου.

1.3. Κύκλος του αζώτου.

Αζωτοδέσμευση - 1ο στάδιο.

Μη βιολογική αζωτοδέσμευση.

Ανοργανοποίηση του αζώτου (Mineralization) - 2 σταδιο.

Αμινοποίηση (Aminization).

Αμμωνιοποίηση (Ammonification).

Ακινητοποίηση του αζώτου (Immobilization).

Νιτροποίηση (Nitrification) - 3ο στάδιο.

Παράγοντες που επηρεάζουν την νιτροποίηση.

Απώλειες αζώτου σε αέρια μορφή.

Απονιτροποίηση (Denitrification) 4ο στάδιο.

Παράγοντες που επηρεάζουν την απονιτροποίηση.

Αεριοποίηση του NH_3 (Volatilization).

2.1. Σημασία του αζώτου για τα φυτά-Δέσμευση του αζώτου στη φύση.

2.2. Πιο λεπτομερώς η δράση των αζωτοβακτηρίων *Rhizobium*.

3. ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ.

3.1. Πως προέκυψε η ανάγκη της χρήσης χημικών λιπασμάτων.

3.2. Τεχνητά λιπάσματα.

3.3. Βιομηχανική αζωτοδέσμευση.

3.2. Η Κοπριά σαν αζωτούχο λίπασμα.

3.2.1. Κομποστοποιημένη(Χωνεμένη) Vs Μη κομποστοποιημένη κοπριά.

4. Επιπτώσεις στο περιβάλλον από την παραγωγή και χρήση ενεργού αζώτου N_r (οι ενώσεις αζώτου εκτός N_2).

4.1. Νιτρορύπανση.

4.2. Ορυκτά καύσιμα και επιπτώσεις στο περιβάλλον από την εκπομπή N_r .

4.2.1. Οξειδία του αζώτου.

4.2.2. Όξινη Απόθεση.

4.2.3. Στάδια γένεσης της όξινης βροχής.

4.2.4. Προέλευση των οξειδίων.

Οξειδία του αζώτου, No_x .

4.2.5. Επίδραση της όξινης βροχής.

4.3. Αιθαλομίχλη - Φωτοχημικό Νέφος (smog).

4.4. Ευτροφισμός.

4.5. Νιτρικά στα υπόγεια ύδατα.

4.6. Επιπτώσεις περίσσειας αζώτου στα φυτά.

4.7. Συγκέντρωση Νιτρικών(NO_3^-) στα Λαχανικά.

4.7.1. Μεθαιμοσφαιριναιμία.

4.8. Παραγωγή ενώσεων ενεργού αζώτου N_r (όλων των ενώσεων πλην του N_2) κατά τον κύκλο ζωής τροφίμων.

4.8.1. Μείωση περιβαλλοντικής επιβάρυνσης οπωρώνα με περιορισμό της απώλειας Νιτρικής αμμωνίας.

5. Ευρωπαϊκή νομοθεσία για τη μείωση της Νιτρορύπανσης.
6. Μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων ενώσεων ενεργού αζώτου N_r .
 - 6.1. Τα οργανικά λιπάσματα σαν εναλλακτική της χρήσης χημικών λιπασμάτων αζώτου.
 - 6.1.1. ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ.
 - 6.1.2. Η αποδόμηση της οργανικής ύλης του εδάφους.
 - 6.2. Ορθολογική χρήση λιπασμάτων βάση χημικών αναλύσεων εδάφους.
 - 6.3. Αποθήκευση - Διακίνηση λιπασμάτων.
 - 6.4. Αποθήκευση κτηνοτροφικών αποβλήτων.
 - 6.5. Χρήση κτηνοτροφικών αποβλήτων.
7. Υπολογισμός του ρυθμού ανοργανοποίησης κοπριών αγελάδας και αιγοπροβάτων.
 - 7.1. Υλικά και μέθοδοι.
Σχεδιασμός και περιγραφή του 1ου πειράματος (πεδίου).
Περιγραφή αγροτεμαχίου.
Δειγματοληψία.
Πειραματική διαδικασία.
 - 7.2. Σχεδιασμός και περιγραφή δευτέρου πειράματος (Επώασεως).
Περιγραφή Μεθόδων.
Υπολογισμοί.
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ
Προετοιμασία της αναγωγικής στήλης.
 - 7.3. Αποτελέσματα.
 - 7.4. Σχολιασμός-Συζήτηση.
8. Επίλογος.

1. Εισαγωγή

1.1. Το άζωτο

Είναι το πιο διαδεδομένο χημικό στοιχείο του ατμοσφαιρικού αέρα της Γης, αποτελώντας το 79% του όγκου του και απαραίτητο συστατικό όλων των ζωντανών οργανισμών. Θεωρείται το πέμπτο πιο διαδεδομένο συστατικό του σύμπαντος (1). Μολονότι, η ατμόσφαιρα είναι πλούσια σε μοριακό άζωτο, εντούτοις δεν μπορεί αυτό να χρησιμοποιηθεί άμεσα, με τη μορφή αυτή από την πλειοψηφία των οργανισμών.

Αυτό συμβαίνει, γιατί στο μοριακό άζωτο (N_2), τα δύο άτομα αζώτου ενώνονται με τριπλό ομοιοπολικό δεσμό, ο οποίος παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα και δημιουργεί ένα αδρανές μόριο. Η διάσπαση του δεσμού αυτού, απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, οι οποίες δεν απαντώνται *in vivo*. (2)

1.2. Το άζωτο στη φύση

Ενώσεις αζώτου

Ενωμένο βρίσκεται σε όλους τους ζωντανούς ιστούς με τη μορφή πρωτεϊνών, αμινοξέων και άλλων χημικών ενώσεων. Επίσης, στην ατμόσφαιρα, στο νερό της βροχής και των θαλασσών, στο έδαφος και στα περιττώματα των ζώων με τη μορφή οξειδίων, αμμωνίας, νιτρικού οξέος, νιτρικών και αμμωνιακών αλάτων.

Σχηματίζει πολλές σημαντικές ενώσεις για την βιομηχανία όπως νιτροενώσεις, αμίνες, αμινοξέα, νιτρίλια, νουκλεϊκά οξέα, καθώς και πλήθος άλλων ανόργανων και οργανικών ενώσεων. Η νανοτεχνολογία ερευνά εφαρμογές σε διάφορες τεχνητές αλλοτροπικές μορφές και χημικές ενώσεις μοριακού μεγέθους της τάξης των νανομέτρων.

Τα συνολικά αποθέματα του αζώτου είναι διανεμημένα ανάμεσα σε τρεις βασικές δεξαμενές: την ατμόσφαιρα, το έδαφος και το οργανικό άζωτο της βιομάζας.

Η αναλογία του ολικού αζώτου στα εδάφη κυμαίνεται από λιγότερο από 0.02% στα υπεδάφη έως περισσότερο από 2.5% στα σαπισμένα χόρτα. Η συγκέντρωση του αζώτου στα 30 εκατοστά στα περισσότερα εδάφη στην Αμερική κυμαίνεται από 0.03 μέχρι 0.4%.

Μορφές αζώτου στο έδαφος

Το άζωτο βρίσκεται στο έδαφος σε ανόργανη και οργανική μορφή. Το ανόργανο άζωτο ως ιόντα νιτρώδη, νιτρικά και αμμωνιακά καθώς και ως μοριακό.

Ανόργανες ενώσεις αζώτου

Οι ανόργανες μορφές του εδαφικού αζώτου περιλαμβάνουν το αμμώνιο (NH_4^+), τα νιτρώδη (NO_2^-), νιτρικά (NO_3^-) και τα οξείδια του αζώτου N_2O και το ίδιο το στοιχείο άζωτο N_2 το οποίο είναι αδρανές και γίνεται διαθέσιμο για ενσωμάτωση στο έδαφος μόνο μετά από την δέσμευση του από αζωτοδεσμευτικούς και αζωτοπαραγωγούς μικροοργανισμούς.

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

Οργανικές ενώσεις αζώτου

Το οργανικό άζωτο στο έδαφος εμφανίζεται με την μορφή

- πρωτεϊνών,
- αμινοξέων,
- υδροξυοξέων και άλλων πολύπλοκων μειγμάτων αζώτου.

Η αναλογία του ολικού αζώτου στο έδαφος σε αυτά τα διαφορετικά κλάσματα έχει ως εξής:

- Ενώσεις αμινοξέων 20-40 %
- αμινοσάκχαρα 5-10 %
- και πυριγενή παράγωγα 1% ή λιγότερο.

Για το υπόλοιπο 50% που δεν περιλαμβάνεται σε αυτές τις ουσίες δεν υπάρχει μεγάλη γνώση για την χημική του σύσταση.

Οι πρωτεΐνες συνήθως συναντώνται σε συνδυασμό με οργανικά εδάφη, λιγνίνη και άλλα υλικά ανθεκτικά στην αποσύνθεση. Υπάρχουν διαθέσιμες τεχνικές απομόνωσης των ελεύθερων αμινοξέων στο έδαφος που δεν είναι σε πεπτιδικό δεσμό ή σε συνδυασμό με οργανικά πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους. Η καταλληλότητα αυτών των υποστρωμάτων για βιολογική οξειδωση δείχνει ότι δεν θα συσσωρευτούν στο έδαφος και ότι μπορεί να είναι μία σημαντική πηγή NH_4 . Σε σύγκριση με άλλες μορφές, τα ελεύθερα αμινοξέα στο έδαφος κατέχουν πολύ μικρό ποσοστό εμφάνισης. Τα φυτά το προσλαμβάνουν σε αμμωνιακή (NH_4^+) ή νιτρική μορφή (NO_3^-) μορφή.

Το 90% του αζώτου του εδάφους είναι οργανικής μορφής και προέρχεται από τα κατάλοιπα φυτικών και ζωικών ιστών και μικροοργανισμών. Ωστόσο, το οργανικό αυτό άζωτο είναι αδιάλυτο και τα φυτά και οι διάφοροι ζωντανοί οργανισμοί δεν μπορούν να τον προσλάβουν άμεσα. Χρειάζεται να μετατραπεί σε κατάλληλες μορφές, υπό τις οποίες μπορεί να προσληφθεί (3)

Η μετατροπή του μοριακού αζώτου (N_2) σε αμμωνία (NH_3), μέσω της βιολογικής δέσμευσης από τους μικροοργανισμούς, αποτελεί την απαρχή της διαδικασίας με την οποία το άζωτο καθίσταται διαθέσιμο για τα φυτά. Μόλις ενσωματώνεται στη φυτική βιομάζα, το «δεσμευμένο» άζωτο μπορεί να καταστεί τμήμα του εδαφικού ταμιευτήρα και τελικά να προσληφθεί ξανά από τις ρίζες των φυτών ως νιτρικό (NO_3^-). Όσο καιρό το εδαφικά ανακυκλούμενο άζωτο δεν μετατρέπεται σε αέρια μορφή N_2 ή δεν χάνεται ως πτητική αμμωνία ή πτητικά οξείδια του αζώτου, μπορεί να ανακυκλωθεί μέσα στο οικοσύστημα.

1.3. Κύκλος του αζώτου

Αζωτοδέσμευση

Βιολογική αζωτοδέσμευση

Αζωτοδέσμευση από μικροοργανισμούς που ζουν συμβιωτικά στο ριζικό σύστημα ελόβιων και συγκεκριμένων μη ελόβιων φυτών(4). Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Αζωτοδέσμευση από ελεύθερους ή μη συμβιωτικούς μικροοργανισμούς που ζουν στο έδαφος.

Ενδεικτικά είδη αζωτοδεσμευτικών οργανισμών είναι τα γένη των εξής βακτηρίων: *Azotobacter*, *Azospirillum*, *Clostridium*, *Rhizobium*, *Vibrio*, *Thiobacillus*, *Bradyrhizobium* κ.α. καθώς και τα κυανοβακτήρια *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Nostoc*, *Tolypothrix*

Μη βιολογική αζωτοδέσμευση

Αζωτοδέσμευση ως οξειδία του αζώτου από ηλεκτρικές εκκενώσεις στην ατμόσφαιρα κεραυνός + $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}^-$ (οξειδία του αζώτου) και Αζωτοδέσμευση ως NH_3 , NO_3^- ή CN_2 από παραγωγή συνθετικών αζωτούχων λιπασμάτων.

Η απεριόριστη παροχή ατμοσφαιρικού αζώτου βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με τις ποικίλες σταθερές (fixed) μορφές αζώτου που βρίσκονται στο έδαφος. Καθώς το άζωτο μετατρέπεται από τις διάφορες διεργασίες που μόλις αναφέρθηκαν, πολυάριθμες μικροβιακές και χημικές διεργασίες απελευθερώνουν άζωτο στην ατμόσφαιρα. Ο κύκλος του αζώτου ανάμεσα στο σύστημα έδαφος - φυτά - ατμόσφαιρα περιλαμβάνει πολλούς μετασχηματισμούς του αζώτου ανάμεσα σε ανόργανες και οργανικές μορφές. Ο κύκλος του αζώτου μπορεί να διανεμηθεί ανάμεσα σε εισαγωγή ή προσθήκη και εξαγωγή ή απώλεια αζώτου.

Εκτός από την βιομηχανική και λόγω καύσης αζωτοδέσμευση, όλοι οι άλλοι μετασχηματισμοί του αζώτου πραγματοποιούνται φυσικά, παρόλα αυτά, ο άνθρωπος μπορεί να επηρεάσει πολλές από αυτές τις διεργασίες, μέσω της διαχείρισης των δραστηριοτήτων των καλλιεργειών. Ο σκοπός της κατανόησης των αντιδράσεων του αζώτου θα οδηγήσει στην περιγραφή του χημικού και μικροβιακού κύκλου του αζώτου και στο πως ο άνθρωπος επηρεάζει ή διαχειρίζεται αυτούς τους μετασχηματισμούς για να βελτιστοποιήσει την παραγωγή.

Ανοργανοποίηση του αζώτου (Mineralization)

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

Η ανοργανοποίηση αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και εμπλουτίζεται με επαρκή, αλλά όχι υπερβολική, υγρασία στο έδαφος και καλή παροχή οξυγόνου. Η αποσύνθεση συνεχίζεται κάτω από συνθήκες κορεσμού του εδάφους σε νερό, αλλά

σε μικρότερο ρυθμό χωρίς να μπορεί να ολοκληρωθεί. Αερόβιες και σε μικρότερο βαθμό αναερόβιες συνθήκες αναπνοής απελευθερώνουν το περιεχόμενο άζωτο στην μορφή του NH_4 .

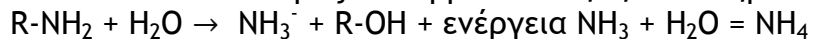
Αμινοποίηση (Aminization)

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

Αμμωνιοποίηση (Ammonification)

Οι αμίνες και τα αμινοξέα που παράγονται στο στάδιο της αμινοποίησης του οργανικού αζώτου, αποσυντίθενται από άλλους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς με ταυτόχρονη απελευθέρωση NH_4 .

Αυτό το στάδιο ονομάζεται αμμωνιοποίηση και σχηματικά έχει ως εξής:



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

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

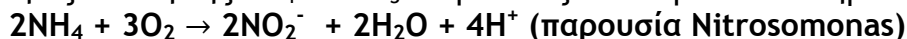
Η οργανική ύλη του εδάφους περιέχει περίπου 5% άζωτο και κατά την διάρκεια μιας χρονιάς 1-4% του οργανικού αζώτου ανοργανοποιείται.

Ακινητοποίηση του αζώτου (Immobilization)

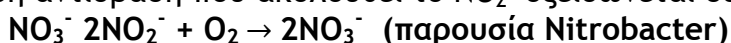
Η διαδικασία της ακινητοποίησης του αζώτου είναι η μετατροπή του ανόργανου αζώτου σε οργανικό και είναι ουσιαστικά η αντίθετη διαδικασία της ανοργανοποίησης. Αν η αποσυντεθημένη οργανική ύλη περιέχει μικρές ποσότητες αζώτου σε σύγκριση με τον άνθρακα, οι μικροοργανισμοί θα ακινητοποιήσουν την NH_4 και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

Νιτροποίηση (Nitrification) - 3ο στάδιο

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



Τα βακτήρια Nitrosomonas είναι αποκλειστικά αυτοτροφικά βακτήρια που αποκομίζουν την ενέργεια τους από την οξειδωση του αζώτου και τον άνθρακα από το διοξείδιο του άνθρακα. Και άλλα αυτοτροφικά βακτήρια αλλά και ετεροτροφικά μπορούν επίσης να οξειδώσουν το NH_4 και άλλες ενώσεις αζώτου (αμίνες) σε NO_2^- . Στην δεύτερη αντίδραση που ακολουθεί το NO_2^- οξειδώνεται σε:



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

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

Παράγοντες που επηρεάζουν την νιτροποίηση

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της νιτροποίησης στα εδάφη είναι:

- Παροχή NH_4
Η παροχή NH_4 είναι η πιο σημαντική προϋπόθεση για να λάβει χώρα η νιτροποίηση. Αν οι συνθήκες δεν ευνοούν την ανοργανοποίηση της οργανικής ύλης σε NH_4 η νιτροποίηση δεν πραγματοποιείται
- Πληθυσμός των νιτροποιητικών οργανισμών
- pH του εδάφους - η νιτροποίηση λαμβάνει χώρα σε ένα ευρύ φάσμα pH(4.5-10), παρόλο που το βέλτιστο είναι το 8.5.
- Αερισμός του εδάφους - τα αερόβια νιτροβακτήρια δεν παράγουν NO^-
- Η υγρασία του εδάφους - Η ανοργανοποίηση και νιτροποίηση μειώνονται σε υγρά εδάφη με περιεχόμενο υγρασίας που ξεπερνά το 1/3 της χωρητικότητας του εδάφους.
- Η θερμοκρασία του εδάφους. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της νιτροποίησης.
Απώλειες αζώτου σε αέρια μορφή.

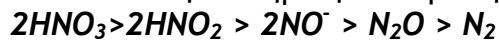
Οι μεγαλύτερες απώλειες αζώτου στο έδαφος πραγματοποιούνται λόγω γεωργικών δραστηριοτήτων (προσθήκη λιπασμάτων και κοπριών) είτε λόγω αποστράγγισης (leaching).

Παρόλα αυτά, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες ανόργανα ιόντα αζώτου μπορούν να μετατραπούν σε αέρια και να επιστρέψουν στην ατμόσφαιρα. Σημαντικότερες διεργασίες αυτής της μορφής η απονιτροποίηση και η αεριοποίηση της αμμωνίας NH_3 .

Απονιτροποίηση (Denitrification) 4ο στάδιο.

Όταν τα εδάφη είναι κορεσμένα από νερό, το οξυγόνο εμποδίζεται με συνέπεια να λαμβάνει χώρα αναερόβια αποσύνθεση. Μερικοί αναερόβιοι μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να εξασφαλίζουν το οξυγόνο τους από το NO_2^- και NO_3^- με παράλληλη απελευθέρωση αζώτου και οξειδίων του αζώτου.

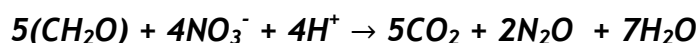
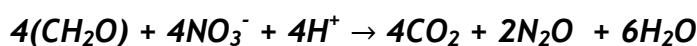
Η πιο πιθανή βιοχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα παρατίθεται παρακάτω:



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

Παράγοντες που επηρεάζουν την απονιτροποίηση

• Η ποσότητα της διαθέσιμης αποσυνθέσιμης ύλης επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την απονιτροποίηση στο έδαφος. Η σημασία της οργανικής ύλης για την απονιτροποίηση παρουσιάζεται και αναλύεται με βάση τις εξισώσεις του διαθέσιμου άνθρακα για την μικροβιακή μείωση του NO_3^- και του N_2O οξειδίου του αζώτου.



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

• Περιεχόμενο του εδάφους σε νερό:

κορεσμός του εδάφους σε νερό έχει ως αποτέλεσμα ραγδαία απονιτροποίηση.

• Αερισμός - Μεγάλες απώλειες αζώτου λόγω της απονιτροποίησης είναι πιθανές με ταυτόχρονη μεγάλη απαίτηση οξυγόνου και μικρό βαθμό διάχυσης αυτού στο έδαφος.

• Ποσότητα NO_3^- στο έδαφος - υψηλές συγκεντρώσεις NO_3^- στο έδαφος αυξάνουν τον ρυθμό της απονιτροποίησης.

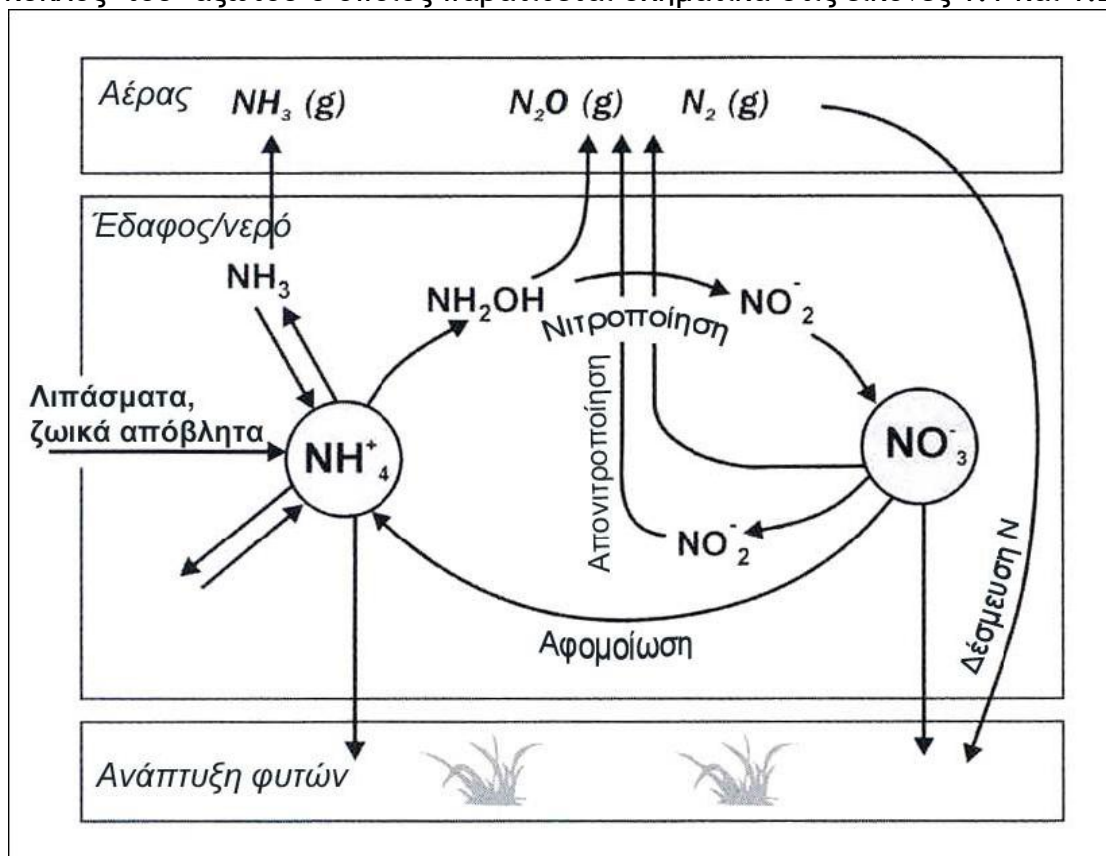
• Εδαφικό pH - χαμηλές τιμές pH αναστέλλουν την διαδικασία της απονιτροποίησης

- Θερμοκρασία - η απονιτροποίηση είναι πολύ ευαίσθητη και στην θερμοκρασία και συγκεκριμένα αυξάνεται ραγδαία από τους 2 έως τους 25C°, ελάχιστα από 25 έως 60 C° και η αύξηση της αναστέλλεται για μεγαλύτερες τιμές.

Αεριοποίηση του NH₃ (Volatilization)

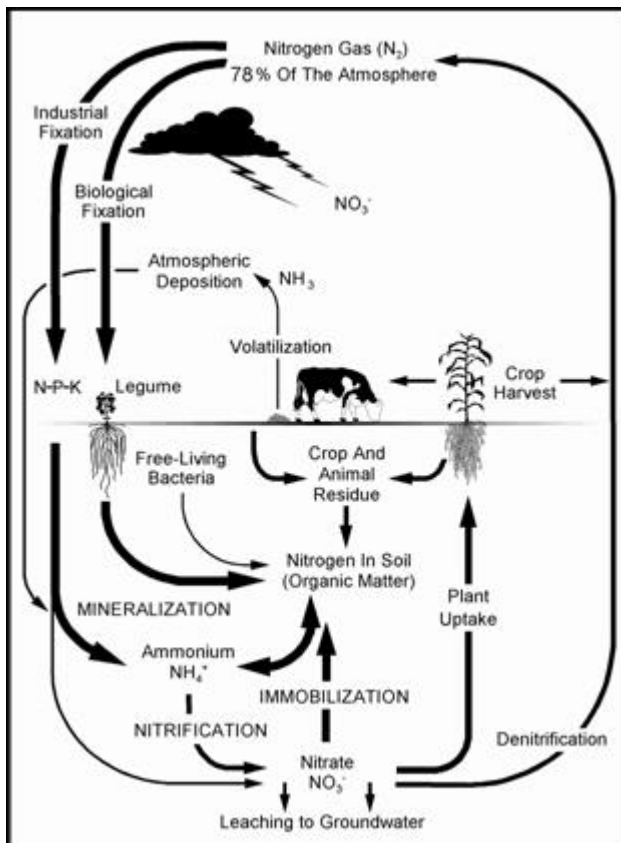
Η αεριοποίηση της NH₃ είναι ένας μηχανισμός απώλειας αζώτου από το έδαφος που πραγματοποιείται με φυσικό τρόπο. Η αεριοποίηση της NH₃ εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα του NH₄⁺ και NH₃ στο έδαφος, η οποία επίσης εξαρτάται από το εδαφικό pH. Η σχέση του περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση: NH₄⁺ ⇌ NH₃ + H⁺ (pKa 9.3)

Μεγάλες ποσότητες NH₃ εμφανίζονται σε pH > 7.5, συνεπώς οι απώλειες της NH₃ ευνοούνται από υψηλές τιμές pH ή από αντιδράσεις που περιστασιακά το αυξάνουν. Αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 45C° ευνοεί την αεριοποίηση, ενώ και σε συνθήκες υψηλής υγρασίας στο έδαφος και συγκεκριμένα όταν το έδαφος είναι σε σημείο κορεσμού οι απώλειες του NH₃ αγγίζουν τις υψηλότερες τιμές τους. Με την κίνηση των παραπάνω διεργασιών ολοκληρώνεται ο κύκλος του αζώτου ο οποίος παρατίθεται σχηματικά στις εικόνες 1.1 και 1.2:



Εικόνα 1.1 Ο κύκλος του αζώτου στη φύση.

Η εικόνα 1.2 απεικονίζει τις διάφορες μορφές και οδούς που το άζωτο (N) μπορεί να πάρει, καθώς και τους κύκλους του μέσα σε ένα σύστημα γεωργικής παραγωγής.



Εικόνα 1.2 Ο κύκλος του αζώτου σε σύστημα γεωργικής παραγωγής

2.1. Σημασία του αζώτου για τα φυτά-Δέσμευση του αζώτου στη φύση

Το άζωτο συμμετέχει ως συστατικό σε ένα μεγάλο αριθμό βιομορίων μεγάλης σπουδαιότητας για τη διατήρηση της ζωής στον πλανήτη, όπως αμινοξέα, πρωτεΐνες, νουκλεοξέα, νουκλεοτίδια, συνένζυμα. (2).

Είναι επίσης, το βασικό συστατικό όλων των θεμελιωδών συστατικών του πρωτοπλάστη και λαμβάνει ενεργό μέρος στο σχηματισμό του πρωτοπλάσματος και είναι το στοιχείο στο οποίο τα φυτά αντιδρούν άμεσα. Αποτελεί δομικό συστατικό του μορίου της χλωροφύλλης και είναι απαραίτητος παράγοντας για την αξιοποίηση των υδατανθράκων των ένζυμων, διεγερτικός της ανάπτυξης και λειτουργίας των φυτών των αμινοξέων, τα οποία αποτελούν τις δομικές μονάδες των πρωτεϊνών.

Τέλος το άζωτο ευνοεί την πρόσληψη και αξιοποίηση και άλλων θρεπτικών στοιχείων.

Η χλωροφύλλη η οποία περιλαμβάνει 4 άτομα N^+ στο μόριό της και η οποία προσδίδει στα φυτά το πράσινο χρώμα τους, αποτελεί το φορέα της Φωτοσύνθεσης όπου βασίζεται η όλη παράγωγή φυτικής βιομάζας. Είναι υπεύθυνη για τη δέσμευση ενέργειας από την ηλιακή ακτινοβολία και χωρίς αυτή οι βασικές πρώτες ύλες, όπως νερό, CO_2^- και ηλιακή ενέργεια δε θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υδατανθράκων. (5)

Οι περισσότεροι οργανισμοί, προμηθεύονται το άζωτο από το άμεσο περιβάλλον τους σε αφομοιώσιμες μορφές, όπως τα αμμωνιακά και νιτρικά ιόντα, καθώς και οργανικές αζωτούχες ουσίες, όπως τα αμινοξέα.

Η μετατροπή του μοριακού αζώτου σε αφομοιώσιμες από τους διάφορους μικροοργανισμούς μορφές, μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους:

- 1) Δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου από μικροοργανισμούς που ζουν συμβιωτικά στις ρίζες (φυμάτια) ορισμένων φυτών.
- 2) Δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου από μικροοργανισμούς που διαβιούν ελεύθερα στο έδαφος και από μικροοργανισμούς εγκατεστημένους στο μικροπεριβάλλον των φύλλων ορισμένων τροπικών φυτών.
- 3) Χημική μετατροπή του ατμοσφαιρικού αζώτου στη μορφή οξειδίων, κατά την εκκένωση ατμοσφαιρικών ηλεκτρικών φορτίων.
- 4) Βιομηχανική παραγωγή συνθετικών αζωτούχων λιπασμάτων με τη μορφή ιόντων NH_4^+ , NO_3^- ή CN^- . (2)

Οι βιοχημικές διεργασίες της δέσμευσης του αζώτου είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνες για τη γονιμότητα των γεωργικών εδαφών. Ακόμη και σήμερα, παρόλη τη μεγάλη ανάπτυξη των βιομηχανιών παραγωγής χημικών λιπασμάτων η συμβιωτική δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου μέσω φυματίων, εξακολουθεί να θεωρείται ως η κύρια διαδικασία εμπλουτισμού των γεωργικών εδαφών σε άζωτο. (2)

Οι μικροοργανισμοί που αφομοιώνουν άζωτο διαθέτουν τον κατάλληλο βιοχημικό εξοπλισμό διάσπασης του τριπλού ομοιοπολικού δεσμού του μοριακού αζώτου στις συνήθεις θερμοκρασίες και πιέσεις (ενζυμικό σύστημα της νιτρογενάσης).

2.2 Πιο λεπτομερώς η δράση των αζωτοβακτηρίων *Rhizobium*

Ένας σημαντικός τρόπος με τον οποίο οι καλλιεργητές επωφελούνται της μείζονος ποικιλότητας του οικοσυστήματος είναι η εισαγωγή αζωτοδεσμευτικών ψυχανθών στο αγροοικοσύστημα. Ως αποτέλεσμα της συμβιωτικής σχέσης μεταξύ των φυτών της οικογένειας των ψυχανθών και των βακτηρίων του γένους *Rhizobium*, το άζωτο, δεσμευόμενο από την ατμόσφαιρα, καθίσταται διαθέσιμο σε όλα τα βιοτικά μέλη του συστήματος. Η ικανότητα ενός συστήματος με τον τρόπο αυτό να ικανοποιεί τις ανάγκες του σε άζωτο, είναι μια αναδυόμενη ποιότητα η οποία καθίσταται εφικτή, λόγω της βιοτικής ποικιλότητας.

Τα βακτήρια του γένους *Rhizobium* έχουν την ικανότητα να συλλαμβάνουν το ατμοσφαιρικό άζωτο από τον αέρα και να το μετατρέπουν σε μια μορφή που είναι άμεσα χρησιμοποιήσιμη από τα βακτήρια, όπως επίσης και από τα φυτά. Τα βακτήρια αυτά μπορούν να ζουν ελεύθερα στο έδαφος. Όμως, όταν είναι παρόντα τα ψυχανθή, τα βακτήρια προσβάλλουν τη δομή της ρίζας των φυτών. Ένα βακτήριο κινείται προς ένα εσωτερικό κύτταρο της ρίζας, προκαλώντας την διαφοροποίησή του και σχηματίζει ένα φυμάτιο στο οποίο το βακτήριο μπορεί να αναπαραχθεί. Τα βακτήρια σ' ένα ριζικό φυμάτιο αρχίζουν να προσλαμβάνουν όλα τα σάκχαρα που χρειάζονται από το φυτό ξενιστή, εγκαταλείποντας την ικανότητα τους να ζήσουν χωρίς εξάρτηση. Σε ανταπόδοση αυτού, καθιστούν το άζωτο που προσλαμβάνουν, διαθέσιμο για τον ξενιστή. Η αλληλεπίδραση δημιουργεί ένα πλεονέκτημα για αμφότερους τους οργανισμούς. Το φυτό καθίσταται ικανό να προσλαμβάνει άζωτο, το οποίο σε διαφορετική περίπτωση δεν θα ήταν διαθέσιμο για αυτό, και τα βακτήρια καθίστανται ικανά να διατηρούν ένα πολύ μεγαλύτερο επίπεδο πληθυσμού στο έδαφος, απ' ό,τι κανονικά θα ήταν σε θέση να διατηρήσουν στο έδαφος. Όταν τα φυτά ξενιστές αποθνήσκουν, τα βακτήρια επανακτούν τον αυτοτροφικό τρόπο ζωής τους και επανεισέρχονται στην εδαφική κοινότητα.

Επειδή πολύ συχνά το άζωτο είναι ένας περιοριστικός παράγοντας, η σχέση ενός ψυχανθούς με το *Rhizobium* του επιτρέπει να επιβιώσει στο έδαφος που πιθανόν να έχει πολύ λίγο άζωτο, ώστε να υποστηρίξει κάποια άλλα φυτά. Επειδή επίσης, το ψυχανθές ενσωματώνει στη βιομάζα του το άζωτο που δέχεται από τα βακτήρια, το άζωτο καθίσταται τμήμα του εδάφους, διαθέσιμο να χρησιμοποιηθεί και από άλλα φυτά, εάν το ψυχανθές επιστρέψει στο έδαφος μετά το θάνατό του.

Η συμβιωτική αυτή σχέση ιστορικά, ήταν πολύ σημαντική για τη γεωργία. Η συμβίωση ψυχανθούς - *Rhizobium* αποτελεί την πρωταρχική πηγή αζώτου για πολλά παραδοσιακά αγροοικοσυστήματα και πριν αναπτυχθούν τα αζωτούχα λιπάσματα, ήταν μια από τις μοναδικές μεθόδους που εφαρμόστηκαν για να ενσωματωθεί το περιβαλλοντικό άζωτο σε πολλά συστήματα φυτών καλλιέργειας.

Τα ψυχανθή φυτά καλλιέργειας έχουν συγκαλλιεργηθεί με μη ψυχανθή, όπως η πολύ κοινή για τη Λατινική Αμερική πολυκαλλιέργεια αραβοσίτου - φασολιών - κολοκυθιών και τα ψυχανθή έχουν χρησιμοποιηθεί για την καλλιέργεια φυτών κάλυψης και την παραγωγή κλωρής λίπανσης στις ΗΠΑ, αλλά και σ' άλλες περιοχές, ώστε να βελτιωθεί η ποιότητα του εδάφους και το περιεχόμενο σ' αυτό άζωτο. Τα ψυχανθή αποτέλεσαν επίσης, ένα σημαντικό τμήμα των διαχειριζόμενων συστημάτων αγρανάπαυσης. Όλα τα συστήματα αυτά εκμεταλλεύονται το πλεονέκτημα της συμβίωσης ψυχανθούς - *Rhizobium*, χρησιμοποιώντας το βιολογικά δεσμευόμενο άζωτο έτσι, ώστε να το καταστήσουν άμεσα χρησιμοποιούμενο άζωτο, διαθέσιμο για όλη την φυτική κοινότητα και σε τελική ανάλυση, για τους ανθρώπους.



Εικόνα 2.1 Φυμάτια στις ρίζες του δένδρου *Alnus* (28)

3 ΛΙΠΑΝΣΗ

3.1 Πως προέκυψε η ανάγκη της χρήσης χημικών λιπασμάτων.

Φυσικές ουσίες, όπως φύλλα σε αποσύνθεση ή κοπριά ζώων άρχισαν να χρησιμοποιούνται ως λιπάσματα σχεδόν από την εποχή που ξεκίνησαν οι πρώτες καλλιέργειες από τον άνθρωπο (αγροτική επανάσταση). Η χρήση τεχνητών λιπασμάτων, όμως, είναι πολύ πιο πρόσφατη και φαίνεται ότι ξεκίνησε στις αρχές του 17ου αιώνα κατά την Αγροτική Βρετανική Επανάσταση, αν και η χρήση τους γενικεύτηκε κατά την Βιομηχανική επανάσταση. Η επίδραση των λιπασμάτων τόσο στα φυτά όσο και, κυρίως, στο περιβάλλον άρχισε να ερευνάται κατά την πράσινη επανάσταση στις αρχές του δεύτερου μισού του 20ού αιώνα

(7) Ο Justus von Liebig τον 19ο αιώνα διατυπώνοντας τους νόμους για τη θρέψη των φυτών (1ος νόμος της αντικατάστασης), έβαλε τις βάσεις για την έναρξη της εφαρμογής χημικών λιπασμάτων. Σύμφωνα με το νόμο αυτό, τα φυτά με τη σοδειά τους, χρονιά με τη χρονιά, απομακρύνουν από το έδαφος θρεπτικά στοιχεία. Η μη αντικατάσταση αυτών των στοιχείων, βαθμιαία οδηγεί στην εξάντληση της γονιμότητας του εδάφους, που συνεπάγεται προβλήματα στη θρέψη των φυτών, με αποτέλεσμα τη μείωση των αποδόσεων.

Αρχικά, όταν ακόμα η γη εκμεταλλεύονταν εκτατικά, η αντικατάσταση αυτών των στοιχείων, γίνονταν με την εφαρμογή ζωικής κόπρου, σε συνδυασμό με την εναλλαγή των καλλιεργειών, μέσα από κατάλληλα συστήματα αμειψισποράς που προέβλεπαν τόσο την καλλιέργεια ψυχανθών για τον εμπλουτισμό του εδάφους με άζωτο όσο και διαστήματα αγρανάπαυσης. (6)

3.2 Τεχνητά λιπάσματα

Ο γενικός όρος λίπασμα αναφέρεται σε οποιαδήποτε ουσία, φυσική ή τεχνητά παρασκευασμένη, βελτιώνει την ανάπτυξη και την παραγωγικότητα των φυτών. Τα λιπάσματα είτε ενισχύουν τη φυσική περιεκτικότητα του εδάφους σε ορισμένα χημικά στοιχεία είτε αναπληρώνουν τις ποσότητες αυτών των στοιχείων που απορροφήθηκαν από φυτά προηγούμενων γενεών. Τα λιπάσματα εν γένει διακρίνονται σε οργανικά (περιέχουν άνθρακα στη σύνθεσή τους) και σε ανόργανα (δεν περιέχουν άνθρακα στη σύνθεσή τους). Από την άποψη της σύνθεσης υπάρχουν φυσικά και τεχνητά λιπάσματα και των δύο συστάσεων. (8)

Μέσα στις αλλαγές που επέφερε η βιομηχανική επανάσταση ήταν και η δημιουργία πολλών καινούργιων επαγγελματιών κυρίως μέσα στις πόλεις με αποτέλεσμα τη μείωση του ποσοστού του πληθυσμού που ενασχολείται με τη γεωργία και τη συγκέντρωση μεγάλου μέρους του πληθυσμού σε πόλεις. Πληθυσμού ο οποίος εξαρτιόταν διατροφικά από όλο και λιγότερους αγρότες. Τις πλείστες φορές αμόρφωτους αγρότες οι οποίοι απότομα βρέθηκαν από το να καλλιεργούν και να λιπαίνουν με παραδοσιακές μεθόδους (συγκαλλιέργειας, αμειψισποράς, χλωρή λίπανση, κοπριές κλπ) στο να χρησιμοποιούν τεχνητά χημικά λιπάσματα κατά τις υποδείξεις επιστημόνων, γεωπόνων αλλά και πολλές φορές αλόγιστα λόγω της χαμηλής επιδοτούμενης τιμής των λιπασμάτων. Με στόχο μεγαλύτερες σοδειές αυξήθηκε η παραγωγή λιπασμάτων.

«Οι εισροές στη γεωργική παραγωγή που αφορούν τα χημικά λιπάσματα χαρακτηρίστηκαν η πιο επικερδής επένδυση στη γεωργία, τα δε λιπάσματα αυτά καθαυτά χαρακτηρίζονται ως η «αιχμή του δόρατος», για τη γεωργική και γενικότερα για την οικονομική ανάπτυξη μιας χώρας. Η σημασία αυτή των χημικών λιπασμάτων και ιδιαίτερα ο ρόλος τους για τη διατήρηση της γονιμότητας των εδαφών οδήγησε, σύμφωνα με στοιχεία του FAO, στον δωδεκαπλασιασμό της κατανάλωσής τους στην Ελλάδα μεταξύ 1950 και 1985. Στα επόμενα χρόνια και μέχρι το τέλος του εικοστού αιώνα η κατανάλωση των λιπασμάτων μειώθηκε κατά 30%, όπως φαίνεται και από τα στοιχεία του Πίνακα I που ακολουθεί, κυρίως γιατί έπαψαν να είναι επιδοτούμενα». (6)



Εικόνα 3.3 Γαλλικό επιστολικό δελτάριο για την χρήση θειικού αμμωνίου ως λιπάσματος (8)

3.3 Βιομηχανική αζωτοδέσμευση

Η βιομηχανική αζωτοδέσμευση είναι ένας ακόμα τρόπος δέσμευσης του ατμοσφαιρικού αζώτου (εκτός από την βιολογική και την ατμοσφαιρική δέσμευση), ο οποίος οφείλεται αποκλειστικά στην ανθρώπινη δραστηριότητα. Συγκεκριμένα, κατά τη διαδικασία παραγωγής λιπασμάτων δεσμεύεται ατμοσφαιρικό άζωτο σε συνθήκες μεγάλης πίεσης και θερμοκρασίας, και μετατρέπεται τελικά σε αμμωνία ή νιτρική αμμωνία, η οποία χρησιμοποιείται ως λίπασμα στις γεωργικές καλλιέργειες. Η βιομηχανική δέσμευση του αζώτου είναι τόσο έντονη ώστε το άζωτο που δεσμεύεται από την ατμόσφαιρα είναι πλέον περισσότερο από το άζωτο που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα από τα απονιτροποιητικά βακτήρια. Είναι χαρακτηριστικό ότι πάνω από το μισό της συνολικής αζωτοδέσμευσης οφείλεται στη σύγχρονη γεωργία, είτε εξαιτίας της βιομηχανικής αζωτοδέσμευσης, είτε εξαιτίας της αύξησης καλλιέργειας ψυχανθών όπως η σόγια Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση αζώτου στην ατμόσφαιρα θα αρχίσει πιθανά να μειώνεται. Δεν αποκλείεται όμως η περίσσεια αμμωνιακών αλάτων στα γήινα οικοσυστήματα να προκαλέσει τελικά αύξηση της δράσης των απονιτροποιητών και έτσι να αποκατασταθεί η ποσοτική ισορροπία του ατμοσφαιρικού αζώτου.

Τα περισσότερα αζωτούχα συνθετικά λιπάσματα κατασκευάζονται με βάση την αμμωνία (NH_3), τη συνθετική μέθοδο για την παρασκευή της οποίας, απευθείας από ατμοσφαιρικό άζωτο και υδρογόνο, ανακάλυψε ο Γερμανός χημικός Φριτς Χάμπερ το 1908. Για την ανακάλυψη αυτή τιμήθηκε με το Βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1918. Η μέθοδος Χάμπερ βελτιώθηκε από τον Καρλ Μπος (Karl Bosch) προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία και σήμερα φέρει το όνομά τους

(μέθοδος Χάμπερ - Μπος). Η αμμωνία χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παρασκευή αμμωνιακών αλάτων, όπως το θειικό αμμώνιο, το νιτρικό αμμώνιο και το φωσφορικό αμμώνιο.

Μέχρι την ανακάλυψη και εφαρμογή της αμμωνίας και των αλάτων της, χρησιμοποιήθηκαν φυσικά αζωτούχα λιπάσματα, όπως το γκουανό του Περού και άλλων νοτιοαμερικανικών χωρών, το νίτρο της Χιλής (παρόμοιας σύστασης) και αμμωνιακά άλατα που παράγονταν από τους ορυκτούς άνθρακες.

- **Αμμωνία (82-0-0):** Χρησιμοποιείται απευθείας υπό αέρια μορφή, ενώ φέρεται στο εμπόριο υγροποιημένη σε φιάλες και ενίεται στο έδαφος.
- **Ουρία (46-0-0-):** Φέρεται σε στερεή μορφή ως κόκκοι. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί παράλληλα με νιτρικό αμμώνιο και όταν και τα δύο συστατικά διαλύονται στο νερό σχηματίζουν ένα λίπασμα γνωστό ως "διάλυμα UAN" (ουρικό νιτρικό αμμώνιο).
- **Νιτρικό αμμώνιο (34-0-0):** Στερεό άλας, εφαρμόζεται επίσης υπό μορφή κόκκων και είναι ιδιαίτερα χρήσιμο σε εκτάσεις με χόρτο βοσκής αλλά και ειδικές καλλιέργειες, όπως των εσπεριδοειδών.
- **Θειικό αμμώνιο: (21-0-0):** Παραπροϊόν των κλιβάνων παρασκευής κωκ, όπου θειικό οξύ χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση της παραγόμενης αμμωνίας.

3.4 Η Κοπριά σαν αζωτούχο λίπασμα

Η κοπριά περιέχει σε μεγάλο ποσοστό οργανικά υλικά και αξιοσημείωτες ποσότητες θρεπτικών στοιχείων (μακροστοιχείων και μικροστοιχείων) ως και αυξητικές ουσίες και δικαιολογημένα αυτή χαρακτηρίζεται ως ολοκληρωμένο λίπασμα . Αποτελείται από στερεά και υγρά απορρίμματα ζώων καθώς επίσης από άχυρο με το οποίο επιστρώνεται ο στάβλος και από ζωτροφές.

Κατάλληλες ενσωματώσεις κοπριάς ανακυκλώνουν τα θρεπτικά στη καλλιέργεια βελτιώνουν την ποιότητα του εδάφους και προστατεύουν την ποιότητα του νερού.

Η κοπριά έχει μεγάλη μεταβλητότητα από πηγή σε πηγή και οι αγρότες πρέπει να είναι σε θέση να αντιλαμβάνονται και να μειώνουν αυτή την μεταβλητότητα για να επιτυγχάνουν βέλτιστη αγρονομική και περιβαλλοντική χρήση της κοπριάς

Οι τρεις κύριες πηγές μεταβλητότητας και αβεβαιότητας όταν χρησιμοποιείτε κοπριά είναι :

- Η Περιεκτικότητα της κοπριάς σε θρεπτικά
- Η διαθεσιμότητα των θρεπτικών για τις καλλιέργειες
- Η μεταβλητότητα στη μέθοδο ενσωμάτωσης

Αν δεν υπολογιστεί αυτή η μεταβλητότητα δύναται να ενσωματωθεί λίγη ή πολλή κοπριά. Η πολύ λίγη κοπριά μπορεί να προκαλέσει μειωμένη σοδειά λόγω έλλειψης θρεπτικών, ενώ η υπερβολική ενσωμάτωση κοπριάς μπορεί να προκαλέσει αύξηση του ρίσκου ανάπτυξης ασθενειών στα φυτά και μείωση της ποιότητας της σοδειάς καθώς και αύξηση του ρίσκου επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με μια σειρά από προβλήματα λόγω αύξησης των μικροοργανισμών του εδάφους και δέσμευση του αζώτου από τους μικροοργανισμούς.

3.4.1 Κομποστοποιημένη(Χωνεμένη) ένατι Μή κομποστοποιημένης κοπριάς

Κομποστοποίηση είναι η ενεργή διαχείριση της κοπριάς μαζί το υπόστρωμα για την ενίσχυση της αποσύνθεσης των οργανικών υλικών από μικροοργανισμούς κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες.

Πίνακας 3.1 Σύγκριση κομποστοποιημένης και μη κοπριάς.

<p>Κομποστοποιημένη Αργός ρυθμός απελευθέρωσης θρεπτικών μεγαλύτερη ευκολία εφαρμογής και εξάπλωσης</p> <ul style="list-style-type: none"> • μικρότερη πιθανότητα για υποβάθμιση της ποιότητας του νερού • λιγότερο πιθανό να περιέχουν σπόρους ζιζανίων • μεγαλύτερη επένδυση σε χρόνο και χρήματα • μειωμένα επίπεδα των παθογόνων (π.χ. σαλμονέλα, E. Coli) • πιο ακριβά για την αγορά • λιγότερες οσμές (όταν γίνεται σωστά) • Βελτιώνει το όργωμα του εδάφους 	<p>Μη κομποστοποιημένη</p> <ul style="list-style-type: none"> • μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θρεπτικά • δυσκολία στην εφαρμογή και εξάπλωση • μεγαλύτερη πιθανότητα για υποβάθμιση της ποιότητας του νερού • πιο πιθανό να περιέχουν σπόρους ζιζανίων • χαμηλότερη επένδυση χρόνου ή χρήματος • δυνατότητα για υψηλότερα επίπεδα των παθογόνων παραγόντων • λιγότερο ακριβό για την αγορά • Βελτιώνει το όργωμα του εδάφους
--	--

Πίνακας 3.2: Κατά προσέγγιση τιμές NPK των διαφόρων ζωικών κοπριών *

Ζώο	% Άζωτο	% Φωσφορικό οξύ	% κάλιο Ποτάσα
Αγελάδα γαλακτοπαραγωγής	0.57	0.23	0.62
Βόδι	0.73	0.48	0.55
Άλογο	0.70	0.25	0.77
Χοίρος	0.49	0.34	0.47
Αιγοπρόβατα	1.44	0.50	1.21
Κουνέλι	2.40 2,40	1.40 1,40	0.60 0,60
Κοτόπουλο	1.00 1,00	0.80 0,80	0.39 0,39

Λιπαντικές τιμές κάποιων κοπριών. Anon 1998 Σεπτέμβριου-Οκτώβριου. σελ. 75. Fertilizer values of some manures. Countryside & Small Stock Journal .Anon 1998.

Η κατανόηση των αναγκών του εδάφους είναι ένα μόνο μέρος της εξίσωσης. Πρέπει να γνωρίζονται επίσης :

- Η περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά των λιπασμάτων που θα εφαρμοστούν.

- Βιβλιογραφικές τιμές λιπασμάτων (όπως αυτά που φαίνονται στον πίνακα 3.2) θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο για κατά προσέγγιση υπολογισμούς. Η ακριβής περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά οποιασδήποτε κοπριάς εξαρτάται όχι μόνο από τα είδη ζώων, αλλά και από την διατροφή, το είδος του υποστρώματος που χρησιμοποιείται, τη ποσότητα του υγρού που προστίθενται, καθώς και τη διαδικασία συγκομιδής φύλαξης και κομποστοποίησης που χρησιμοποιείται. Επιβάλλεται μια χημική ανάλυση της κοπριάς, όπως και του εδάφους, προκειμένου να εκτιμηθεί η ακριβής αξία της.

Οι ανάγκες σε συνολική αζωτούχα λίπανση μιας καλλιέργειας προκύπτουν από τον υπολογισμό:

Ανάγκες σε αζωτούχα λίπανση N της καλλιέργειας = άζωτο N των φυτικών ιστών - (Υφιστάμενο Ανόργανο N κατά την έναρξη της καλλιέργειας + N ανοργανοποιούμενο)

4. Επιπτώσεις στο περιβάλλον από την παραγωγή και χρήση ενεργού αζώτου N_r (οι ενώσεις αζώτου εκτός N_2)

Από όλα τα χημικά στοιχεία που η ανθρώπινη δραστηριότητα έχει αυξήσει, το άζωτο είναι το στοιχείο του οποίου την αφθονία έχει αυξήσει περισσότερο (12). Σε παγκόσμιο επίπεδο, η ανθρώπινη δραστηριότητα συνεισφέρει περίπου το διπλάσιο του ποσού του αζώτου στο περιβάλλον, από ότι όλες οι φυσικές γήινες διαδικασίες (ηφαίστεια, αποδόμηση οργανικών ουσιών, φυσική αζωτοδέσμευση). Σε ορισμένα κράτη μπορεί να είναι και πολλές φορές περισσότερα (π.χ., ΗΠΑ, 5-πλάσια (13) ? Ευρώπη, 4-πλάσια (14)). Σε αντίθεση, η ανθρώπινη δραστηριότητα συμβάλλει 5-10 % των Εκπομπών CO_2 με τις φυσικές διεργασίες να συνεισφέρουν το υπόλοιπο (15).

4.1. Νιτρορύπανση

Η Νιτρορύπανση αποτελεί την πιο διαδεδομένη μορφή ρύπανσης. Οι κύριες πηγές νιτρορύπανσης είναι η κτηνοτροφία με 74% των εκπομπών αέριας αμμωνίας σύμφωνα με στοιχεία της ECETOC(1994)(29) για τη Δυτική Ευρώπη και ακολουθούν τα χημικά λιπάσματα με 13% των εκπομπών αέριας αμμωνίας. Τα χημικά λιπάσματα και τα ζωικά απόβλητα επίσης εκλύουν N_2O , αέριο που συμβάλλει στη καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος και συμβάλλει στη εκδήλωση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Πηγές νιτρορύπανσης αποτελούν επίσης τα αστικά λύματα και τα βιομηχανικά απόβλητα κυρίως λόγω κακής λειτουργίας ενός μεγάλου ποσοστού μονάδων επεξεργασίας με αποτέλεσμα να απορρίπτονται στο περιβάλλον νερά με μεγάλο φορτίο θρεπτικών.

Οι απώλειες ανόργανου αζώτου από το έδαφος αποτελούν απώλεια πολύτιμου λιπάσματος. Το απολεσθέν άζωτο, είτε κατείδυει ως νιτρικά ιόντα, είτε εκπέμπεται ως αμμωνία και νιτρώδες οξείδιο προκαλεί μια σειρά από περιβαλλοντικά προβλήματα. Οι απώλειες αμμωνίας από εξάτμιση είναι πρόβλημα ρύπανσης της ατμόσφαιρας ιδιαίτερα το χειμώνα που οι κλιματολογικές συνθήκες εμποδίζουν την μίξη του αέρα. Στην ατμόσφαιρα η αμμωνία μπορεί να αντιδράσει με σκόνη και άλλα υλικά μειώνοντας την ορατότητα και αυξάνοντας την

οξύτητα της ομίχλης του χιονιού ή της βροχής (όξινη βροχή). Οι εκλύσεις αμμωνίας μπορεί να ενισχύσουν

- Προβλήματα υγείας στις ευπαθείς ομάδες του πληθυσμού (κίνδυνοι αναπνευστικών προβλημάτων)
- Αλλαγές σε φυσικά ενδιαιτήματα φυτών, (δασικών και μη) παράδειγμα : καταθέσεις αζώτου σε φτωχά σε άζωτο οικοσυστήματα μπορούν να αλλάξουν τις ισορροπίες μεταξύ προσαρμοσμένων ενδημικών ειδών και εισβολέων ειδών.

Τα νιτρικά κινούνται με το νερό του εδάφους. Απώλειες νιτρικών από το έδαφος στο εδαφικό νερό ή και το επιφανειακό δύναται να συμβάλουν σε μια σειρά από προβλήματα όπως:

- Προβλήματα υγείας στον άνθρωπο (Blue baby syndrome, καρκινογενέσεις)
 - Ανάπτυξη άλγεων σε λίμνες και στάσιμα ή βραδυκίνητα νερά (ευτροφισμός)
 - Μειωμένη επιβίωση και αναπαραγωγή ορισμένων αμφιβίων
- Νιτρώδη Οξείδια που εκλύονται στη ατμόσφαιρα κατά τη απονιτροποίηση δύναται να συμβάλουν σε μια σειρά από προβλήματα όπως:
- Προβλήματα υγείας στις ευπαθείς ομάδες του πληθυσμού (λόγω εισπνοής των αερίων)
 - Ένα μόριο νιτρώδους οξειδίου(N_2O) αιχμαλωτίζει τριακόσιες φορές περισσότερη θερμότητα από ότι ένα μόριο διοξειδίου του άνθρακα συμβάλλοντας έτσι στην επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου

4.2. Ορυκτά καύσιμα και επιπτώσεις στο περιβάλλον από την εκπομπή N_r

Τα ορυκτά καύσιμα που καίγονται: για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, για την βιομηχανία τα σπίτια και τις μεταφορές καθώς και τα ορυκτά καύσιμα που καίγονται στα ιδιωτικά οχήματα παράγουν κυρίως οξείδια του αζώτου NO_x τα οποία προκαλούν σοβαρά προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης κυρίως στις περιοχές όπου παράγονται, αλλά μέσω διαφόρων φαινομένων μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα ακόμη και εκατοντάδες χιλιόμετρα μακριά από τη περιοχή εκπομπής τους.

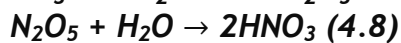
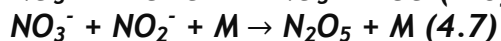
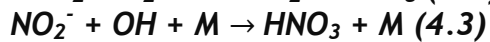
4.2.1. Οξείδια του αζώτου

Πηγές των NO και NO_2 Σε αραιοκατοικημένες περιοχές τα οξείδια του αζώτου προέρχονται από φυσικές παρά από ανθρωπογενείς πηγές, όπως κατά τη διάρκεια κεραυνών ή από το έδαφος και το θαλασσινό νερό. Σε αστικά κέντρα παράγονται από τις καύσεις διαφόρων υλών (από το περιεχόμενο στα καύσιμα άζωτο και λόγω της καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες) και από τις εκπομπές των οχημάτων. Το 1/4 των NO_x προέρχονται από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με καύση συμβατικών καυσίμων και κυρίως άνθρακα. Συνεισφέρουν κατά ~1/3 στην οξύτητα της ατμόσφαιρας. Οι εκπομπές «θερμικών» NO_x μπορούν να μειωθούν με τη μείωση της θερμοκρασίας της καύσης. Οι συγκεντρώσεις των NO και NO_2 εκεί φτάνουν τα 500 ppb ενώ στις εξοχικές περιοχές μόλις το 1 ppb.

Τα τελευταία χρόνια η παραγωγή των οξειδίων από τις βιομηχανικές μονάδες μειώθηκε ενώ ταυτόχρονα αυξήθηκε από τη χρήση ηλεκτρικών μηχανών, κινητήρων και αγωγών για τη μεταφορά φυσικού αερίου. Η ετήσια παραγωγή NO και NO_2 στις ΗΠΑ το 1950 (από ανθρωπογενείς πηγές) ήταν 9 δις kg ενώ το 1990

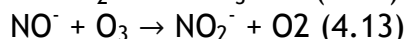
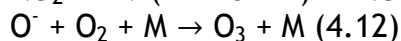
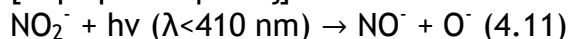
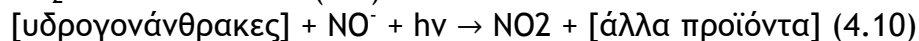
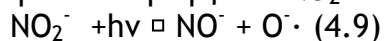
ξεπέρασε τα 25 δις kg. Οι εκπομπές NO_x σε παγκόσμια κλίμακα υπολογίζονται σε 60 εκατ. τόνους (τέλος της δεκαετίας '80), εκ των οποίων το 54% προέρχονται από τις χώρες του ΟΟΣΑ. Τα NO_x είναι ένας ακόμη παράγοντας για την παραγωγή όξινης βροχής, ενώ συμβάλλουν μαζί με το CO₂ και το μεθάνιο (CH₄) στην έξαρση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Ειδικά για τα NO_x έχει συμφωνηθεί ειδική διεθνής συνθήκη για τον περιορισμό τους. (18)

Οι σημαντικότερες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις για τα οξειδία του αζώτου είναι:



όπου RH και RCHO είναι οργανικά αλκάνια και αλδεύδες αντίστοιχα.

Στα κατώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας, ατομικό οξυγόνο σχηματίζεται από την φωτοαναγωγή του NO₂⁻



Έτσι κατά τη διάρκεια της ημέρας το NO₂⁻ μετατρέπεται σε NO⁻, απελευθερώνοντας ελεύθερες ρίζες οξυγόνου (4.9 και 4.10) οι οποίες ενώνονται με το O₂ για το σχηματισμό του O₃ (4.12)

Υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος παρατηρούνται τις απογευματινές ώρες τους καλοκαιρινούς μήνες. Κατά τη διάρκεια της νύχτας το O₃ αντιδρά με το NO⁻ και σχηματίζει ξανά NO₂⁻ (4.13).

Η παραγωγή του όζοντος, όπως περιγράφεται προηγουμένως, μπορεί να μειωθεί αν μειωθεί η διαθέσιμη συγκέντρωση των NO⁻ και NO₂⁻ καθώς αυτά καταναλώνονται για να δώσουν HNO₃. Επίσης το παραγόμενο όζον οξειδώνει εύκολα το NO⁻ παρουσία οργανικών όπως αλκάνια, αλδεύδες και αρωματικές ενώσεις.

4.2.2. Όξινη Απόθεση

«Όξινη βροχή» είναι ένας γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον όξινο χαρακτήρα του νερού της ατμόσφαιρας. Προέρχεται βασικά από τις εκπομπές στην ατμόσφαιρα διοξειδίου του θείου, οξειδίων του αζώτου και αμμωνίας. Ένας περισσότερο ακριβής όρος είναι η όξινη απόθεση (acid deposition), η οποία αποτελείται από δύο μέρη, την υγρή και την αέρια απόθεση. Η υγρή απόθεση αναφέρεται στην όξινη βροχή, ομίχλη και χιόνι. Καθώς το όξινο νερό πέφτει στη γη επιδρά στα φυτά, τα υλικά και τον άνθρωπο. Οι επιπτώσεις από την όξινη βροχή εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως το pH του όξινου νερού, τη χημεία και τη ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους και των επιφανειακών νερών, τα είδη των

φαριών, δένδρων και όλων των οργανισμών που εξαρτώνται από το νερό. Η αέρια απόθεση αφορά όξινα αέρια και σωματίδια. Ο αέρας μεταφέρει τα όξινα αέρια και τα σωματίδια σε κάθε επιφάνεια. Στα πρώτα στάδια μιας βροχής το νερό παρασύρει την αέρια απόθεση κάνοντας το νερό περισσότερο όξινο.

Στη φύση υπάρχει (ή μάλλον υπήρχε) μία ισορροπία: η οξειδωση και η αναγωγή των διαφόρων ουσιών συνοδεύονται από την απελευθέρωση και την κατανάλωση πρωτονίων (H^+), αντίστοιχα. Οι οξειδωτικές αντιδράσεις κατά την καύση του άνθρακα, του θείου και του αζώτου ξεπερνούν τις αναγωγικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα την καθαρή παραγωγή H^+ στην ατμόσφαιρα και τη μεταφορά των πρωτονίων αυτών στην επιφάνεια της γης και στους υδάτινους ταμιευτήρες.

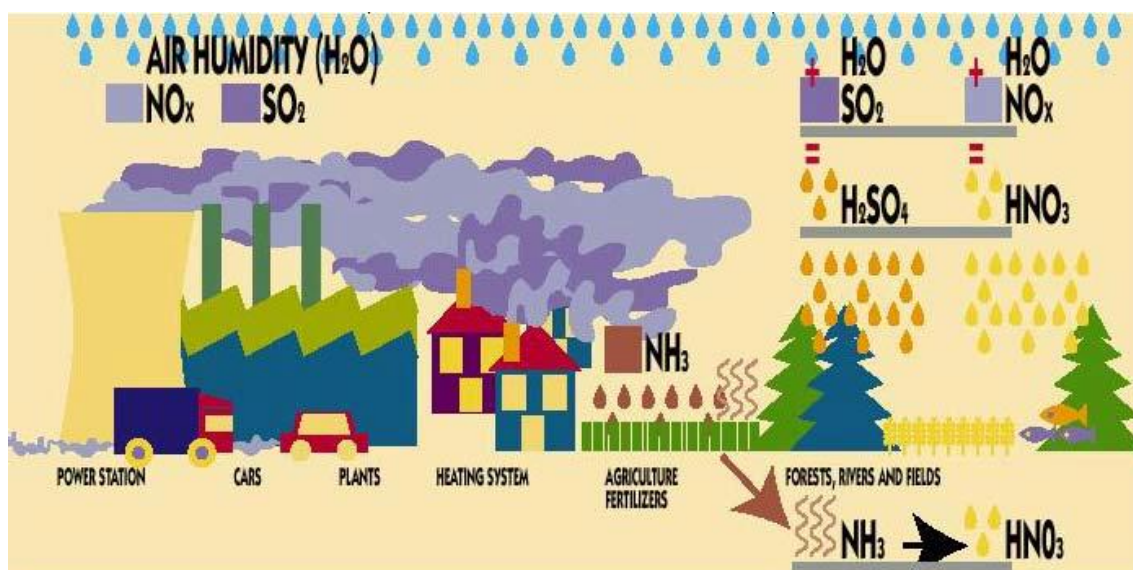
4.2.3. Προέλευση των οξειδίων και άλλων ρυπαντών

Οξειδία του θείου SO_x

Τα SO_x προέρχονται από την καύση στερεών καυσίμων (κυρίως πετρελαίου και άνθρακα) και τα αέρια αυτά είναι υπεύθυνα για τα $\sim 2/3$ της οξύτητας της ατμόσφαιρας. (29) Το 64% της συνολικής ποσότητας του SO_2^- που υπάρχει στην ατμόσφαιρα εκπέμπεται από μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (βλ. επίσης Σχήμα 4.1).

Πρωτογενείς ρυπαντές: SO_2^- , SO_3^- ($SO_2^- + SO_3^- = SO_x$), H_2S

Δευτερογενείς ρυπαντές: H_2SO_4 , MSO_4 (π.χ. $(NH_4^+)_2SO_4$, $CaSO_4$, $MgSO_4$)



Εικόνα 4.1. Το διοξείδιο του θείου (SO_2^-) και τα οξειδία του αζώτου (NO_x) συνενώνονται με μόρια νερού και σχηματίζονται θειικό και νιτρικό οξύ. (29)

Πρωτογενείς ρυπαντές: NO^- , NH_3 , ($NO^- + NO_2^- = NO_x$)

Δευτερογενείς ρυπαντές: NO_2^- , HNO_3 (g), MNO_3

Υδροχλωρικό οξύ, HCl

Πρόέρχεται κυρίως από την καύση και την αποσύνθεση οργανοχλωριωμένων ενώσεων, μεταξύ των οποίων και πολλών πολυμερικών ουσιών.

Φυσική οξύτητα

Πρόέρχεται από φυσικές πηγές, όπως από τα ηφαίστεια.

Βάσεις

Πρόερχονται συνήθως από την αιωρούμενη σκόνη.

Τα οξειδία (και άλλοι ρυπαντές) μπορούν να μεταφερθούν μέχρι και 1000 km και έτσι μπορούν να πληγούν περιοχές χωρίς ιδιαίτερες εκπομπές των ρύπων (Βορειανατολική Αμερική, Κεντρική Ευρώπη και Σκανδιναβία). Η φόρτιση των εδαφών της Ευρώπης σε οξύτητα παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.

Ο ρυθμός απόθεσης των ρυπαντών εξαρτάται από:

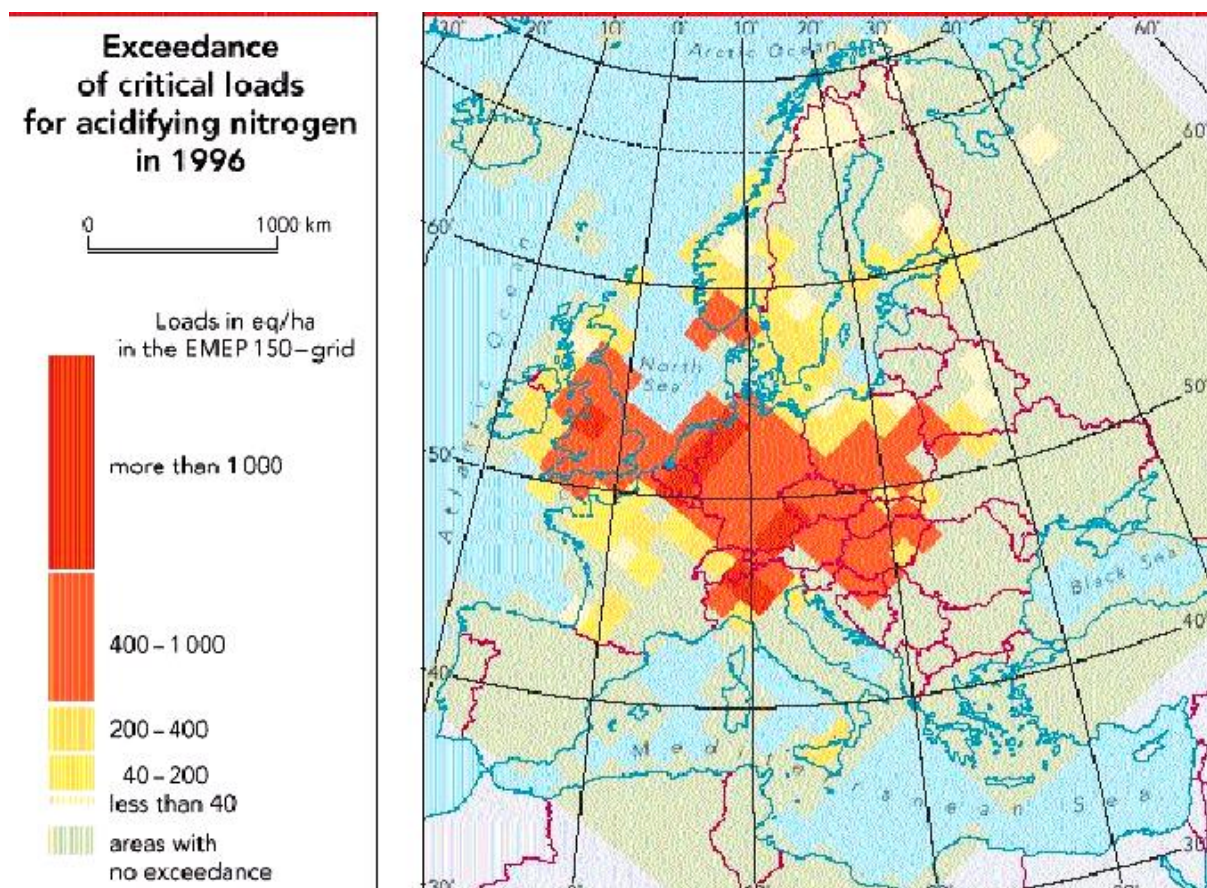
(α) τη φύση ρυπαντή (τύπος, κατανομή μεγέθους),

(β) το τυρβώδες πεδίο της ατμόσφαιρας και

(γ) τα χαρακτηριστικά επιφάνειας-δέκτη (νερό, φυτό, μνημείο).

Τα οξέα στην ομίχλη μπορεί να είναι 10-50 φορές περισσότερα από ότι στη βροχή.

Στην Ελλάδα δεν υπάρχει ιδιαίτερο πρόβλημα αναφορικά με την οξίνιση του εδάφους και των νερών. Μόνο το 25% των δειγμάτων βροχής είναι κάτω από pH 5,0, αλλά και η σύσταση των εδαφών της χώρας κάνει σχεδόν αδύνατη την προσβολή από την όξινη βροχή. Βεβαίως, η επίδραση της όξινης απόθεσης στα μαρμάρινα μνημεία είναι ιδιαίτερα επιβλαβής.



Εικόνα 4.2. Φόρτιση των εδαφών της ΕΕ με οξύτητα. (29)

4.2.4. Στάδια γένεσης της όξινης βροχής

- Παραγωγή οξειδίων (φυσικών και ανθρωπογενών), όπως φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 4.1.
- Απορρόφηση των οξειδίων (σε αέρια ή στερεή φάση) στο νερό (νέφη, βροχή, ομίχλη, χιόνι)

- Αλληλεπίδραση των παραγόμενων οξέων (SO_2^- , H_2SO_4 , HNO_3) με την αμμωνία και τα ανθρακικά άλατα.
- «Καθαρισμός» και μερική διαλυτοποίηση των αερολυμάτων στο νερό

Εναπόθεση των οξέων: «ξηρή» εναπόθεση (μεταφορά χωρίς τη μεσολάβηση νερού, εναπόθεση στερεών σωματιδίων) και «υγρή» εναπόθεση (μεταφορά μέσω ομίχλης, βροχής, χιονιού). Περίπου το $\frac{1}{2}$ της απόθεσης γίνεται με την υγρή εναπόθεση.

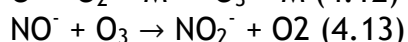
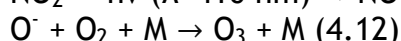
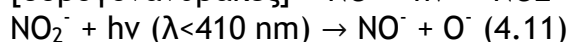
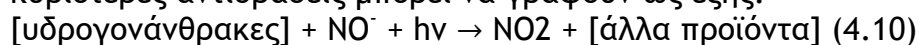
4.2.5. Επίδραση της όξινης βροχής

- 1) Μείωση του pH των νερών σε ποτάμια, λίμνες, ρυάκια. Διαπιστώθηκε πρώτη φορά στη δεκαετία του 50 από την εξαφάνιση ψαριών σε λίμνες της Σκανδιναβικής Χερσονήσου.
- 2) Στα δέντρα και τη βλάστηση (λειχήνες, μύκητες κ.α.) οι επιπτώσεις είναι ιδιαίτερα σοβαρές σε $\text{pH} < 5,1$. Στα δάση οι κύριες επιπτώσεις είναι: η μικρότερη αύξηση των δένδρων, η μείωση του φυλλώματος, οι τραυματισμοί, και τελικά ή ολική καταστροφή των δένδρων. Εκτιμάται ότι ένα στα τέσσερα δένδρα στην Ευρώπη έχουν πάθει κάποιας μορφής βλάβη από την όξινη απόθεση.
- 3) Στην υγεία των ανθρώπων είτε άμεσα (με επίδραση στο αναπνευστικό σύστημα) ή έμμεσα από την τροφική αλυσίδα.
- 4) Στους υδρόβιους οργανισμούς για $\text{pH} < 5,5$ (ιδιαίτερα ευαίσθητοι είναι οι μικροί υδρόβιοι οργανισμοί).
- 5) Η όξινη βροχή έχει επιπτώσεις στην τροφική αλυσίδα ορισμένων ειδών γιατί διαλυτοποιεί και χάνονται από τα έδαφος ορισμένα θρεπτικά συστατικά. Συγχρόνως, μπορεί να διαλυτοποιήσει ορισμένα μέταλλα που μπορεί να είναι τοξικά σε ορισμένους μικροοργανισμούς, πουλιά και ζώα.
- 6) Στα υλικά προκαλείται διάβρωση των μεταλλικών υλικών, φθορά ορισμένων δομικών υλικών (πέτρας, κονιαμάτων) και κυρίως των πολιτιστικών μνημείων (διαλυτοποίηση, γυψοποίηση) και καταστροφή προστατευτικών επικαλύψεων.
- 7) Μείωση ορατότητας. Σε ατμοσφαιρική συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου $0,1 \text{ ppm}$ η ορατότητα μειώνεται στα 8 χιλιόμετρα.

4.3. Αιθαλομίχλη - Φωτοχημικό Νέφος (smog)

Το φωτοχημικό νέφος (ή νέφος του Los Angeles) είναι η «καφετιά-υποκίτρινη» ομίχλη που ρυπαίνει τις πόλεις, ιδίως τους καλοκαιρινούς και φθινοπωρινούς μήνες. Το κυριότερο συστατικό αυτού του νέφους είναι το όζον. Το είδος αυτό του νέφους δεν πρέπει να συνδέεται με το όξινο νέφος που οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις SO_2^- (νέφος του Λονδίνου).

Το φαινόμενο οφείλεται κυρίως στις εκπομπές των NO_x (μαζί με πτητικές οργανικές ουσίες, κυρίως άκαυστους υδρογονάνθρακες), τα οποία προέρχονται κυρίως από τις εκπομπές των αυτοκινήτων. Αποτελεί σύνθετο πρόβλημα, που πλήττει κυρίως μεγάλες, ηλιόλουστες πόλεις με θερμό και ξηρό κλίμα. Απλουστευτικά οι κυριότερες αντιδράσεις μπορεί να γραφούν ως εξής:



Εκτός από το όζον, άλλα οξειδωτικά που παράγονται είναι το PAN ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2$) και αλδεΐδες (RCHO, όπου R είναι μια ρίζα υδρογονάνθρακα, όπως η μεθυλική, CH_3). Το ενδιάμεσο προϊόν NO_2 δίνει το καφετί χρώμα στην ατμόσφαιρα. Σημαντικό ρόλο παίζει

επίσης η παρουσία CO και CH_4 , ενώ όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερη είναι και η παραγωγή του όζοντος. Τα προϊόντα του νέφους ερεθίζουν τα μάτια και επιδρούν αρνητικά στο αναπνευστικό σύστημα. Οι διάφοροι υδρογονάνθρακες έχουν σημαντικά διαφορετικό δυναμικό να δημιουργήσουν νέφος. Για παράδειγμα, το μεθάνιο δεν είναι καθόλου δραστικό, σε αντίθεση με το αιθυλένιο (C_2H_4) και το προπυλένιο (C_3H_6).

4.4. Ευτροφισμός

Η εντατική χρήση λιπασμάτων, η και η κακή διαχείριση μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων προκαλεί το πρόβλημα που είναι γνωστό ως ευτροφισμός. Η ρύπανση από χερσαίες πηγές υπολογίζεται πως ευθύνεται για το 44% περίπου των αποβλήτων που καταλήγουν στη θάλασσα. Από τις θαλάσσιες μεταφορές προέρχεται το 12% των αποβλήτων. Υπολογίζεται ότι μόνο το ένα τρίτο της παγκόσμια χρησιμοποιούμενης ποσότητας λιπασμάτων δεσμεύεται με το υπόλοιπο να φτάνει σε υπόγειες δεξαμενές νερού, και τελικά να καταλήγει σε λίμνες, ποτάμια, ή θάλασσες, προκαλώντας μεγάλη αύξηση της υδρόβιας βλάστησης, ιδιαίτερα του φυτοπλαγκτού. Με το φυτοπλαγκτόν αυξάνεται και το ζωοπλαγκτόν, το οποίο εξαρτάται τροφικά από αυτό. Παράλληλα, με το θάνατο όλων αυτών των οργανισμών και την αποσύνθεση της νεκρής οργανικής ύλης αυξάνεται η δραστηριότητα των αποικοδομητών. Όλα αυτά τα γεγονότα έχουν ως συνέπεια την αύξηση κατανάλωσης του οξυγόνου με ρυθμό μεγαλύτερο από την παραγωγή του. Έτσι η ποσότητα του οξυγόνου που βρίσκεται διαλυμένη στο νερό γίνεται ολοένα μικρότερη, με αποτέλεσμα ανώτεροι οργανισμοί του οικοσυστήματος, όπως τα ψάρια, να πεθαίνουν από ασφυξία. Το φαινόμενο αυτό λέγεται ευτροφισμός και προκαλεί τις λεγόμενες «νεκρές περιοχές» CDZ 'coastal dead zones' με παραδείγματα αυτήν δυτικά από το δέλτα του ποταμού Μισισσιπή), όπου το οξυγόνο που περιέχεται στη θάλασσα πέφτει σε τόσο χαμηλά επίπεδα που δεν μπορεί να υποστηρίξει την ζωή σε αυτή. Αυτές οι νεκρές ζώνες προκαλούνται επίσης και από την απόρριψη ουσιών από τη βιομηχανική παραγωγή οι οποίες κατά την αποικοδόμηση τους απορροφούν το διαλυμένο οξυγόνο.[17]

4.5. Νιτρικά στα υπόγεια ύδατα

Τα νιτρικά άλατα λόγω της υψηλής διαλυτότητας τους στο νερό είναι ίσως ο πιο διαδεδομένος ρύπος στα υπόγεια ύδατα (7), λόγω της αποστράγγισης των εδαφών. Οι νιτρικές ενώσεις παρουσιάζουν σοβαρή απειλή για τα αποθέματα πόσιμου νερού (9) στις συνηθισμένες σημειακές και μη σημειακές πηγές νιτρορύπανσης περιλαμβάνονται: γεωργικές και αστικές απορροές, ανεξέλεγκτη διάθεση ανεπεξέργαστων βιομηχανικών αποβλήτων διαρροές σηπτικών συστημάτων, αποστράγγιση χώρων υγειονομικής ταφής, κοπριές ζώων κλπ.

4.6. Επιπτώσεις περίσσειας αζώτου στα φυτά

Το άζωτο βοηθά στην κανονική ανάπτυξη των φυτών, ιδιαίτερα των φυλλωδών λαχανικών και συντελεί στο σχηματισμό μεγάλων και τρυφερών πράσινων φύλων.

Η παρουσία επαρκούς συγκέντρωσης ανόργανου αζώτου, διασφαλίζει την επιθυμητή ανάπτυξη των φυτών, ιδιαίτερα κατά τα στάδια της βλαστικής ανάπτυξης. Επίσης είναι αναγκαίο για την ανάπτυξη των καρπών. Η έλλειψη ή ανεπάρκεια του ανοργάνου αζώτου σ' όλα τα στάδια της ζωής των φυτών, έχει δυσμενείς επιπτώσεις στην ανάπτυξη και την απόδοση τους. Σε ακραίες περιπτώσεις μεγάλης έλλειψης ανοργάνου αζώτου, προκαλείται γενική καχεξία και αποπρασινισμός των φυτών, ο οποίος αρχικά εμφανίζεται στα μεγαλύτερης ηλικίας φύλλα και προοδευτικά επεκτείνεται προς τα νεώτερα.

Όμως και περίσσεια αζώτου, ιδιαίτερα του αμμωνιακού κατά τις φάσεις της καρποφορίας, της ωρίμανσης των σπερμάτων, των καρπών ή αποθησαυριστικών οργάνων (υπόγειων ριζών ή βλαστών κλπ. όπως τεύτλα, γεώμηλα κ.ά.) δημιουργεί ανεπιθύμητες καταστάσεις για την παραγωγή και την αντοχή των φυτών. Έτσι, υπό συνθήκες υψηλής αζωτούχου λίπανσης, προκαλείται υπερβολική ανάπτυξη ανώριμων, υδαρών και ευπαθών ιστών, δηλαδή ανεπιθύμητη βλαστική ανάπτυξη.

Επίσης, δεν δημιουργούνται ή δεν εξαντλούνται τα αποθέματα των φυτών σε υδατάνθρακες. (10) Αποτέλεσμα όλων αυτών είναι η ποσοτική και ποιοτική υποβάθμιση της παραγωγής.

Το κρίσιμο επίπεδο περιεκτικότητας αζώτου στα φυτά κυμαίνεται περίπου στο 3%. Αν το ποσοστό αυτό μειωθεί κάτω του 2,75%, εμφανίζονται συμπτώματα αζωτοπενίας στα φυτά, με αποτέλεσμα την απώλεια ποιότητας και ποσότητας στην τελική συγκομιδή. Εξαιρέση αποτελούν τα νεαρά φυτά, στα οποία η περιεκτικότητα σε άζωτο ανέρχεται στο 4% ή και περισσότερο, ορισμένα φυτά όπως η σόγια, τα φιστίκια και το τριφύλλι, ενώ σε άλλα, όπως τα οπωροφόρα δένδρα και ορισμένα διακοσμητικά φυτά το άζωτο μπορεί να ανέρχεται και στο 2% πριν αρχίσει η αζωτοπενία. Αυτή εκδηλώνεται συνήθως αρχικά με πτώση των φύλλων, ενώ το αντίστροφο φαινόμενο έχει διαπιστωθεί ότι καθυστερεί την ωρίμανση των καρπών, όπως συμβαίνει σε φυτά τομάτας θερμοκηπίου. Ακόμη και μικρές εναλλαγές στην περιεκτικότητα αζώτου μπορούν να επιφέρουν σημαντικές μεταβολές στην ανάπτυξη των φυτών, την εποχή συγκομιδής αλλά και στην ποιότητα των συλλεγομένων καρπών. Είναι, συνεπώς, σημαντικό να διατηρούνται τα επίπεδα αζώτου στο έδαφος ανάλογα με τα καλλιεργούμενα φυτά προκειμένου να διασφαλιστεί η ποιότητα και η ποσότητα της παραγωγής. (8)

4.7. Συγκέντρωση Νιτρικών(NO_3^-) στα Λαχανικά

Τα νιτρικά ιόντα μετά την μεταφορά τους στο εδαφικό διάλυμα, αφομοιώνονται πολύ γρήγορα, με αποτέλεσμα τη συγκέντρωσή τους στους φυτικούς ιστούς. Τα αυξημένα ποσά νιτρικών που λαμβάνονται από τον ανθρώπινο οργανισμό, μπορεί να θέσουν σε κίνδυνο ακόμα και τη ζωή του ανθρώπου ιδιαίτερα σε νεαρή ηλικία. Τα υψηλότερα επίπεδα νιτρικών τείνουν να συγκεντρώνουν τα φυλλώδη λαχανικά, ενώ τα χαμηλότερα επίπεδα εμφανίζονται σε σπόρους ή κονδύλους. Έτσι καλλιέργειες όπως το μαρούλι και το σπανάκι γενικά έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων. Η έκθεση του ανθρώπου σε νιτρικά είναι κυρίως εξωγενής μέσω της κατανάλωσης λαχανικών, και σε μικρότερο βαθμό, από το νερό και άλλα τρόφιμα. Τα νιτρικά άλατα σχηματίζονται επίσης ενδογενώς. Αν και τα νιτρικά είναι σχετικά μη τοξικά, η μετατροπή τους ενδογενώς σε νιτρώδη(NO_2) νιτρικά οξείδια και σε N-νιτροενώσεις προκαλούν ανησυχία λόγω των συνεπειών για αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία. Επιπτώσεις, όπως η μεθαιμοσφαιριναιμία και οι διαφόρων μορφών καρκινογένεσεις. Από την άλλη πλευρά πρόσφατες έρευνες

δείχνουν ότι τα νιτρώδη άλατα συμμετέχουν στην άμυνα του οργανισμού ενάντια στα μικρόβια έχουν δηλαδή αντιμικροβιακή δράση. Παρόλο που είναι μια σημαντική πηγή νιτρικών, η αυξημένη κατανάλωση λαχανικών συνιστάται λόγω της γενικώς αποδεκτό ότι έχει ευεργετικά αποτελέσματα για την υγεία.

Η έκθεση σε Νιτρικά ενός μέσου ενήλικα από την κατανάλωση 400gr διαφόρων λαχανικών δεν υπερβαίνει την συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη. Παρόλα αυτά κατανάλωση λαχανικών τα οποία καλλιεργήθηκαν σε δυσμενείς τοπικές συνθήκες παραγωγής μπορεί να προκαλέσει την υπέρβαση του ορίου πρόσληψης μέχρι και 2 φορές. Η αποδεκτή ημερήσια πρόσληψη (ADI) *Acceptable Daily Intake* για τα νιτρικά άλατα είναι 3,7 mg / kg σωματικού βάρους / ημέρα, που ισοδυναμεί με 222 mg νιτρικών ανά ημέρα για έναν ενήλικα 60 kg καθορίστηκε από την πρώτη Επιστημονική Επιτροπή Τροφίμων (ΕΕΤ) και επιβεβαιώθηκε από την κοινή επιτροπή εμπειρογνομόνων FAO / ΠΟΥ για τα πρόσθετα τροφίμων (JECFA) το 2002. (25)

Πίνακας 4.6.1 Ενδεικτικές και ανώτατα αποδεκτές συγκεντρώσεις Νιτρικών στα λαχανικά σε mg NO₃⁻ kg⁻¹ φρέσκο βάρος

Λαχανικό	Γερμανία (Ενδεικτική)	Ολλανδία (Μέγιστη)	Ελβετία (Ενδεικτική)	Αυστρία (Μέγιστη)	Ρωσία (Μέγιστη)	Ε.Ε (Μέγιστη)
Μαρούλι	3000	3000 (Κ) 4500(Χ)	3500	3000(Κ) 4000(Χ)	2000(Ε) 3000(Θ)	3500(4-10) 4500(11-3) 2500(Ε,5-8)
Σπανάκι	2000	3500(Κ) 4500(Χ) 2500(1995)	3500	2000(<7) 3000(>7) 3500(Σ)	2000(Ε) 3000(Θ)	2500(4-10) 3000(11-3) 2000(Επ)
Παντζάρι	3000	4000(4-6) 3500(7-3)	3000	3500(Κ) 4500(Χ)	14000(Ε)	
Ρεπάνι	3000			3500(Κ) 4500(Χ)		
Σεσκουλο		3000(Κ)		2500(Κ)		
Λάχανο			875	1500	900(Κ) 500(Χ)	
Καρότο				1500	400(Κ) 250(Χ)	

Κ: Καλοκαίρι. W: Χειμώνας. Ε: Εξωτερικού χώρου. G: Θερμοκηπίου.

Επε: Επεξεργασμένο προϊόν (κατάψυξης). <7: Σοδιά μέχρι το τέλος Ιουνίου. >7: Σοδιά από Ιούλιο. 1995: από το 1995. 4-10:1 Απριλίου με 31 Οκτωβρίου. 11-3:1 Νοεμβρίου μέχρι 31 Μαρτίου. 5-8: 1 Μαΐου με 31 Αυγούστου. (32)

4.7.1 Μεθαιμοσφαιραιμία

Ο τρόπος εμπλοκής των νιτρικών στην τοξικότητα που προκαλούν, είναι κατά την αναγωγή τους προς νιτρώδη κατά την διαδικασία της πέψης των θηλαστικών. Τα

νιτρώδη ενώνονται κατά μη αντιστρέψιμο τρόπο με την αιμοσφαιρίνη του αίματος για να σχηματίσουν μεθαιμοσφαιρίνη.

Η αιμοσφαιρίνη (Hb), είναι μια χρωστική, συστατικό των ερυθρών αιμοσφαιρίων η οποία περιέχει Fe (II). Αποτελεί το φορέα του οξυγόνου από τους πνεύμονες προς τους ιστούς. Το οξυγόνο ενώνεται προσωρινά με την αιμοσφαιρίνη στις κυψελίδες των πνευμόνων, σχηματίζοντας την οξυαιμοσφαιρίνη (HbO). Η οξυαιμοσφαιρίνη είναι ασταθής ένωση και καθώς μεταφέρεται με την κυκλοφορία του αίματος στους διάφορους ιστούς, παρέχει εύκολα σε αυτούς το απαραίτητο οξυγόνο και μεταπίπτει στην αρχική της κατάσταση. Έτσι, με την αναπνευστική οδό μεταφέρεται οξυγόνο ενώ ο σίδηρος (Fe) μεταπίπτει στη τρισθενή μορφή του Fe (III) καθώς οξειδώνεται. Σε περιπτώσεις κατανάλωσης τροφών με μεγάλη περιεκτικότητα σε νιτρικά, αυτά κατά τη διαδικασία της πέψης ανάγονται προς νιτρώδη (NO_2^-). Εάν το νιτρώδες ιόν απορροφηθεί στο αίμα, ο δισθενής σίδηρος της αιμοσφαιρίνης μπορεί να οξειδωθεί στη τρισθενή μορφή του, παράγοντας μεθαιμοσφαιρίνη. Στην κατάσταση αυτή, η χρωστική χάνει την ικανότητά της να μεταφέρει οξυγόνο και σχηματίζει ένα καστανόχρωμο σύνθετο, την μεθαιμοσφαιρίνη (MetHb). Σε αντίθεση με την οξυαιμοσφαιρίνη, η μεθαιμοσφαιρίνη είναι πολύ σταθερή ένωση και δεν διασπάται στους ιστούς. Όταν η συγκέντρωση της μεθαιμοσφαιρίνης υπερβεί το 70%, εκδηλώνεται δηλητηρίαση γνωστή ως μεθαιμοσφαιριναιμία. Η μεθαιμοσφαιριναιμία παρουσιάζει συμπτώματα έλλειψης οξυγόνου (ανοξία), που οδηγούν ακόμα και στο θάνατο. Η μεθαιμοσφαιριναιμία είναι ιδιαίτερος επικίνδυνος για τα παιδιά και οι δηλητηριάσεις ενηλίκων από νιτρώδη, δεν φαίνεται να αποτελεί ένα άκρως σημαντικό πρόβλημα. Ωστόσο, τυχαία προσθήκη υπερβολικών ποσοτήτων νιτρωδών στις τροφές, οδήγησαν σε περιπτώσεις δηλητηριάσεων ενηλίκων και παιδιών (14)

4.8. Παραγωγή ενώσεων ενεργού αζώτου N_r (όλων των ενώσεων πλην του N_2) κατά τον κύκλο ζωής τροφίμων.

Η γεωργία και η κτηνοτροφία ευθύνονται για τη μεγαλύτερη ανθρωπογενή παραγωγή ενώσεων ενεργού αζώτου N_r είναι ως εκ τούτου πολύ σημαντική η μελέτη του πώς μπορούν να μειωθούν οι αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον από την παραγωγή τροφίμων.

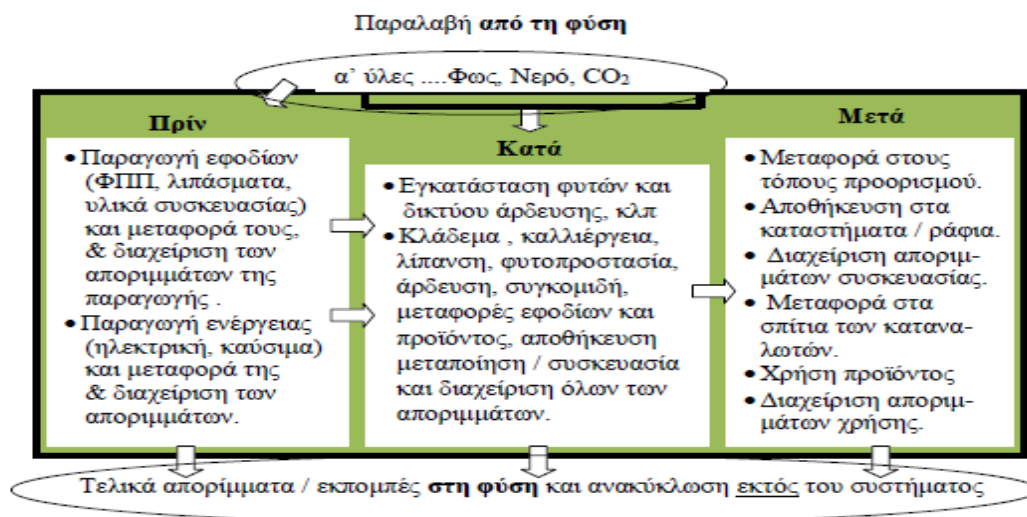
Σύμφωνα με έκθεση του οργανισμού τροφίμων και Γεωργίας του ΟΗΕ που δημοσιεύθηκε στις 29/11/2006, η εκτροφή ζώων παράγει περισσότερα αέρια του θερμοκηπίου από ότι οι μεταφορές κατά 18% σύμφωνα με την ίδια έκθεση η κτηνοτροφία ευθύνεται για τις πιο κάτω εκπομπές αερίων N_r :

- 65% του οξειδίου του αζώτου το μεγαλύτερο μέρος του οποίου προέρχεται από την κοπριά και το οποίο είναι 296 φορές πιο επιβαρυντικό σε σχέση με το διοξείδιο του άνθρακα.
- 64% της αμμωνίας, που προκαλείται από τα ούρα των ζώων και συμβάλλει σημαντικά στην όξινη βροχή.

Το 2008 ο κόσμος κατανάλωσε περίπου 280 εκατομμύρια τόνους κρέατος, 700 εκατομμύρια τόνους γάλακτος και 1,2 δισεκατομμύρια αβγά, σύμφωνα με τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας του ΟΗΕ (FAO). Από οικολογικής απόψεως, το κόστος ήταν τεράστιο.

Η παραγωγή τροφίμων όμως είναι μόνο ένα μέρος της εξίσωσης, πρέπει να υπολογιστεί η παραγωγή ρύπων N κατά την μεταφορά των τροφίμων, την μεταποίηση, την συσκευασία, την αποθήκευση, την πώληση, την κατανάλωση, και τέλος την απόρριψη. Αυτή η ανάλυση ονομάζεται ανάλυση κύκλου ζωής του προϊόντος και χρησιμοποιεί βιβλιογραφικά στοιχεία για τον υπολογισμό του περιβαλλοντικού αποτυπώματός του, από την καλλιέργεια του, μέχρι την τελική του κατάληξη.

Η ανάλυση είναι ποσοτική και η έκφραση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων γίνεται με τιμή ανά κιλό βάρους. Αυτός ο τρόπος ανάλυσης «φωτίζει» την περιβαλλοντική επίδοση των προϊόντων. Η σύγκριση ανάμεσα σε ανταγωνιστικά προϊόντα γίνεται δυνατή και μπορεί να αξιοποιηθεί από το *marketing*. Πιο κάτω βλέπουμε την εικόνα 4.8.1. που βοηθά στον υπολογισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων ενός τροφίμου.



Περιγραφή ανάλυσης κύκλου ζωής τροφίμων. Εικόνα 4.8.1. [19]

4.8.1. Μείωση περιβαλλοντικής επιβάρυνσης οπωρώνα με περιορισμό της απώλειας Νιτρικής αμμωνίας

Για την κατανόηση του Κύκλου ζωής ενός τροφίμου αλλά και των επιπτώσεων στο περιβάλλον της παραγωγής τροφίμων παραθέτουμε την ανάλυση κύκλου ζωής ενός κιλού ροδάκινων και συγκεκριμένα, πόσο θα μειωθούν οι περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις, αν περιορίσουμε κατά 10% την απώλεια της νιτρικής αμμωνίας που εφαρμόστηκε επιφανειακά σε έναν οπωρώνα:

Έστω ότι η νιτρική αμμωνία εισάγεται από το Καζακστάν. Χρησιμοποιείται σε ένα ροδακινώνα 30 στρεμμάτων στην Έδεσσα που κάνει 3000 κιλά παραγωγή το χρόνο. Υποθέτουμε δόση εφαρμογής τα 27 κιλά/στρέμμα, την άνοιξη, τα οποία ισοδυναμούν με 9.180 κιλά αζώτου/στρέμμα. Παρακάτω θα δούμε τις συνέπειες στο περιβαλλοντικό προφίλ του προϊόντος αν αφήσουμε αυτά τα 918 γραμμάρια αζώτου/στρέμμα να καθούν στο περιβάλλον.

Το συνολικό περιβαλλοντικό κόστος της ποσότητας αυτής προέρχεται από την παραγωγή της, τη μεταφορά της από το Καζακστάν μέχρι και τον οπωρώνα, την

εφαρμογή της και -αφού χάνεται στο περιβάλλον- τη συμπεριφορά της ως ρύπος. Στον Πίνακα 4.8, θα εξετάσουμε δύο από τις περιβαλλοντικά ενδιαφέρουσες εκπομπές, δηλαδή των αερίων του θερμοκηπίου (σε ισοδύναμο CO₂) και των αερίων που προκαλούν οξίνιση (σε ισοδύναμο SO₂). Ως τρίτη δε επιβάρυνση θα δούμε την εξάντληση των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Πίνακας 4.8.1. Επιβάρυνση από απώλεια στο περιβάλλον 10% της λίπανσης με νιτρική αμμωνία. [19]

Περιβαλλοντική επιβάρυνση ανα στρέμμα	Kg CO ₂ -eq	Kg SO ₂ -eq	Mj-eq
ΠΑΡΑΓΩΓΗ (N) των 918gr νιτρικής αμμωνίας	7.8	0.021	53.2
Μεταφορά με τριαξονικό φορτηγό (3.200χλμ)	0.146	0.000642	2.06
Μεταφορά με φορτηγό (70χλμ)	0.00423	0.000019	0.06
Μεταφορά με τρακτέρ-πλατφόρμα(5χλμ)	0.00254	0.000012	0.06
ΣΥΝΟΛΟ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ	0.15277	0.000674	2.18
Απώλειες προς αμμωνία στον αέρα (47.5%)	0	0.848	0
Απώλειες προς N ₂ O στον αέρα (12.5%)	106.705	0	0
	106.705	0.848	0
ΣΥΝΟΛΟ	114.66	0.87	55.42
Απώλειες ως νιτρικά στο νερό (40%)	1.6 Kg-NO ₃		

Η επιβάρυνση των 114.66kg CO₂- eq κατανέμεται στα 3000 κιλά αυξάνοντας το αποτύπωμα άνθρακα κατά 38.2 γραμμάρια καθόλου ευκαταφρόνητο ποσό, αν υπολογίσει κανείς ότι το αποτύπωμα των φρούτων κυμαίνεται γύρω στο 1 κιλό ισοδύναμου σε διοξείδιο του άνθρακα.

Από τις εκατοντάδες μελέτες Ανάλυσης Κύκλου Ζωής που έχουν γίνει μέχρι σήμερα συνάγεται ότι η φάση με τη μεγαλύτερη περιβαλλοντική επιβάρυνση είναι κατά κανόνα το χωράφι, όπως φαίνεται για μια σειρά γεωργικών προϊόντων στην Ιαπωνία (23).

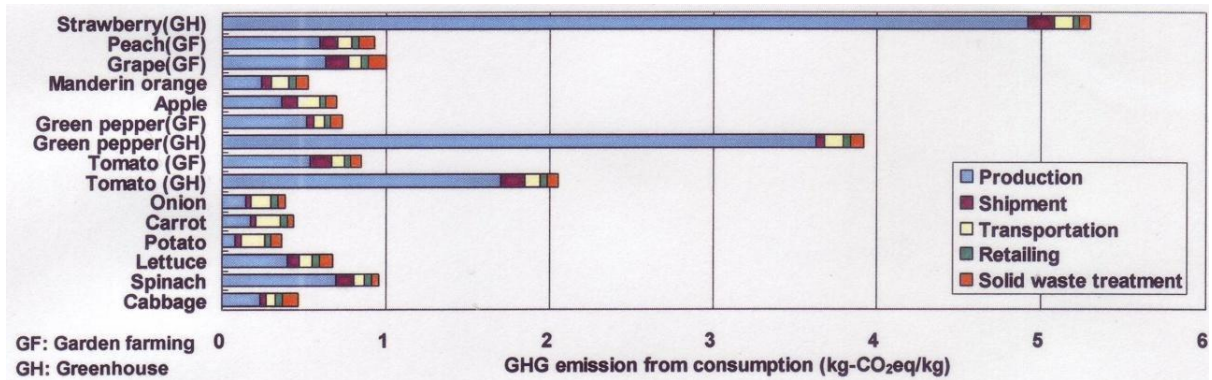


Fig.2 GHGs emission from fruits and vegetables consumption

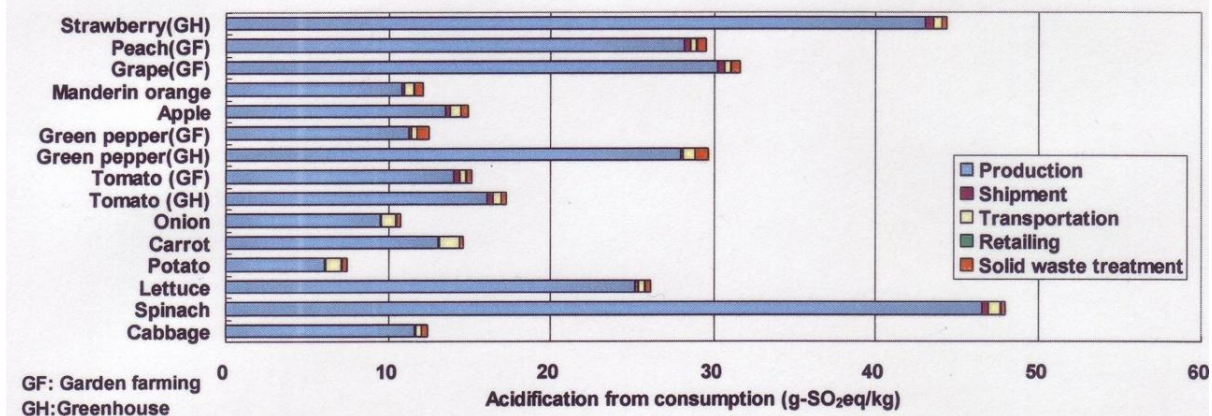


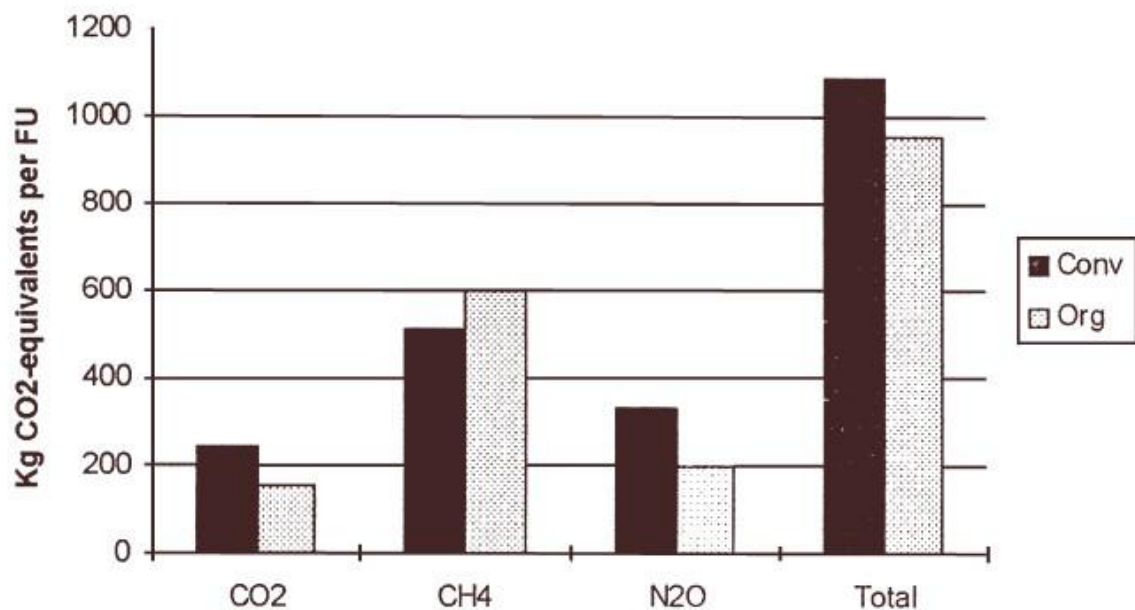
Fig.3 ASs emission from fruits and vegetables consumption

Γράφημα 4.8.1 [20] Περιβαλλοντική επιβάρυνση από τις διάφορες φάσεις της παραγωγής φρούτων λαχανικών

Επομένως η μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των επεμβάσεων κατά την καλλιέργεια στο χωράφι θα έχει και τα πιο σημαντικά αποτελέσματα.

Τα αποτελέσματα σχετικά με τη συνεισφορά στην πλανητική υπερθέρμανση, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.8.2. Παρατηρείται ότι η χρήση καυσίμων και η συνεπαγόμενες εκπομπές CO₂ επηρεάζουν ελάχιστα τις επιδράσεις στην κατηγορία αυτή. Πιο σημαντικές είναι οι εκπομπές N₂O οι οποίες σχετίζονται με τον κύκλο του αζώτου στις κτηνοτροφικές καλλιέργειες (απώλειες/εκπομπές από το έδαφος) καθώς και οι εκπομπές από τη χρήση συνθετικών λιπασμάτων. Παρόλα αυτά, η σημαντικότερη πηγή επιπτώσεων είναι οι εκπομπές μεθανίου, οι οποίες μάλιστα είναι μεγαλύτερες στην οργανική παραγωγή σε σχέση με τη συμβατική λόγω χρήσης ζωοτροφών με μεγάλη περιεκτικότητα σε άχυρο και φυτικές ίνες.

Το πιο κάτω γράφημα δείχνει τη σύγκριση του αποτυπώματος άνθρακα συμβατικής(conv) και οργανικής(org) παραγωγής γάλακτος.



Γράφημα 4.8.2 Σύγκριση περιβαλλοντικής επιβάρυνσης συμβατικής με βιολογικής παραγωγής γάλακτος [20]

5. Ευρωπαϊκή νομοθεσία για τη μείωση της Νιτρορύπανσης.

Για τη μείωση της Νιτρορύπανσης από τη γεωργική δραστηριότητα περιλήφθηκαν στους κώδικες ορθής γεωργικής πρακτικής κανόνες σχετικούς με το περιορισμό της ποσότητας λιπάσματος που επιτρέπεται να διασπείρεται στο έδαφος λαμβανόμενων υπόψη το πιο κάτω χαρακτηριστικών της ευπρόσβλητης ζώνης

α) των εδαφολογικών συνθηκών του τύπου εδάφους και της κλίσης

β) των κλιματικών βροχομετρικών και αρδευτικών συνθηκών

γ) της χρήσης του εδάφους και των γεωργικών πρακτικών, συμπεριλαμβανομένων και των συστημάτων αμειψίσπορας και βάση ισοροπίας μεταξύ των:

1. Προβλεπόμενων αναγκών των καλλιεργειών σε άζωτο και
2. Της ποσότητας αζώτου που διατίθεται για τις καλλιέργειες από το έδαφος και από τη λίπανση, που αντιστοιχεί προς :
 - Την ποσότητα του αζώτου που ενυπάρχει στο έδαφος τη στιγμή που οι καλλιέργειες αρχίζουν να το χρησιμοποιούν σε σημαντικό βαθμό
 - Το άζωτο που αντλείτε από το ισοζύγιο της μετατροπής των αποθεμάτων οργανικού αζώτου του εδάφους σε ανόργανες ουσίες
 - Την εισροή αζωτούχων ενώσεων από τα ζωικά περιττώματα
 - Την εισροή αζωτούχων ενώσεων από τα χημικά και άλλα λιπάσματα

Για τη βελτίωση της ποιότητας του νερού και της οικολογικής ποιότητας των επιφανειακών, υπόγειων υδάτων και των υδάτων της παράκτιας ζώνης η Ευρωπαϊκή Ένωση θέσπισε την Οδηγία Πλαίσιο 2000/60 ή αλλιώς Οδηγία-Πλαίσιο για το Νερό (Water Framework Directive, WFD) «για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων».

Μέσα από ένα ιδιαίτερος αυστηρό και απαιτητικό χρονοδιάγραμμα, τα Κράτη-Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης καλούνται, στο πλαίσιο της Κοινής Στρατηγικής για την Εφαρμογή της Οδηγίας 2000/60/EK (Common Implementation Strategy - CIS) να

υλοποιήσουν μία σειρά δράσεων προκειμένου να εξασφαλίσουν την καλή κατάσταση όλων των υδάτινων σωμάτων μέχρι το έτος 2015. Όσον αφορά στα επιφανειακά νερά, «καλή κατάσταση» θεωρείται η «καλή οικολογική» και η «καλή χημική κατάσταση», ενώ όσον αφορά στα υπόγεια νερά, «καλή κατάσταση» θεωρείται η «καλή ποσοτική» και η «καλή χημική κατάσταση».

Η Οδηγία-Πλαίσιο, μεταξύ άλλων:

- Στοχεύει στην προστασία και διαχείριση όλων των υδάτων (εσωτερικών επιφανειακών, μεταβατικών, παράκτιων και υπογείων).
- Θέτει φιλόδοξους στόχους για να εξασφαλιστεί ότι όλα τα ύδατα θα ανταποκρίνονται στην «καλή κατάσταση» μέχρι το 2015.
- Δημιουργεί σύστημα διαχείρισης σε επίπεδο λεκάνης απορροής ποταμού.
- Απαιτεί διασυνοριακή συνεργασία μεταξύ χωρών και όλων των εμπλεκόμενων μερών (στην περίπτωση των διεθνών περιοχών λεκάνης απορροής ποταμού).
- Εξασφαλίζει ενεργό συμμετοχή όλων των φορέων και των πολιτών, συμπεριλαμβανομένων των μη κυβερνητικών οργανισμών και των τοπικών αρχών, στις δραστηριότητες της διαχείρισης των υδάτων.

6. Μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων ενώσεων ενεργού αζώτου N_r

Η διατάραξη της ισορροπίας στο κύκλο του αζώτου από τις αγροτικές δραστηριότητες, την χρήση, την φύλαξη, και την παραγωγή λιπασμάτων, την κτηνοτροφία, την κακή λειτουργία μονάδων επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, τη παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, την βιομηχανία, τις μεταφορές, και τη χρήση ιδιωτικών οχημάτων προκαλεί μια σειρά από περιβαλλοντικά προβλήματα που υποβαθμίζουν σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα ζωής και την υγεία των ανθρώπων.

Είναι επομένως απολύτως αναγκαία η αυστηρή εφαρμογή των νόμων για τα ανώτατα επιτρεπτά όρια:

α) εκπομπής οξειδίων του αζώτου NO_x

β) εφαρμογής στο χωράφι κιλών ισοδύναμου αζώτου ανά εκτάριο κατά την εφαρμογή κοπριάς και χημικών λιπασμάτων.

Η αύξηση της επιχορήγησης της βιολογικής γεωργίας και κυρίως της βιολογικής κτηνοτροφίας σαν πρακτικές που συγκριτικά με τις συμβατικές έχουν μικρότερα ρίσκα ρύπανσης και ευτροφισμού θα δώσουν κίνητρα στους αγρότες να πάρουν το ρίσκο να δοκιμάσουν τη βιολογική καλλιέργεια.

Επίσης αναγκαίοι είναι οι συστηματικοί έλεγχοι για διασφάλιση της σωστής λειτουργίας των μονάδων επεξεργασίας αστικών λυμάτων καθώς και των μονάδων επεξεργασίας βιομηχανικών και άλλων αποβλήτων με επιβολή κυρώσεων αλλά και επιβραβεύσεων εκεί που αρμόζει.

Η αισθητοποίηση των καταναλωτών αρχίζοντας από τα σχολεία για το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των καθημερινών τους συνηθειών και πώς μπορούν να το μειώσουν θα έχουν μακροπρόθεσμα πολύ θετικά αποτελέσματα. Όπως για παράδειγμα μειώνοντας την κατανάλωση ζωικών πρωτεϊνών (αντικατάσταση με φυτικές πρωτεΐνες, με φρούτα, λαχανικά και υδατάνθρακες), επιλέγοντας προϊόντα βιολογικής γεωργίας, ντόπια παραγωγής και εποχικά, εξοικονομώντας ηλεκτρική ενέργεια με τη χρήση πιο αποδοτικών ηλεκτρικών συσκευών,

προτιμώντας τις δημόσιες μεταφορές, το ποδήλατο και το περπάτημα αντί του ιδιωτικού τους οχήματος, χρησιμοποιώντας Ά.Π.Ε για ηλεκτροπαραγωγή και για θέρμανση-ψύξη χώρων.

Όπως έχει αναλυθεί πιο πάνω η εντατική καλλιέργεια και οι πρακτικές για μέγιστες αποδόσεις οδηγούν σε πλεονασματική αζωτούχο λίπανση και υπερεκμετάλλευση των εδαφικών πόρων. Ωστόσο η ικανοποίηση της ζήτησης για τη γεωργική παραγωγή μπορεί να επιτευχθεί παράλληλα με τη μείωση των αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον με την υιοθέτηση εναλλακτικών πρακτικών διαχείρισης των θρεπτικών απαιτήσεων των φυτών(22).

Η αμειψισπορά, η ενσωμάτωση φυτικής βιομάζας στο έδαφος με τη χλωρή λίπανση και ο εμβολιασμός του εδάφους με αζωτοδεσμευτικά βακτήρια και μυκόριζα είναι κάποιες από τις πρακτικές που εφαρμόζονται ήδη. Ουσιαστικά πρόκειται για εμπλουτισμό του εδάφους με άζωτο χωρίς χρήση βιομηχανικών ευδιάλυτων λιπασμάτων. Παρακάτω θα αναλυθούν λύσεις για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τις ενώσεις αζώτου N_r .

6.1 Τα οργανικά λιπάσματα σαν εναλλακτική της χρήσης χημικών λιπασμάτων αζώτου

Οργανικό λίπασμα είναι κάθε φυσικό υλικό όπου ένα μέρος των θρεπτικών στοιχείων βρίσκεται σε οργανικές ενώσεις, δεν περιέχει τοξικές ουσίες ούτε και παθογόνους οργανισμούς. Η οργανική λίπανση επιδρά άμεσα στα φυτά εξαιτίας της προσθήκης στο έδαφος θρεπτικών στοιχείων τα οποία μπορούν αμέσως να αξιοποιήσουν τα φυτά και επηρεάζουν τη γονιμότητα του εδάφους για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Η συντήρηση της γονιμότητας γενικά αναφέρεται στη συντήρηση των ποσοτικών και ποιοτικών ιδιοτήτων όπως φυσικών, χημικών και βιολογικών. Για να επιτυγχάνεται αυτό το αποτέλεσμα επεμβαίνουμε στο έδαφος προσθέτοντας οργανικά και ανόργανα υλικά, για να αντισταθμίσουμε την αφαίρεση υλικών (όπως είναι για παράδειγμα ο θειρισμός σιταριού).

Οργανικά υλικά κατάλληλα για προσθήκη ή/και για εδαφοκάλυψη (*mulchin*): πριονίδια - θρύμματα ξύλου, κομποστοποιημένοι φλοιοί δέντρων και τα φύκη που ανήκουν συνήθως στα γένη *Ascophyllum*, *Nodosum* και στο είδος *Fucus vesiculosus*, Η εδαφοκάλυψη(*mulchin*) όταν εφαρμόζεται σε ικανοποιητικές ποσότητες, εκτός των θρεπτικών στοιχείων, προσφέρει επιπλέον συσκότιση στο έδαφος και το ριζικό σύστημα καθώς και διατήρηση της υγρασίας, μόνωση από πολύ υψηλές ή πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, μείωση της ανάπτυξης ζιζανίων και δημιουργία ιδανικών συνθηκών για αύξηση των ζώντων οργανισμών στο έδαφος.

Η εφαρμογή εδαφοκάλυψης και συγκεκριμένα σανού-άχυρου σε εδάφη με κακή στράγγιση μπορεί να προκαλέσει ανάπτυξη παθογόνων μυκήτων και να προσβάλει τα λαχανικά.

Ως οργανικά λιπάσματα μπορούν να χαρακτηριστούν και τα υλικά του πίνακα 6.1.1.

Πίνακας 6.1.1. Πίνακας οργανικών υλικών (31)

Α. Απορρίματα στάβλων	Β. Υπολείματα θεριζοαλωνισμών
1. κοπριές 2. Ούρα 3. Μείγματα κοπριάς και ούρων 4. Κόμποστ 5. Ζωικά υπολείματα	1. Καλαμιές 2. Άχυρα φυτικών ειδών 3. Ριζικά υπολείματα 4. Καρποί και άλλα είδη
Γ. Αστικά λύματα	Δ. Υποπροϊόντα βιομηχανιών c
1. Υγρά απόβλητα 2. Ιλύς βιολογικών καθαρισμών 3. Κόμποστ από σκουπίδια	1. Ζαχαουργείων 2. Εκκοκκιστηρίων βάμβακος 3. Ελαιουργείων 4. καπνοβιομηχανιών κ.λπ.
Ε. Οργανικές ύλες	
1. Τύρφες 2. Λιγνίτες	

Πίνακας 6.1.2. Σύσταση φυτικής παραγωγής σε θρεπτικά (%) (24)

Καλ/γεια	Προϊόν	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Σιτάρι	Καρπός	1.8	0.9	0.5
Σιτάρι	Άχυρο	0.5	0.2	1.0
καλαμπόκι	Καρπός	1.4	0.7	0.5
καλαμπόκι	Καλαμιά	0.7	0.3	1.5
Τεύτλα	Ρίζες	0.2	0.1	0.25
Μηδική	Σανός	2.3	0.7	2.6

6.1.2. Συντήρηση της οργανικής ύλης του εδάφους

Τα οργανικά συστατικά του εδάφους οξειδώνονται χημικά ή βιολογικά και αποδομούνται. Η συντήρηση των αναγκαίων ποσοστών οργανικής ύλης, επιτυγχάνεται με εφαρμογή κοπριάς, ή άλλων ειδών οργανικών υποπροϊόντων που έχουν υποστεί προηγούμενα ζύμωση. Η συντήρηση της οργανικής ουσίας συνιστά και παράγοντα της συντήρησης των βιολογικών ιδιοτήτων του εδάφους με ιδιαίτερα ευνοϊκές συνέπειες στη γονιμότητα των εδαφών γιατί η βιολογική δραστηριότητα συμβάλλει στην απελευθέρωση διαθέσιμων θρεπτικών στοιχείων (24).

6.1.3. Η αποδόμηση της οργανικής ύλης του εδάφους

Η οργανική ουσία του εδάφους διακρίνεται σε:

- νωπή (φυτικά και ζωικά οργανικά υλικά οργανισμών που πρόσφατα ολοκλήρωσαν το βιολογικό τους κύκλο) και σε
- **χουμοποιημένη** που έχει την ίδια καταγωγή όπως η νωπή, έχει υποστεί όμως σε μεγάλο βαθμό βιοχημική αποδόμηση και μεγάλο ποσοστό των οργανικών μορίων έχει συνάψει χημικούς δεσμούς με τα ανόργανα συστατικά του εδάφους (24). Η χουμοποιημένη διακρίνεται:
- στα **χουμικά οξέα** (μεγάλου μοριακού βάρους, μακρομόρια),
- **φουλβικά οξέα** (μικρού μοριακού βάρους)
- και τη **χουμίνη** (χουμικά υλικά με μικρή περιεκτικότητα δραστικών χημικών ριζών όπως καρβοξύλια, φαινολικά υδροξύλια κλπ).

Όι μορφές οργανικής ύλης στο έδαφος που υπόκεινται σε βιοχημική διεργασία, αποτελούν τη λεία των μικροβίων του εδάφους. Όταν αυτά τα υλικά είναι π.χ υδατάνθρακες και πρωτεΐνες συνιστούν κατ' εξοχήν εύκολα προσλήψιμα υλικά για τους μικροοργανισμούς οι οποίοι τα καταναλώνουν γρήγορα, αναπτύσσονται συνεπώς και ο ραγδαίος πολλαπλασιασμός τους αυτός αν είναι υπέρμετρος, προκύπτει το φαινόμενο του ανταγωνισμού της μικροχλωρίδας του εδάφους με τα φυτά. Συνεπώς το φαινόμενο αυτό ευνοείται συνήθως από τις νωπές οργανικές ύλες φυτικής ή ζωικής προέλευσης που είναι ακόμα πλούσιες σε τέτοια οργανικά συστατικά. Οι χουμικές ύλες συνιστούν και αυτές υλικό για την ανάπτυξη της βιομάζας αλλά δεν είναι τόσο εύκολα προσιτά οργανικά υλικά για την εδαφική μικροχλωρίδα, αυτή δε χρησιμοποιεί τη χουμοποιημένη οργανική ύλη αναπτυσσόμενη, σε σχετική ισορροπία με τη θρέψη των φυτών.

Η δράση των μικροοργανισμών και παραγωγή αφομοιώσιμων θρεπτικών, δεν αφορά μόνο τα οργανικά συστατικά αλλά και τα ανόργανα συστατικά (δυσδιάλυτα πετρώματα). Οι μικροοργανισμοί εκκρίνουν οξέα τα οποία διαλυτοποιούν ανόργανες ενώσεις όπως τα φωσφορικά ορυκτά και παράγουν ευδιάλυτα συστατικά στην υγρασία του εδάφους (24).

Η αποδόμηση των οργανικών υλικών του εδάφους

- Σχετίζεται με την βιολογική δραστηριότητα του εδάφους (ανάπτυξη μικροβιακής βιομάζας)
- Συνδέεται με το βαθμό κατανάλωσης των οργανικών υλικών στο έδαφος με την πάροδο του χρόνου,
- Καθορίζει την απελευθέρωση θρεπτικών συστατικών από την αποδόμηση των οργανικών ουσιών.
- Η παρουσία οργανικών συστατικών ευνοεί την ανάπτυξη της μικροχλωρίδας και αυτό οδηγεί στη δέσμευση θρεπτικών συστατικών από τη μικροχλωρίδα και τον ανταγωνισμό της με τα φυτά.

Το ποσοστό αποδόμησης (**συντελεστής**) της οργανικής ύλης κάθε μορφής στο έδαφος κατά την καλλιεργητική περίοδο συνιστά χρήσιμο δεδομένο για την άσκηση της βιολογικής γεωργίας. Αυτός ο **ετήσιος συντελεστής αποδόμησης** είναι κρίσιμο χαρακτηριστικό για κάθε είδος εδάφους, είναι κατ' εξοχήν εδαφοοικολογικό δεδομένο, υπόκειται δε σε μεταβολές κάθε χρόνο.

Χρήσιμες πληροφορίες για το δεδομένο αυτό παρέχουν και σχετικά εργαστηριακά πειράματα (επώασης) που γίνονται πιο φερέγγυα όταν προσομοιώνουν κατά το δυνατόν καλλίτερα τις φυσικές συνθήκες (26).

Στη μακροπρόθεσμη επίδραση αυτών συμπεριλαμβάνεται ο σχηματισμός :

- α) των αργιλλοχουμικών συμπλόκων δηλαδή των συσσωματωμάτων με σταθερή δομή
- β) ο εμπλουτισμός του εδάφους με χουμικές ενώσεις και
- γ) η αύξηση των ζώντων οργανισμών στο έδαφος.

6.2 Ορθολογική χρήση λιπασμάτων βάση χημικών αναλύσεων εδάφους

Η γονιμότητα και η παραγωγικότητα των εδαφών είναι, από τη φύση της, διαφορετική. Η αφαίρεση των θρεπτικών στοιχείων από τη φυτεία και η απομάκρυνσή τους λόγω έκπλυσης ή/και διάβρωσης συμβάλλουν στην ποικιλομορφία τους. Η γονιμότητα και η παραγωγικότητα των εδαφών εξαρτάται από την περιεκτικότητά τους σε θρεπτικά στοιχεία, καθώς και από τις διάφορες φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Με δεδομένες τις διαφορές γονιμότητας και παραγωγικότητας, που παρουσιάζουν τα εδάφη μεταξύ τους, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι, δεν είναι δυνατό να γίνονται γενικευμένες λιπάνσεις που βασίζονται απλά σε εμπειρίες. Η ανάλυση του εδάφους προσφέρει χρήσιμες πληροφορίες για την ορθή διάγνωση της γονιμότητας και παραγωγικότητάς του και μπορεί να αποτελέσει τη βάση για την εφαρμογή ορθολογικών λιπάνσεων. Η εφαρμογή της ορθολογικής λίπανσης μπορεί να επιτευχθεί όταν ο ενδιαφερόμενος παραγωγός γνωρίζει τα αποθέματα του εδάφους σε θρεπτικά στοιχεία, τις θρεπτικές ανάγκες της φυτείας, και τον τρόπο, ώστε να παρέχει, ανά πάσα στιγμή, τις αναγκαίες ποσότητες θρεπτικών στοιχείων στη φυτεία του. Η ανάλυση του εδάφους είναι το αποτέλεσμα μιας σειράς διαδικασιών που επιτρέπουν τον προσδιορισμό χρήσιμων παραμέτρων του, όπως η μηχανική σύσταση, η οργανική ουσία, η περιεκτικότητα σε διάφορα θρεπτικά στοιχεία κ.ά. Αναμφισβήτητα, θεωρείται ως το πρώτο βήμα που πρέπει να γίνεται από τον κάθε παραγωγό πριν την εγκατάσταση της φυτείας, ανεξάρτητα αν η φυτεία είναι ετήσια ή πολυετής. Οι ορθολογικές λιπάνσεις θα πρέπει να βασίζονται σε επιστημονική βάση, έτσι ώστε η λίπανση να γίνεται σύμφωνα με τα διαθέσιμα θρεπτικά στοιχεία στο έδαφος και τις ανάγκες της κάθε φυτείας για να ρυθμιστεί η λιπαντική τακτική που θα ακολουθηθεί. Η σημασία και η σπουδαιότητα της ανάλυσης του εδάφους ολοένα και αυξάνει, λόγω της εντατικοποίησης και αυτοματοποίησης της γεωργίας, καθώς και του γεγονότος ότι, οι τύποι και οι μορφές των λιπασμάτων αυξάνουν. Μέσα από το βασικό στόχο της ανάλυσης, που είναι η ορθολογική χρήση των λιπασμάτων, επιτυγχάνεται μια σειρά άλλων στόχων, όπως η ελαχιστοποίηση του κόστους παραγωγής, η ποιοτική και ποσοτική μεγιστοποίηση της παραγωγής, η μικρότερη επιβάρυνση των φυσικών πόρων, η διατήρηση των υψηλών ρυθμών ανάπτυξης της γεωργίας, ενώ επιπρόσθετα, μειώνεται ο κίνδυνος να προκληθεί σοβαρή ανισορροπία μεταξύ των διαφόρων θρεπτικών στοιχείων και να δημιουργηθούν συνθήκες ανταγωνισμού με αρνητικές συνέπειες στο φυτό και το έδαφος. Με οδηγό τα αποτελέσματα της ανάλυσης του εδάφους είναι δυνατό να ετοιμαστεί ένα πρόγραμμα λίπανσης, για κάθε φυτεία, με σκοπό την επίτευξη όλων των επιδιωκόμενων στόχων.

Το δείγμα του εδάφους που θα αναλυθεί, πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό του τεμαχίου από το οποίο λήφθηκε. Για να πετύχει αντιπροσωπευτικό δείγμα εδάφους απαιτείται από το δειγματολήπτη να τηρούνται τα ακόλουθα:

- Διαχωρισμός του κτήματος σε τεμάχια όταν δεν είναι ομοιογενές.
- Αντιπροσωπευτική λήψη δειγμάτων από όλα τα σημεία του τεμαχίου.

- Για ετήσιες φυτείες, λαμβάνεται δείγμα από την επιφάνεια και μέχρι βάθους 0-30 εκατοστών, αφού φυσικά καθαριστεί η επιφάνεια από οποιεσδήποτε ξένες ουσίες.
- Για μόνιμες φυτείες (δενδρώδεις), όταν η άρδευση δεν γίνεται με βελτιωμένα συστήματα άρδευσης και δεν εφαρμόζεται η μέθοδος της υδρολίπανσης, τότε λαμβάνονται δείγματα και από μεγαλύτερα βάθη, ανάλογα με το είδος της φυτείας (βαθύριζα, επιπολαιόριζα, θυσανόριζα, θάμνοι, κ.ά.).
- Από κάθε σημείο λαμβάνεται πάντοτε ίση ποσότητα εδάφους.
- Για την ετοιμασία αντιπροσωπευτικού δείγματος λαμβάνεται χώμα, τουλάχιστον από 8-12 διαφορετικά σημεία.
- Αποφεύγεται η δειγματοληψία εδάφους από μέρη του κτήματος που είναι δυνατό να επηρεάζονται από διάφορους εξωγενείς παράγοντες, όπως άρδευσης, λίπανσης, γειτνίασης, μετακίνησης εδάφους, διάβρωσης, πρόσφατης επικωμάτωσης, κ.ά. (26)

6.3 Αποθήκευση - Διακίνηση λιπασμάτων

Ο κάθε πωλητής και χρήστης των λιπασμάτων στις ευπρόσβλητες περιοχές πρέπει να τη-

ρεί τις πιο κάτω αρχές σχετικά με την αποθήκευση και μεταφορά των λιπασμάτων:

- Να λαμβάνει όλα τα απαραίτητα μέτρα ώστε να αποφεύγονται κατά τη μεταφορά ατυχήματα και ο κίνδυνος διασποράς τους στο περιβάλλον.
- Απαγορεύεται η αποθήκευση λιπασμάτων σε χώρους που απέχουν λιγότερο από 50 μέτρα από επιφανειακά νερά, όπως λίμνες, δεξαμενές, ποταμοί, υδατοφράκτες κ.ά.
- Τα υγρά λιπάσματα να αποθηκεύονται σε στεγανά, αντλιοξιδωτικά και άθραυστα δοχεία, αποφεύγεται η υπερπλήρωση τους και τοποθετούνται σε θέσεις ασφαλείς για την αποτροπή κάθε κινδύνου πρόκλησης ρύπανσης λόγω πτώσης ή θραύσης του δοχείου ή διασποράς του λιπάσματος.
- Τα λιπάσματα να βρίσκονται σε ασφαλείς συσκευασίες.
- Κατά την αποθήκευση και μεταφορά των λιπασμάτων στο χώρο χρησιμοποίησης τους, πρέπει να λαμβάνονται όλα τα απαραίτητα μέτρα για αποφυγή πρόκλησης οποιουδήποτε προβλήματος.

6.4 Αποθήκευση κτηνοτροφικών αποβλήτων

- Το μέγεθος των αποθηκευτικών χώρων των κτηνοτροφικών αποβλήτων πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να μπορεί να δέχεται τις ποσότητες που πλεονάζουν κατά την περίοδο που δεν γίνεται διασπορά τους στο έδαφος, εκτός και αν αποδειχθεί ότι κάθε πλεονάζουσα ποσότητα θα διατίθεται κατά τρόπο αβλαβή για το περιβάλλον. Ως ελάχιστος αποθηκευτικός χώρος θεωρείται αυτός που έχει τη δυνατότητα αποθήκευσης του αποβλήτου για μια περίοδο τουλάχιστο έξι μηνών.
- Οι χώροι αυτοί θα πρέπει να βρίσκονται σε απόσταση τουλάχιστο 50 μέτρων από υδάτινους πόρους, να είναι στεγανοποιημένοι και να πληρούν τις προδιαγραφές για αποφυγή εισροής σε αυτούς νερών της βροχής από τη γύρω περιοχή ή και απορροής τους.

6.5. Χρήση κτηνοτροφικών αποβλήτων

Τα κτηνοτροφικά απόβλητα στις φάρμες που δεν έχουν τις κατάλληλες εγκαταστάσεις για φύλαξη ή/και χώνευση εκτίθενται στη κλιματολογικές συνθήκες και υπάρχει μεγάλη απώλεια αζώτου.

Ο πιο φιλικός προς το περιβάλλον τρόπος διάθεσης των κτηνοτροφικών αποβλήτων είναι η εφαρμογή τους στο έδαφος είτε αυτά είναι υγρά είτε στερεά, με την προϋπόθεση ότι γίνεται με σωστό προγραμματισμό και σχεδιασμό, όπως εξηγείται πιο κάτω:

- Εντοπίζεται οποιαδήποτε έκταση στην οποία δεν πρέπει να γίνει εφαρμογή σε κανένα στάδιο, όπως γεωτρήσεις υδατοπρομήθειας, ποτάμια και διατρήσεις. Επίσης, η έκταση στην οποία θα γίνει εφαρμογή θα πρέπει να απέχει τουλάχιστο 50 μέτρα από επιφανειακά νερά και λαμβάνονται όλα τα απαραίτητα μέτρα για περιορισμό της απορροής.

- Γίνεται εκτίμηση του κινδύνου πρόκλησης ρύπανσης στο τεμάχιο. Σε περίπτωση που ο κίνδυνος είναι μεγάλος τότε η εφαρμογή τους γίνεται σε περισσότερες δόσεις. Κατά την εφαρμογή των υγρών αποβλήτων λαμβάνονται τα εξής μέτρα:

- Σε κεκλιμένα εδάφη η εφαρμογή τους να γίνεται σε πάνω από μία δόση, σε τέτοια ποσότητα και τρόπο που να αποκλείεται η απορροή τους. Αν η κλίση του εδάφους είναι μεγάλη τότε θα πρέπει να απαγορεύεται η εφαρμογή τους.

- Την περίοδο των βροχοπτώσεων δεν προστίθενται, ιδιαίτερα όταν τα εδάφη είναι σε κατάσταση υδατοκορεσμού.

- Κατά την εφαρμογή, το τεμάχιο θα πρέπει να απέχει τουλάχιστο 300 μέτρα από πηγές ή γεωτρήσεις που χρησιμοποιούνται για υδατοπρομήθεια και 50 μέτρα από επιφανειακά νερά.

- Η διάθεση τους στο έδαφος μπορεί να γίνεται σε ξηρικές καλλιέργειες, όπως τα σιτηρά, μετά το θερισμό και πριν τη σπορά και στη συνέχεια να ενσωματώνονται στο έδαφος αμέσως για μείωση της οχληρίας και των εκπομπών αμμωνίας.

- Η εφαρμογή τους μπορεί να γίνει με ειδικά μηχανήματα ή μέσω των συστημάτων άρδευσης.

Κατά την εφαρμογή των στερεών αποβλήτων λαμβάνονται τα εξής μέτρα:

- Σε περίπτωση που αυτά θα χρησιμοποιηθούν στα σιτηρά, τότε αυτά μπορούν να ενσωματωθούν αμέσως μετά το θερισμό ή τουλάχιστο τρεις μήνες πριν τη σπορά, όταν είναι αχώνευτα, ενώ εάν είναι χωνεμένα μπορούν να ενσωματωθούν μέχρι και μερικές μέρες πριν τη σπορά.

- Στις δενδρώδεις φυτείες, συστήνεται να χρησιμοποιούνται χωνεμένα κατά τη χειμερινή περίοδο. Εάν πρόκειται να γίνει όργωμα του εδάφους, η τοποθέτησή τους να γίνεται πριν από αυτό.

- Στα λαχανικά, η προσθήκη χωνεμένου αποβλήτου μπορεί να γίνει μέχρι και λίγο πριν τη φύτευση ή αχώνευτων νοουμένου ότι η προσθήκη τους θα γίνει τουλάχιστο τρεις μήνες πριν τη φύτευση και αφού ενσωματωθούν στο έδαφος.

- Η τοποθέτησή τους μπορεί να γίνει είτε με κοπροδιανομέα είτε με οποιοδήποτε πρακτικό τρόπο φτάνει να γίνεται ομοιόμορφη διασπορά τους στο έδαφος. Ακολουθώντας ενσωματώνονται στο έδαφος.

- Η επιτρεπόμενη δόση εναπόθεσης στην περίπτωση στερεών αποβλήτων χοίρων είναι η εξής:

- Για τα σιτηρά, μισός τόνος ξηρής κοπριάς το δεκάριο το χρόνο ή ένας τόνος κάθε δύο χρόνια.

- Για αρδευόμενες καλλιέργειες, μέχρι ένα τόνο ξηρής κοπριάς το δεκάριο, το χρόνο. Αν το ποσοστό υγρασίας φτάνει το 80%, η επιτρεπόμενη δόση είναι μέχρι 4 τόνοι το δεκάριο, το χρόνο.

- Στην περίπτωση χρήσης κοπριάς από πουλερικά, αυτή δεν πρέπει να ξεπερνά τον 0,5 τόνο ανά δεκάριο ξηρής κοπριάς, το χρόνο.

- Υπολογίζεται η έκταση και η ποσότητα του αποβλήτου που θα εφαρμοστεί έτσι ώστε η ποσότητα του καθαρού αζώτου να μην ξεπερνά τις ανάγκες των φυτών και κατά γενικό κανόνα τα 17 κιλά /δεκάριο/ έτος. (26)

Για τον υπολογισμό της ποσότητας καθαρού αζώτου/δεκάριο/έτος που αντιστοιχεί σε ποσότητα κοπριάς/δεκάριο/έτος είναι απαραίτητη η τιμή του ρυθμού ανοργανοποίησης της συγκεκριμένης κοπριάς που θα χρησιμοποιηθεί. Για αποφυγή μεγάλης απόκλισης μεταξύ των θεωρητικών και των πραγματικών τιμών θα πρέπει να χρησιμοποιούνται τιμές ρυθμού ανοργανοποίησης κοπριών που έχουν παραχθεί σε παρόμοιες συνθήκες και έχουν ανοργανοποιηθεί σε παρόμοιες συνθήκες κλιματολογικές και εδαφολογικές.

7. Υπολογισμός ρυθμού ανοργανοποίησης κοπριών αγελάδας και αιγοπροβάτων Προσέγγιση

Στη Κύπρο όπου και εκπονήθηκε η παρούσα εργασία δεν υπήρχε (μέχρι την χρονική περίοδο που ξεκίνησε η εργασία) δημοσιευμένη έρευνα και χρησιμοποιούνταν βιβλιογραφικές τιμές ρυθμού ανοργανοποίησης κοπριών άλλων χωρών.

Αυτό το κενό ήρθε να καλύψει το Ινστιτούτο Γεωργικών Ερευνών Κύπρου (Ι.Γ.Ε) και αρχή μιας σειράς πειραμάτων στο πεδίο αλλά και σε ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας αποτελούν και τα πιο κάτω πειράματα υπολογισμού του ρυθμού ανοργανοποίησης κοπριών αγελάδας και αιγοπροβάτων.

Μέρος μιας σειράς πειραμάτων για εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά τη σωστή και ασφαλή χρήση κοπριών για την αποφυγή νιτρορύπανσης αποτελούν και τα ακόλουθα δύο πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του ρυθμού ανοργανοποίησης κοπριών αγελάδας και αιγοπροβάτων που έγινε στα πλαίσια της παρούσης πτυχιακής εργασίας.

Το πρώτο πείραμα έγινε στο πεδίο και δεν μας έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα λόγω απρόβλεπτων παραγόντων οπότε και αποφασίστηκε να μην γίνει περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Το δεύτερο πείραμα στο εργαστήριο έγινε με επώαση σε ειδικά διαμορφωμένο δωμάτιο προσεγγίζοντας τις ιδανικές για ανοργανοποίηση συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας με δείγματα εδάφους τα οποία συλλέχτηκαν από το τεμάχιο του πρώτου πειράματος. Τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ικανοποιητικά.

7.1 Υλικά και μέθοδοι

Σχεδιασμός και περιγραφή του 1ου πειράματος (πεδίου)

Για επίτευξη του στόχου υπολογισμού του ρυθμού ανοργανοποίησης του αζώτου κοπριών σε συνθήκες που να ανταποκρίνονται στα δεδομένα της Κύπρου όπως:

α)Καιρικές συνθήκες (θερμοκρασία, υγρασία, βροχοπτώσεις)

β)τρόπος ενσωμάτωσης κοπριών από κυπριακές φάρμες

αποφασίστηκε να πραγματοποιηθεί πείραμα στο πεδίο σε αγροτεμάχιο του Ινστιτούτου γεωργικών ερευνών. Αποφασίστηκε η διάρκεια του πειράματος να μην υπερβαίνει τους 5 μήνες και να πραγματοποιηθούν τουλάχιστον 6 δειγματοληψίες. Πραγματοποιήθηκε επίσκεψη σε φάρμα αιγοπροβάτων και φάρμα αγελάδων για συλλογή των κοπριών από τα χωνευτήρια που διατηρούν.

Το τεμάχιο γης που επιλέχτηκε βρίσκεται σε έναν από τους πειραματικούς σταθμούς του Ινστιτούτου Γεωργικών Ερευνών(Ι.Γ.Ε) στην περιοχή Αθαλάσσας της Λευκωσίας σε απόσταση 1 χιλιομέτρου από το (Ι.Γ.Ε).

Περιγραφή αγροτεμαχίου

Επιλέχτηκε ένα τεμάχιο καλλιεργήσιμης γης στο οποίο δεν είχε προστεθεί κοπριά ή άλλη λίπανση για τα τελευταία τρία χρόνια.

Το αγροτεμάχιο διαχωρίστηκε σε 9 πειραματικά τεμάχια (plots) των 2 τετραγωνικών μέτρων όπως στο πιο κάτω σχήμα 7.1. Τα πειραματικά τεμάχια απείχαν 2 τετραγωνικά μέτρα αναμεταξύ τους για σκοπούς αποφυγής σφάλματος από μεταφορά της κοπριάς από το νερό της βροχής από το ένα τεμάχιο στο άλλο

3 πειραματικά τεμάχια Α όπου ενσωματώθηκε κοπριά αγελάδας

3 πειραματικά τεμάχια Τ όπου δεν ενσωματώθηκε κοπριά (μάρτυρας)

3 πειραματικά τεμάχια Π όπου ενσωματώθηκε κοπριά προβάτου

Αα		Τα		Πα
Τκ		Πκ		Ακ
Τδ		Αδ		Πδ

Σχήμα 7.1. Διάταξη πειραματικών τεμαχίων

Ενσωματώθηκαν 21 λίτρα κοπριάς ανά τετραγωνικό μέτρο ποσότητα που αντιστοιχεί σε 20 τόνους ανά εκτάριο.

Η κοπριά ενσωματώθηκε αμέσως με εξάρτημα που χρησιμοποιείται για τη μηχανική καλλιέργεια των εδαφών και προσαρμόζεται σε τρακτέρ. Το εν λόγω μηχάνημα υπολογίζεται ότι ενσωματώνει τη κοπριά σε βάθος 15 εκατοστών.

Η κοπριά που χρησιμοποιήθηκε πάρθηκε από ακάλυπτους σωρούς χώνεψης που διατηρούν οι φάρμες του Ινστιτούτου και βρισκόταν εκεί για τουλάχιστον 6 μήνες!

Δειγματοληψία

Πραγματοποιήθηκαν για κάθε ένα από τα 9 διαμερίσματα, δειγματοληψίες, σε βάθος 30-45 15-30 και επιφάνειας 0-15 εκατοστών στις 0,7,14,28,56,94 μέρες. Το

δείγμα λαμβανόταν από 3 σημεία σε κάθε τεμάχιο με τρυπανοειδή δειγματολήπτη και μεταφερόταν μέσα σε χάρτινα σακούλια με σημειωμένο τον αριθμό του τεμαχίου το βάθος δειγματοληψίας και την ημερομηνία .

7.2 Σχεδιασμός και περιγραφή δευτέρου πειράματος (Επώασεως)

Υπολογίστηκε η ποσότητα του εδάφους που θα χρειαστεί για 6+1 δειγματοληψίες με 3 επαναλήψεις για τα 3 υπό μελέτη μίγματα (2+1 μάρτυρα) Α έδαφος με κοπριά αγελάδας Ε έδαφος και Π έδαφος με κοπριά αιγοπροβάτων.

Τα ποτηράκια αριθμήθηκαν ως εξής : 1^π, 1^Α, 1^Ε, 2^π, 2^Α, 2^Ε κλπ μέχρι την 6 παρτίδα δειγμάτων. Επίσης διατηρήθηκαν 9 ποτηράκια 3 από κάθε μίγμα για τυχών σφάλματα.

Το έδαφος, που συλλέχτηκε από τη περιοχή του πρώτου πειράματος, κοσκινίστηκε και τοποθετήθηκαν 180,3 g εδάφους σε πλαστικά ποτηράκια των 200ml. Αναμίχτηκαν 1,8 g κοπριάς ποσότητα που αντιστοιχεί σε 20 t/ha (θεωρώντας ότι αυτή θα αναμειχτεί ομοιόμορφα στα πρώτα 20 cm του εδάφους).

Υπολογίστηκε η ιδανική υγρασία για την ανοργανοποίηση της οργανικής ουσίας του εδάφους(η ιδατοϊκανότητά του) η οποία σύμφωνα με βιβλιογραφία είναι 20% του βάρους του νερού που μπορεί να κρατήσει το έδαφος αν αφεθεί να στραγγιστεί ελεύθερα, και χρησιμοποιήσαμε στις επώσεις το 80% της που θεωρείται η ιδανική υγρασία για τη μικροβιακή δραστηριότητα. Σύμφωνα με αυτό το δεδομένο υπολογίστηκε στα 36 ml νερού ανά ποτήρι. Προσθέτονταν οι απώλειες του εδάφους, σε υγρασία λόγω εξάτμισης, κάθε 4 μέρες έτσι θεωρήθηκε ότι η τιμή της υγρασίας δεν απέκλινε σημαντικά από την ιδανική για μέγιστη ανοργανοποίηση. Για να κρατηθεί σταθερή η υγρασία τα δείγματα ζυγίζονταν και προσθέτονταν σε ml νερού η τιμή της απόκλισης που είχε η τιμή βάρους από την αρχική τιμή του βάρους του κάθε δείγματος

Βαρχ-B=ml νερού

Η πρώτη μέτρηση έγινε τη μέρα προετοιμασίας του πειράματος σε δείγμα 2 g που πάρθηκε από κάθε ένα από τα 9 ποτήρια πριν αυτά τοποθετηθούν στον θάλαμο επώασεων για να έχουμε τις τιμές του εδάφους και των μιγμάτων εδάφους κοπριών πριν την επώαση. Τα ποσοστά N(% ξηρού βάρους) που έδωσε η ανάλυση *kjeldahl* για τις κοπριές και το έδαφος φαίνονται στον πίνακα 7.1.

Κάθε φορά κάποια καινούργια δείγματα εκκυλίζονταν και καταστρέφονταν (destructive type of experiment). Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία μέτρησης με το πρώτο πείραμα και για τις 0,7,16,30,44 και 58 μέρες επώασης.

Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως σύνολο των νιτρικών και αμμωνιακών.

Πειραματική διαδικασία

Προσδιορισμός NO⁻³ και NH₄⁺ στο έδαφος

Στο εργαστήριο το δείγμα αφηνόταν 1 ώρα σε ειδικό φούρνο στους 40 βαθμούς κελσίου ούτως ώστε να μειωθεί η υγρασία του.

Σε κωνικές φιάλες των 250 ml προστίθεται ποσότητα 10g αεροξηραθέντος εδάφους και 100ml KCl 2M. Οι φιάλες πωματίζονται και τοποθετούνται σε ανακινητήρα για 1 ώρα. Κατόπιν το αιώρημα εδάφους KCl αφήνεται σε ηρεμία έως ότου το υποκείμενο υγρό καταστεί διαυγές (συνήθως 30min) και διηθείται με το χαρτί

Whatman No.42. Τα δείγματα διατηρούνται στη κατάψυξη. Για να αναλυθεί μια σειρά από δείγματα θερμαίνονται σε λουτρό μέχρι να ξεπαγώσουν και 4ml χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του ανόργανου αζώτου του εδάφους (αμμωνιακών (NH₄⁺) + νιτρικών NO₃⁻) 2ml για τη μέθοδο των νιτρικών και 2ml για τη μέθοδο των αμμωνιακών. Στη συνέχεια τα δείγματα επανατοποθετούνται στη κατάψυξη.

Ο προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου στο διήθημα, πραγματοποιείται χρωματογραφικά με τη μέθοδο της «αναγωγής στήλης καδμίου» (Keeney and Nelson, 1982) όπου στο εκκυλισμένο και φιλτραρισμένο δείγμα νιτρικών, προστίθεται NH₄Cl και μετά διέρχεται μέσα από μια ειδικά παρασκευασμένη στήλη που περιέχει επιχαλωμένο Cd. Κατά τη διέλευση τους τα NO₃⁻ ανάγονται ποσοτικά σε NO₂⁻. Τα NO₂⁻ που παράγονται υφίστανται διαζώτωση με σουλφανιλαμίδιο και σύζευξη με N- (1-ναφθυλο) - αιθυλενοδιαμίνη. Το μωβ χρώμα που προκύπτει μετράται στα 540 nm.

Τα αμμωνιακά προσδιορίστηκαν φασματομετρικά βάση της απορρόφησης τους στα 655 nm χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο HELIOS ZETA της Thermo Scientific με τη μέθοδο του σαλικυλικού νατρίου εν συνεχεία σχηματιζόταν γραφική παράσταση της απορρόφησης, σε σχέση με την συγκέντρωση των προτύπων διαλυμάτων (standards). Με βάση την γραφική παράσταση, προσδιοριζόταν η συγκέντρωση των δειγμάτων και των τυφλών (blanks). Αφαιρείτο η τιμή του τυφλού (blank) από την τιμή του δείγματος (π.χ. 1M KCl). Το αποτέλεσμα πολλαπλασιαζόταν επί τον όγκο του δείγματος (πχ του εκκυλιστικού) και εκφραζόταν ανά γραμμάριο βάρους του δείγματος (διαίρεση με το ξηρό βάρος του φυτικού ιστού ή του εδάφους που εκκυλίστηκε).

Περιγραφή Μεθόδων

Χρωματομετρικός προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου

Αντιδραστήρια

Κιτρικό νάτριο

Υδροξείδιο του νατρίου

Διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου (5% διαθέσιμου Cl⁻)

Νιτροπρωσικό νάτριο (ΠΡΟΣΟΧΗ : δηλητήριο)

Σαλικυλικό νάτριο

Ταρταρικό νάτριο

Αντιδραστήριο N1 : διαλύουμε 34g σαλικυλικού νατρίου, 25g κιτρικού νατρίου και 25g ταρταρικού σε 750ml νερού. Προσθέτουμε και 0,12g νιτροπρωσικού νατρίου και όταν διαλυθούν συμπληρώνουμε με νερό 1000ml. Αναμειγνύουμε το διάλυμα καλά.

Αντιδραστήριο N2 : διαλύουμε 30g υδροξειδίου του νατρίου σε 750ml νερού. Το διάλυμα αφήνεται να ψυχθεί. Κατόπιν προσθέτουμε 10 ml υποχλωριώδους νατρίου και συμπληρώνουμε με νερό μέχρι 1000ml. Αναμειγνύουμε το διάλυμα καλά.

Σημείωση : Τα αντιδραστήρια N1 και N2 πρέπει να παρασκευαστούν τουλάχιστο 24 ώρες πριν τη χρήση και να συντηρούνται στο σκοτάδι.

Πρότυπα διαλύματα (standards)

1. Ξηραίνουμε περίπου 7g θειικής αμμωνίας στους 105 για 2 ώρες. Κατόπιν τα τοποθετούμε σε ξηραντήρια.

2. Ζυγίζουμε 4,714g ξηραμένης θειικής αμμωνίας σε ογκομετρική φιάλη των 1000ml και συμπληρώνουμε με νερό(*) μέχρι την χαραγή. Αυτό είναι stock διάλυμα 1000μg/ml NH₄-N.
3. Λαμβάνουμε 50ml από το stock διάλυμα 1000μg/ml ως προς NH₄-N και τα μεταφέρουμε σε ογκομετρική φιάλη των 500ml. Συμπληρώνουμε με νερό μέχρι την ειδική χαραγή. Αυτό είναι διάλυμα 100μg/ml NH₄-N.
4. Λαμβάνουμε 0,5,10,15,20 και 25ml από το διάλυμα των 1000μg/ml NH₄-N και τα φέρουμε αντίστοιχα σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml. Τα αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα (standards) θα περιέχουν 0,5,10,15,20 και 25μg/ml NH₄-N.
(*) Τα πρότυπα διαλύματα (standands) παρασκευάζονται στο ίδιο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε κατά το χειρισμό του προς μέτρηση δείγματος (π.χ. 1M KCl που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση εδαφικού δείγματος).

Διαδικασία

1. Φέρουμε 0,1 ml από κάθε πρότυπο διάλυμα (standard) και δείγμα, σε δοκιμαστικούς σωλήνες.
2. Προσθέτουμε 5ml του αντιδραστηρίου N1 σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα. Τα ανακινούμε καλά και τα αφήνουμε για 15 λεπτά.
3. Προσθέτουμε 5 ml του αντιδραστηρίου N2 σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα. Τα ανακινούμε καλά και τα αφήνουμε για μία ώρα για να αναπτυχθεί πλήρως το χρώμα. Το χρώμα παραμένει σταθερό για 24 ώρες μόνο.
4. Διαβάζουμε την ένδειξη (απορρόφηση) για τα πρότυπα (standards) και τα δείγματα, στα 655nm(χρησιμοποιήθηκε φασματοσκόπιο HELIOS ZETA της Thermo Scientific) .

Υπολογισμοί

Σχηματίζουμε γραφική παράσταση της απορρόφησης , σε σχέση με την συγκέντρωση των προτύπων διαλυμάτων (standards). Με βάση την γραφική παράσταση, προσδιορίζουμε την συγκέντρωση των δειγμάτων και των τυφλών (blanks). Αφαιρούμε την τιμή του τυφλού (blank) από την τιμή του δείγματος (π.χ. 1M KCl). Το αποτέλεσμα πολλαπλασιάζεται επί τον όγκο του δείγματος (π.χ. του εκχυλιστικού) και εκφράζεται ανά γραμμάριο βάρους του δείγματος (διαιρείται με το ξηρό βάρος του φυτικού ιστού ή του εδάφους που εκχυλίστηκε).

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ

Αρχή της μεθόδου

Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή, τα νιτρικά NO₃ του εδαφικού εκχυλίσματος προσδιορίζονται, μετά την αναγωγή τους σε NO₂⁻ που πραγματοποιείται με την διέλευση τους από την στήλη επιχαλωμένου καδμίου παρουσία NH₄Cl και pH μεταξύ 5 και 10. Στη συνέχεια προσδιορίζονται χρωματομετρικά, μετρώντας την ένταση του αζωχρωμοφόρου (azo-chromophore), η οποία είναι ανάλογος της ποσότητας των NO₃ στο έδαφος και η οποία προέκυψε από την προσθήκη σουλφανιλαμίνης και N-1-ναφθυλαιθυλενοδιαμίνης(N-91-naphthylethylenediamine) στα NO₂⁻ .

Μέθοδος προσδιορισμού

Σκεύη

- Προχοίδες διαμέτρου 1cm και μήκος 30 cm
- Ογκομετρικές φιάλες των 100 ml.
- Φασματοφωτόμετρο U.V.

Αντιδραστήρια

1. Διάλυμα KCl 2M :
1500g στερεού KCl διαλύονται σε 8lt νερού και στην συνέχεια αραιώνονται σε 10 lt.
2. Επιχαλκωμένο Cd:
20g Cd (χοντρή σκόνη ή κόκκοι) διαμέτρου 1mm και μήκους 2mm ή μικρότερα, αναμιγνύονται με 250ml HCl 6N για 1min. Μετά την απομάκρυνση του HCl, το Cd ξεπλένεται διεξοδικά με απιονισμένο νερό. Οι κόκκοι του Cd αναμιγνύονται στη συνέχεια με διάλυμα 250ml, 2% (κ.β/όγκο) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και το Cd ξεπλένεται διεξοδικά με απιονισμένο νερό, έως ότου το απιονισμένο νερό εξέρχεται διαυγέστατο. Στη συνέχεια το επιχαλκωμένο Cd τοποθετείται στις στήλες αναγωγής (στις προχοίδες).
3. Πυκνό διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) :
100g NH_4Cl διαλύονται σε 500ml απιονισμένου νερού και διατηρείται σε γυάλινο ή πλαστικό δοχείο.
4. Αραιό διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) :
50g πυκνού NH_4Cl αραιώνονται σε 3lt απιονισμένου νερού και διατηρείται σε γυάλινο ή πλαστικό δοχείο.
5. Αντιδραστήρια διαζώτωσης:
0,5g σουλφοανιλαμίνης διαλύονται σε 100 ml HCl 2,4 M. Το διάλυμα διατηρείται στο ψυγείο στους 4 C.
6. Αντιδραστήριο σύζευξης:
0,3 g (N-(1-naphthyl)-ethylenediamine) hydrochloride σε 100ml HCl 0,12 M. Το διάλυμα διατηρείται στο ψυγείο σε αδιαφανή φιαλίδια.
7. Standard διάλυμα νιτρικών (NO_3) :
0,3609 g KNO_3 διαλύονται σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται σε 1lt. Εάν χρησιμοποιείται καθαρό, ξηρό KNO_3 , το διάλυμα περιέχει 50μg N- NO_3 /ml. Το διάλυμα φυλάσσεται σε ψυγείο.

Προετοιμασία της αναγωγικής στήλης

Οι προχοίδες γεμίζονται με αραιό διάλυμα NH_4Cl και προστίθεται το επιχαλκωμένο Cd μέχρι ύψους 20cm. Πρέπει να εξακριβωθεί ότι οι φυσαλίδες έχουν απομακρυνθεί από τις στήλες επιχαλκωμένου Cd. Απομακρύνεται επίσης και το πλεονάζον διάλυμα NH_4Cl με ρυθμό ροής 8ml/min. Κατά το χρονικό διάστημα που οι στήλες Cd δεν χρησιμοποιούνται, πρέπει να είναι καλυμμένες ως 1cm πάνω από την στήλη το Cd με αραιό διάλυμα NH_4Cl . Λίγο πριν χρησιμοποιηθούν οι στήλες Cd προστίθεται 1ml πυκνού NH_4Cl (αντιδραστήριο 3) και η στάθμη του υγρού στην προχοίδα χαμηλώνεται λίγο πιο πάνω (1cm) ύψος της στήλης Cd. Στη συνέχεια προστίθενται 75ml αραιού διαλύματος NH_4Cl (αντιδραστήριο 4), ως το στόμιο της προχοίδας.

Σημείωση!

Για το χειρισμό του καδμίου είναι απολύτως απαραίτητη η χρήση προστατευτικών γαντιών και πρέπει να γίνεται στον απαγωγό αερίων καθώς πρόκειται για πολύ

τοξικό μέταλλο. Όλα τα υγρά που ήρθαν σε επαφή με το κάδμιο αλλά και το επικαλυμμένο κάδμιο που χρειάστηκε να απορριφτεί, στάλθηκαν σε επίσημο εργαστήριο διαχείρισης τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων.

Ανάλυση του εκχυλίσματος

Το περίσσιο διάλυμα NH_4Cl απομακρύνεται, έως ότου το διάλυμα στην προχοίδα καλύπτει μόλις την κορυφή της στήλης. 1ml πυκνού διαλύματος NH_4Cl (αντιδραστήριο 3) προστίθεται της στήλης Cd, καθώς και 2 ml εκχύλισμα εδάφους του οποίου η περιεκτικότητα σε N- NO_3 δεν υπερβαίνει τα 20μg(όριο ανίχνευσης της μεθόδου). Το εκχύλισμα διέρχεται από τη στήλη επικαλυμμένου Cd και καταλήγει σε ογκομετρική φιάλη των 100ml, ενώ προστίθεται συνεχώς διάλυμα αραιού NH_4Cl από την κορυφή μέχρι συνολικού τελικού όγκου 90ml. Στη συνέχεια ξεπλένεται το εσωτερικό της στήλης επικαλυμμένου Cd με 2ml πυκνού NH_4Cl και 75 ml αραιού διαλύματος NH_4Cl , προσέχοντας το διάλυμα NH_4Cl να είναι πάντα πάνω από την στήλη Cd. Στη συνέχεια προστίθεται στις ογκομετρικές φιάλες των 100 ml, 2ml αντιδραστήριο διαζώτου (diazotizing) και μετά από 5 λεπτά προστίθεται 2ml αντιδραστηρίου coupling. Μετά από παραμονή 20 λεπτών, η ένταση του ροζ χρώματος (εκφραζόμενη σε mg N- NO_3 /ml διαλύματος) μετρείται στο φασματοφωτόμετρο UV μήκους κύματος 540nm.

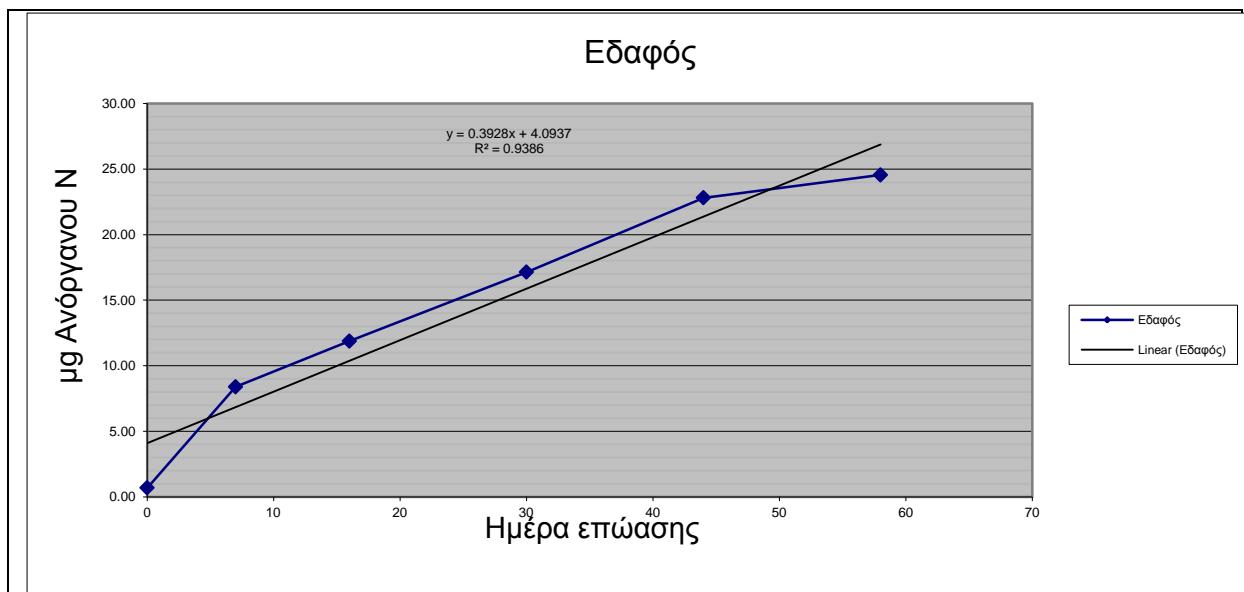
Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται με τα standards N- NO_3 τα οποία χρησιμοποιούνται για την καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου. Η καμπύλη βαθμονόμησης προκύπτει χρησιμοποιώντας δείγματα περιεκτικότητας 0,2,4,6,10 και 20 μg N- NO_3 . Για την προετοιμασία των δειγμάτων αυτών, αραιώνονται 20ml του standard διαλύματος N- NO_3 (αντιδραστήριο 7) σε 500ml KCl 2M και στη συνέχεια προστίθενται 0,1,2,3,5 και 10ml του αραιωμένου standard N- NO_3 στην αναγωγική στήλη επικαλυμμένου Cd.

7.3. Αποτελέσματα

Τα δείγματα με κοπριά αγελάδας παρουσίασαν γρηγορότερους ρυθμούς ανοργανοποίησης σε σχέση με τα δείγματα με κοπριά προβάτου όπως και στις βιβλιογραφικές τιμές. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις ανοργανοποίησης ανάχθηκαν σε μg/g.

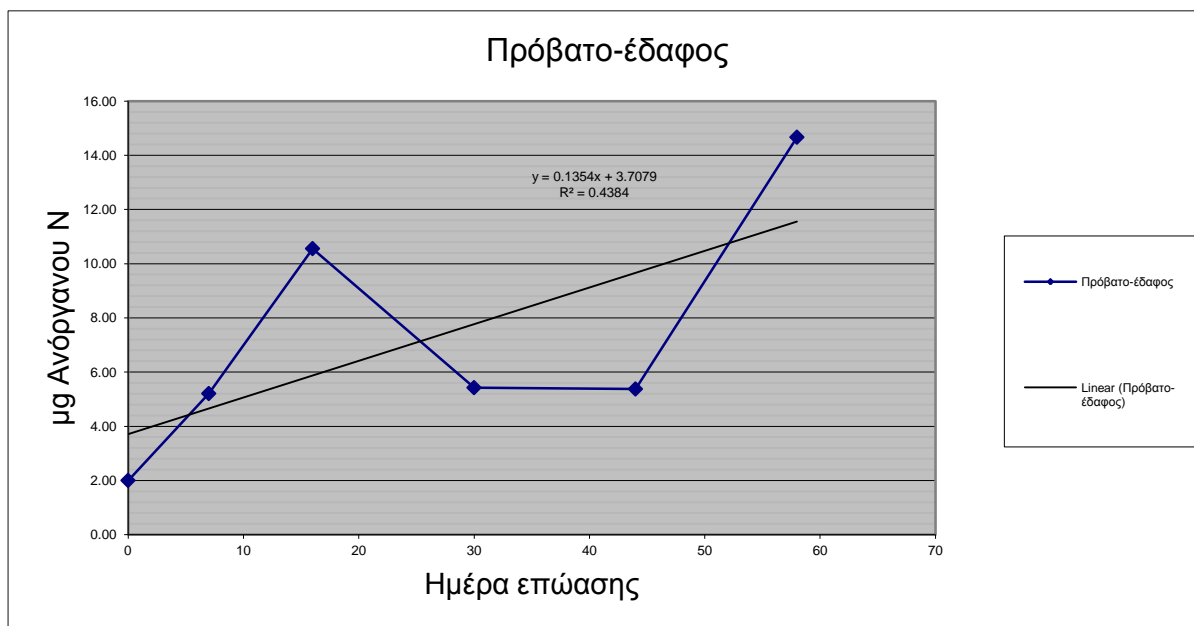
Πίνακας 7.3.1 Αποτελέσματα ανάλυσης *kjeldahl* σε δείγματα 2g κοπριών και εδάφους πριν την επώαση.

Κοπριές	N(%ξηρού βάρους)
Έδαφος (Μάρτυρας)	0.41
Αιγοπρόβατα	2.74
Αγελάδα	2.54

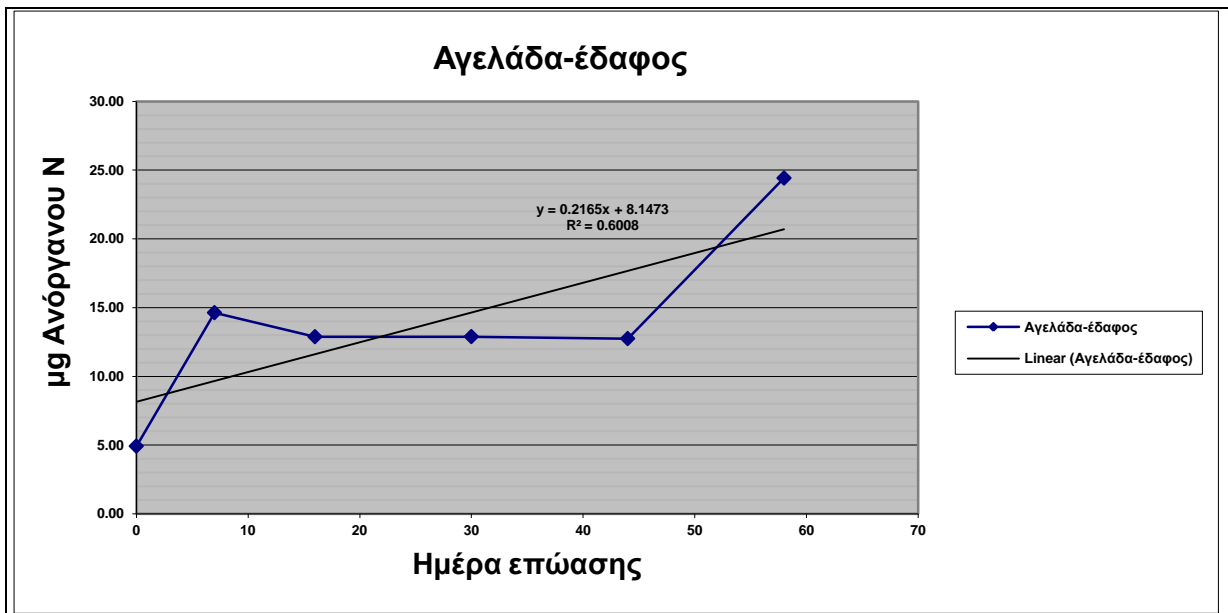


Διάγραμμα 7.3.2. μg ανόργανου Ν στα δείγματα εδάφους

Η μείωση της τιμής του ανόργανου αζώτου που παρατηρείται στα πιο κάτω δείγματα που περιείχαν κοπριά πιθανόν να οφείλεται στην ανομοιογενή σύσταση της κοπριάς. Καθώς τα δείγματα μετρώνται και καταστρέφονται και κάθε επόμενη μέτρηση γίνεται από καινούργιο ποτηράκι πιθανόν η σύσταση της κοπριάς οπότε και η περιεκτικότητα της σε άζωτο Ν να διαφέρει.



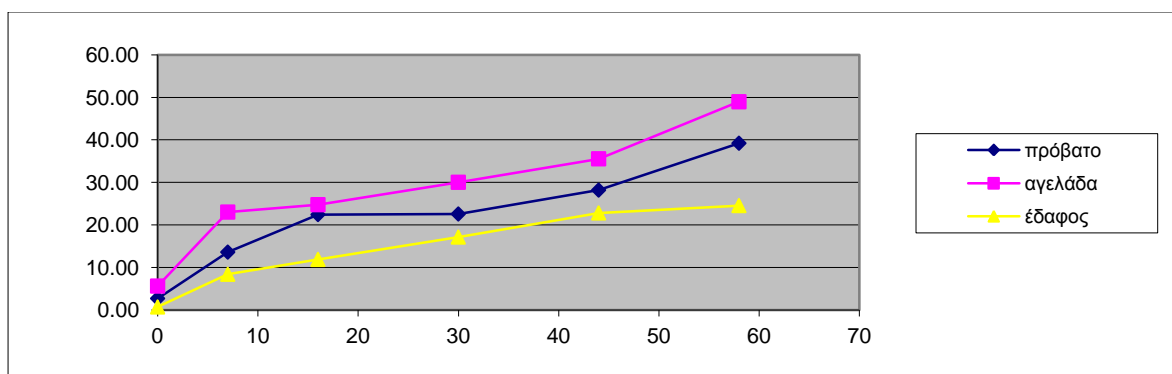
Διάγραμμα 7.3.3. Ανόργανο Ν στα δείγματα Π από ανοργανοποίηση της κοπριάς προβάτου.



Διάγραμμα 7.3.4. Ανόργανο N στα δείγματα A που προέρχεται από ανοργανοποίηση της κοπριάς αγελάδας

Πίνακας 7.3.5. Σύγκριση της διακύμανσης της τιμής του ανόργανου αζώτου σε μg /g των 3 δειγμάτων

	0	7	16	30	44	58
πρόβατο	2.70	13.60	22.43	22.56	28.18	39.21
αγελάδα	5.61	23.01	24.75	30.02	35.54	48.96
έδαφος	0.70	8.39	11.88	17.14	22.81	24.54



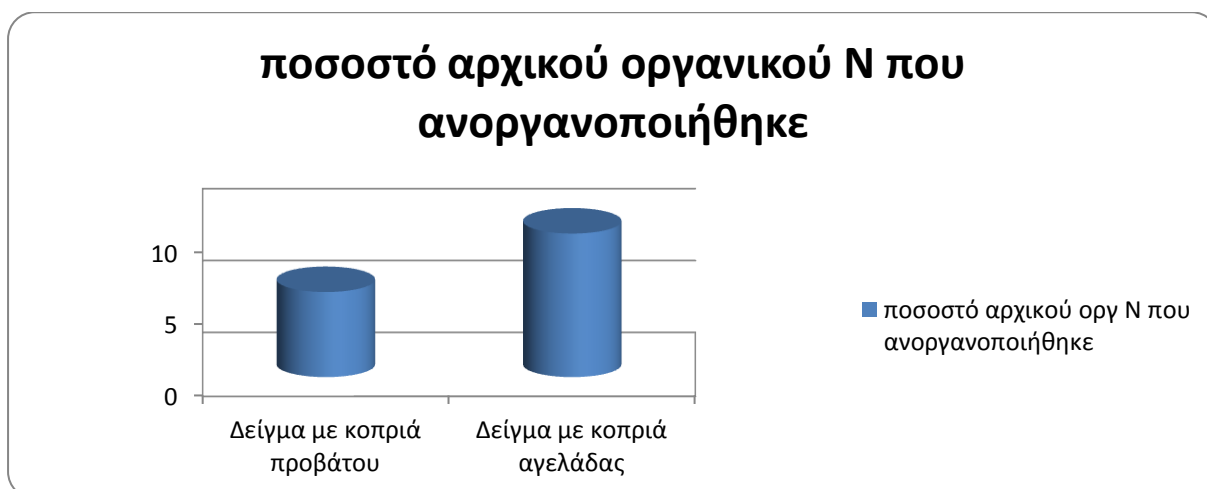
Διάγραμμα 7.3.6. Διακύμανση της τιμής του ανόργανου N στα 3 δείγματα του πειράματος

Πίνακας 7.3.7. Τιμές ολικού και οργανικού N που ανοργανοποιήθηκε στη συνολική διάρκεια της επώασης.

	Ποσοστό αρχικού N που ανοργανοποιήθηκε	ποσοστό αρχικού οργ N που ανοργανοποιήθηκε
Δείγμα με κοπριά προβάτου	5.87	5.92
Δείγμα με κοπριά αγελάδας	9.74	9.99



Διάγραμμα 7.3.8. Ποσοστό αρχικού αζώτου που ανοργανοποιήθηκε.



Διάγραμμα 7.3.9. Ποσοστό αρχικού οργανικού αζώτου που ανοργανοποιήθηκε.

7.3.10. Τιμές ανοργανοποίησης κοπριών από παρόμοιο πείραμα

Ο πιο κάτω πίνακας είναι από παρόμοιο πείραμα κατά το οποίο ενσωματώθηκε ξηρό βάρος κοπριάς(ξήρανση στους 60° κελσίου) που αντιστοιχεί σε 10 τόνους ανά 4046 m² (1 acre) σε δύο τύπους εδαφών και κατόπιν επώασης σε ιδανικές συνθήκες (30° κελσίου, 55% πλήρωση πορώδους του εδάφους, water filled pore space (W.F.P.S.)) για 132 μέρες υπολογίστηκε το ποσοστό ανοργανοποίησης του αζώτου για τις πιο κάτω κοπριές.

Πίνακας 7.3.10

Ποσοστό ανοργανοποίησης κοπριών αγελάδας, αλόγου, προβάτου και κότας. (34)

Είδος κοπριάς	Ειδος εδάφους				
	C/N Κοπριάς	αργιλώδης με κοπριά		αμμώδης με κοπριά	
		Ολικό N mg/kg	Ποσοστό ανοργανοποίησης %	Ολικό N mg/kg	Ποσοστό ανοργανοποίησης %
Αγελάδας στεγνή και στερεή	13.1	104	29.5	73.4	44
Αγελάδας στερεή	13.8	204.2	38	98.4	19.4
Αγελάδας υγρή	12.4	149	20.1	87.1	10.4
Προβάτου υγρή και στερεή	11.6	102.7	8.9	20.1	1.3
Αλόγου υγρή	18.9	104	29.5	73.4	44
Κότας υγρή στερεή	8	362.1	70.4	199.6	41
Κότας υγρή στερεή	6.7	547.2	61	292.3	33.6

7.4. Σχολιασμός-Συζήτηση

Όπως θα παρατηρήσουμε στα παραπάνω διαγράμματα τα δείγματα κατά την επώασή τους παρουσίασαν μια αναμενόμενη αύξηση του ανόργανου αζώτου που οφείλεται στη δραστηριοποίηση ετεροτροφικών μικροοργανισμών που από τη πρώτη βδομάδα αυξάνει ραγδαία τις τιμές ανόργανου αζώτου αφού με τις ιδανικές συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας στις οποίες επωάζοντουσαν τα δείγματα ανοργανοποιούν το οργανικό άζωτο σε αμμωνιακά NH₄⁺ και νιτρικά NO₃ τα οποία και μετρούνται σαν ανόργανο N.

Η τιμή του ανόργανου αζώτου δεν αυξάνεται με σταθερό ρυθμό στα μείγματα εδάφους με κοπριά σε αντίθεση με τα δείγματα εδάφους όπου παρατηρείται μια σταθερή αύξηση της τιμής του ανόργανου αζώτου. Αυτό οφείλεται στην ανομοιογένεια της κοπριάς που μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα διαφορετικό ρυθμό ανοργανοποίησης μεταξύ δειγμάτων από την ίδια κοπριά (τα λεπτόκοκκα πιο πρωτεϊνούχα σωματίδια έχουν χαμηλότερο C/N και ανοργανοποιούνται με πιο γρήγορο ρυθμό από ότι τα χονδρόκοκκα). Αυτό θα μπορούσε να αποφευχθεί, σε

μεγάλο βαθμό, περνώντας το σύνολο της κοπριάς που χρησιμοποιήθηκε από μηχανή του κιμά ή άλλο μηχάνημα ούτως ώστε να ομοιογενοποιηθεί.

Για τον υπολογισμό του ανόργανου αζώτου που προκύπτει από ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου της κάθε μιας από τις 2 κοπριές (πίνακες 7.3.3. & 7.3.4.) αφαιρείται από τη τιμή ανόργανου αζώτου που μετρήθηκε στα μείγματα εδάφους-κοπριάς η αντίστοιχη τιμή του δείγματος εδάφους.

Τα ποσοστά ανοργανοποίησης τόσο της κοπριάς αιγοπροβάτων όσο και της κοπριάς αγελάδων (Πίνακας 7.3.9.) ανταποκρίνονται στις βιβλιογραφικές τιμές από παρόμοια πειράματα αλλά δεν είναι επαρκή για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την μέγιστη ποσότητα ενσωμάτωσης κοπριάς στο έδαφος πάνω από τη οποία υπάρχει κίνδυνος νιτρορύπανσης καθώς εξαρτάται από πολλές παραμέτρους οι οποίες δεν ήταν στα πλαίσια αυτής της πτυχιακής εργασίας. Για την εξαγωγή τέτοιων συμπερασμάτων θα ήταν απαραίτητο το πείραμα να γίνει με μεγαλύτερη χρονική διάρκεια, και υπολογίζοντας διάφορες μεταβλητές όπως: τύπους εδαφών (αργιλικά, αμμώδης), λόγος άνθρακα προς άζωτο (C/N), τρόπους ενσωμάτωσης της κοπριάς, μέθοδος άρδευσης, καιρικές συνθήκες άνεμος κ.α.

Στην διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλη διασπορά των τιμών ανοργανοποίησης ακόμα και μέσα στη ίδια κατηγορία αλλά και μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών οργανικών υλικών (κοπριές, λάσπες, κομπόστ). Η χημική σύσταση των υλικών διαφέρει (όπως και η σύσταση του μείγματος, δηλαδή κόπρανα, άχυρο, ούρα, ανόργανα υλικά, πέτρες) άρα και η διάσπασή τους από τους μικροοργανισμούς είναι διαφορετική (όπως φαίνεται στο πίνακα 7.3.10.). Ακριβώς γι' αυτό το λόγο, η ανάλυση που έγινε στα πλαίσια αυτής της πτυχιακής εργασίας πρέπει, ιδανικά, να προηγείται πριν από κάθε εφαρμογή στο έδαφος οργανικών πρόσθετων. Πρώτα υπολογίζεται ο βαθμός ανοργανοποίησης σε εξειδικευμένα εργαστήρια και μετά η ποσότητα που πρέπει να ενσωματωθεί στο έδαφος.

Είδη στο Ι.Γ.Ε. διεξάγονται πειράματα υπολογισμού του ρυθμού ανοργανοποίησης όλων των κοπριών που χρησιμοποιούνται για λίπανση εδαφών και η διάχυση των αποτελεσμάτων αναμένεται να βελτιώσει τον τρόπο χρήσης των κοπριών για αποφυγή νιτρορύπανσης, αλλά και να αυξήσει την τιμή πώλησης της κοπριάς με αποτέλεσμα να αποτελεί αρκετά σημαντικό εισόδημα για τις κτηνοτροφικές μονάδες ούτως ώστε να επενδύουν σε αποτελεσματικές εγκαταστάσεις χώνευσης και φύλαξης των κοπριών.

8. Επίλογος

Η ανθρώπινη χρήση ενεργού αζώτου (Nr , όλες οι ενώσεις, εκτός από το αδρανές μοριακό άζωτο N_2) έχει βαθιά ευεργετικές αλλά και επιβλαβείς επιπτώσεις στο περιβάλλον και σε όλους τους ανθρώπους. Οι γεωργικές χρήσεις τόσο η παραγωγή όσο και η κατανάλωση τροφίμων, συμβάλλουν τα μέγιστα Nr στο παγκόσμιο περιβάλλον και η καύση των ορυκτών καυσίμων είναι η επόμενη μεγαλύτερη συνεισφορά. Οι ευεργετικές επιδράσεις της γεωργικής χρήσης των Nr σχετίζονται με την παραγωγή τροφίμων χρησιμοποιώντας αζωτούχα λιπάσματα και την ενισχυμένη από την ανθρώπινη δραστηριότητα βιολογική αζωτοδέσμευση (καλλιέργεια ψυχανθών και άλλων αζωτοδεσμετικών ειδών). Αυτές οι δύο διαδικασίες παρέχουν τις αναγκαίες Nr για να διατηρηθεί περίπου το ήμισυ του παγκόσμιου πληθυσμού [1].

Οι επιβλαβείς επιπτώσεις έγκεινται στο ότι τα περισσότερα από τα Nr που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή τροφίμων και το συνολικό ποσό Nr που

σχηματίζονται κατά τη καύση ορυκτών καυσίμων απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Όταν απελευθερωθούν στο περιβάλλον, οι ενώσεις αζώτου κινούνται μέσα από την ατμόσφαιρα, τα δάση της Γης, τα λιβάδια και τα νερά προκαλώντας ένα χείμαρρο περιβαλλοντικών αλλαγών που επηρεάζουν αρνητικά τόσο τους ανθρώπους όσο και τα οικοσυστήματα. Αυτές οι αλλαγές περιλαμβάνουν την αιθαλομίχλη, την όξινη βροχή, την παρακμή των δασών, την δημιουργία «παράκτιων νεκρών περιοχών», την απώλεια βιοποικιλότητας, την μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος και ένα ενισχυμένο φαινόμενο του θερμοκηπίου(27).

Η διαταραχή του κύκλου του Ν και οι επιπτώσεις της απαιτούν μέτρα για τη βελτιστοποίηση της παραγωγής τροφίμων και της χρήσης ενέργειας, με παράλληλη ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων. Συνεπώς, οι πολιτικές, τα μέτρα, και οι αλλαγές στις καθημερινές μας συνήθειες είναι ζωτικής σημασίας.

Κατά την τελευταία δεκαετία, έχει γίνει σημαντική πρόοδος στην επιστημονική κατανόηση του μεγέθους και των συνεπειών της ανθρώπινης μεταβολής του κύκλου του αζώτου. Με προώθηση εφαρμογών με βάση αυτές τις επιστημονικές προόδους, και μια πολύ καλύτερη ενημέρωση των καταναλωτών για το πώς να μειώσουν το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα μπορούν να μειωθούν θεαματικά οι αρνητικές επιπτώσεις από τη χρήση ενεργού αζώτου.

Βιβλιογραφία

- 1) Βικιπαίδεια: άζωτο
- 2) Δροσόπουλος Ι.Β.1992-Στοιχεία Ανόργανης διατροφής των φυτών-Γεωργικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- 3) ΤΣΕΖΟΣ Μ., ΡΕΜΟΥΝΤΑΚΗ Ε., Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧ. ΜΕΤ. ΜΕΤ., Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος, Βοηθητικές Σημειώσεις, Εισαγωγή στην Επιστήμη & Τεχνολογία Προστασίας του Περιβάλλοντος, Αθήνα, 2010
- 4) Schlesinger, W.H. 1997. Biogeochemistry: An Analysis of Global Change.
- 5) ΓΕΩΡΓΙΑ ΒΑΣΙΛΙΚΗ 2006 Μεταβολές του Αζώτου(N) σε Βιολογική Καλλιέργεια Γλυκού Σοργού [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] Για Παραγωγή Βιομάζας(ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ)
- 6) Σινάνης.Κ Χημικά λιπάσματα. Επικίνδυνα, ρυπογόνα ή ζωογόνα
- 7) Thompson, J.N. (2001). Coevolution. in: Encyclopedia of Life Sciences, London, Nature Publishing Group
- 8) Βικιπαίδεια: λίπασμα
- 9) Majumdar D. and Gupta N., Nitrate pollution of groundwater and associated human health disorders. Ind. J. Environ. Hlth., 2000, pp. 28-39.
- 10) Νιαβής Κ.Α.,1981.Μαθήματα φυσιολογίας φυτών. Ανόργανος διατροφή φυτών.Φωτοσύνθεση.Αθήνα,σελ.56-79.
- 11) Addiscott M. T., Whitmore P. A. and Powlson S. D. 1991 Farming. Fertilizers and the Nitrate Problem C A B International
- 12) Wolff & Wasserman, 1972 Nitrates, Nitrites, and Nitrosamines
- 13) U.S. Department of Energy: Energy Efficiency and Renewable Energy, Accessed June 2010,
http://www1.eere.energy.gov/buildings/appliance_standards/residential/pdfs/k-2.pdf.
- 14) Research and Innovative Technology Administration, Table 1-37: U.S. Passenger-Miles, Accessed August November 2010,
http://www.bts.gov/publications/national_transportation_statistics/html/table_01_37.html.
- 15) Boeing, Commercial Airplanes, Accessed 27 July 2011,
<http://www.boeing.com/commercial/index>.
- 16) A nitrogen footprint model to help consumers understand their role in nitrogen losses to the environment. Authors: Allison M. Leacha, James N. Gallowayb, Albert Bleekerc, Jan Willem Erismand, Richard Kohne, Justin Kitzesf
- 17) Robert J. Diaz, et al. (2008) .Spreading Dead Zones and Consequences for Marinelife DOI: 10.1126/science.1156401. Science 321, 926.

18) ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑΣ
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

19) Μιχαλόπουλος, Γ. Γεωπόνος Ροδαξάγρο ΕΠΕ Λιπάσματα διατροφή και Περιβάλλον
Οι απειλές και οι ευκαιρίες μας για το άμεσα επερχόμενο μέλλον

20) TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE CHANIA 2005

“Life Cycle Assessment (LCA) as a Decision Support Tool (DST) for the ecoproduction of olive oil”. Επιτυχημένες περιπτώσεις εφαρμογής Ανάλυσης Κύκλου Ζωής σε επιλεγμένους Βιομηχανικούς κλάδους

21) United States Environmental Protection Agency, Household Emissions Calculator Assumptions and Estimates, Accessed June

22) Addiscot TM, Whitmore AP, Powlson DS (1991) Farming fertilizers and the nitrate problem. CABI Publ. Wallingford

23) Yoshikawa T *et al.* (2008). Characterization and expression of saprospira cytoplasmic fibril protein (SCFP) gene from algicidal *Saprospira* spp. Strains. *Fish. Sci.*, 74, 1109-1117.

24) Χουλιάρης Α. Νικόλαος Η ΛΙΠΑΝΣΗ ΣΤΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΓΕΩΡΓΙΑ Τμήμα Φυτικής Παραγωγής Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (Τ.Ε.Ι.) Λάρισας 4/11/10.

25) Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain¹ (Question No EFSA-Q-2006-071) Adopted on 10 April 2008 Environmental Impacts of Nitrogen Use in Agriculture Factsheet - ISSN 1198-712X - Copyright Queen's Printer for Ontario. Kevin McMcKague - Rural Environment Engineer/OMAFRA; Keith Reid - Soil Fertility Specialist/OMAFRA; Hugh Simpson - Resource Management Policy Analyst/OMAFRA

26) Τμήμα Γεωργίας Υπουργείου Γεωργίας Φυσικών πόρων και περιβάλλοντος Κύπρου. Πρόγραμμα δράσης για τις ευαίσθητες από τη νιτρορύπανση περιοχές Έκδοση 5/2006 Λευκωσία - ΚΥΠΡΟΣ

http://www.moa.gov.cy/moa/agrokypros.nsf/index_gr/index_gr?opendocument.

27) Binder Εισαγωγή στην Αγροοικολογία

28) Πάσσαμ Χ 2002 Νιτρικά στα Κηπευτικά Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

29) ECETOC, 1994. Ammonia emissions to air in Western Europe. Technical Report n° 62.

30) Ανδρίτσος Ν Οκτώβριος 2008 Βόλος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

(31) Γραμματικάκης και Σιγανού 2008 Ηράκλειο-Κρήτης
ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΕ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΠΑΤΑΤΑΣ ΣΤΟ ΟΡΟΠΕΔΙΟ ΛΑΣΙΘΙΟΥ ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

(32) Scharpf 1991 (cited from Sohn and Yoneyama 1996) and MAFF UK (1999)

(33) Βλάχος Κ. 2005. Συγκέντρωση νιτρικών ιόντων σε φρούτα και λαχανικά συμβατικής και βιολογικής καλλιέργειας με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας. Πτυχιακή εργασία ΤΕΙ Κρήτης

(34) Greg M. Smith, Merle F. Vigil and Jessica Davis Nitrogen Mineralized amended Soils Colorado State University and USDA-ARS Akron, Colorado 1998