

ΔΑΝΝΑ ΜΕΤΕΤΕΡΕΤΑΚΟΝ ΕΠΙΘΕΟΝ
ΟΧΗΜΕΤΑ ΕΒΘΟΚΟΝ ΕΚΑΛΑΝ ΟΥΕΣ

ΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΙΘΕΡΑΝ
ΟΝΤΩΝ ΑΝΑΞΩΡΕΥΕΝ ΤΡΙΚΩΝ ΜΕ
ΑΡΑΡΟΥΑΙΟΙ ΚΑΛΙΤΕΡΑ ΜΕΝΟΥΝΤΟ
ΦΟΣ ΜΕΤΟΡΕΥΗΚΗ ΤΗ ΜΕΤΑΡΗ
ΑΝΤΙΣΤΑΣΕΩΣ ΕΚΑΛΑΝ ΜΕΤΑΡΗ
ΙΜΠΙΤΕΡΑ ΜΕΤΕΤΕΡΕΤΑΚΟΝ ΕΠΙΘΕΟΝ

ΕΥΘΥΝΟΝ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ
ΕΚΑΛΑΝ ΕΚΑΛΑΝ ΕΚΑΛΑΝ
ΕΚΑΛΑΝ ΕΚΑΛΑΝ ΕΚΑΛΑΝ ΕΚΑΛΑΝ



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
ΜΕΡΟΣ Α - ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Μαρούλι	8
1.1 Γενικά	8
1.2 Ποικιλίες	8
1.3 Καλλιεργητικές φροντίδες	9
1.3.1 Θερμοκρασία - Φωτισμός	10
1.3.2 Έδαφος - Πότισμα	10
1.3.3 Λίπανση	10
1.3.4 Συγκομιδή	11
1.4 Θρεπτική & ευεργετική αξία	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΑΖΩΤΟ	15
2.1 Γενικά	15
2.2 Ο κύκλος του Αζώτου	15
2.2.1 Μη βιολογική δέσμευση του N_2	17
2.2.2 Βιολογική δέσμευση του N_2	18
2.2.2.1 Μη συμβιωτική αζωτοδέσμευση	18
2.2.2.2 Συμβιωτική αζωτοδέσμευση	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΝΙΤΡΙΚΑ ΙΟΝΤΑ.....	22
3.1 Χρησιμοποίηση νιτρικών ιόντων (NO_3^-).....	22
3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την συγκέντρωση νιτρικών (NO_3^-)..	26
3.3 Κατανομή νιτρικών (NO_3^-) στα φυτά	28
3.4 Έκπλυση νιτρικών (NO_3^-)	29
3.5 Συγκέντρωση νιτρικών (NO_3^-) στα λαχανικά.....	30
3.5.1 Συγκέντρωση νιτρικών (NO_3^-) στα μαρούλια.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΝΙΤΡΙΚΩΝ (NO_3^-) ΣΤΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ.....	34
4.1 Γενικά	34
4.2 Προβλήματα της συγκέντρωσης νιτρικών (NO_3^-) στα φυτά	34



4.3 Κίνδυνοι στη υγεία από νιτρικά (NO_3^-) και νιτρώδη (NO_2^-).....	35
4.4 Τοξικότητα νιτρικών (NO_3^-) και νιτρωδών (NO_2^-)	35
4.4.1 Μεθαιμογλουβιναιμία	36
4.5 Πηγές νιτρικών (NO_3^-) ή νιτρωδών (NO_2^-) που προκαλούν μεθαιμογλουβιναιμία	37
4.6 Γαστρο-εντερικά νεοπλάσματα	38
4.7 Νιτροσαμίνες	39
4.8 Νιτρικά και ποιότητα των επεξεργασμένων προϊόντων	40
4.9 Ευεργετικές επιδράσεις των διατροφικών νιτρικών	41
4.10 Συμπεράσματα	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΘΕΙΟ	24
5.1 Γενικά	42
5.2 Κύκλος του Θείου	42
5.3 Αναγωγή σε θειικά (SO_4^{2-})	44
5.4 Φυσιολογική δράση του θείου	46
5.5 Μορφές θείου στο έδαφος και η χρησιμοποίηση του από τα φυτά	47
5.6 Επίδραση της Έλλειψης Θείου στο περιβάλλον.....	48
ΜΕΡΟΣ Β : ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΑΓΡΟΥ ΣΕ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΜΑΡΟΥΛΙΟΥ	50
1.1 Γενικά	50
1.2 Σπορά και ανάπτυξη στο σπορείο	52
1.3 Προετοιμασία του αγρού	52
1.4 Μεταφύτευση	53
1.5 Καλλιεργητικές φροντίδες	53
1.5.1 Ανάλυση εδάφους	54
1.5.2 Λιπάνσεις πειραματικού μέρους	54
1.5.2.1 Χαρακτηριστικά λιπασμάτων που χορηγήθηκαν	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΦΥΤΙΚΩΝ ΙΣΤΩΝ ΜΑΡΟΥΛΙΟΥ	62
2.1 Τρόπος και χρόνος δειγματολήψιας	62



2.2 Δειγματοληψία και παραλλακτικότητα	62
2.3 Μεταφορά και αποθήκευση δειγμάτων	63
2.4 Προετοιμασία των φυτικών ιστών για ανάλυση	63
2.4.1 Ξήρανση σε φούρνο	63
2.4.2 Άλεσμα των φυτικών ιστών	64
2.4.3 Αποθήκευση - Συντήρηση	64
2.5 Προσδιορισμός υγρασίας	64
2.6 Στατιστική επάρκεια και αξιοπιστία αποτελέσματος	64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΑΥΤΩΝ	66
3.1 Βάρος κεφαλής φυτών μαρουλιού	66
3.2 Προσδιορισμός Νιτρικού Αζώτου	67
3.2.1 Εκχύλιση δειγμάτων φυτικών ιστών	67
3.2.2 Χρωματομετρική μέθοδος	68
3.2.2.1 Υλικά και όργανα	68
3.2.2.2 Αντιδραστήρια	68
3.2.2.3 Τρόπος εργασίας	69
3.2.3 Ανάπτυξη χρώματος	69
3.2.3.1 Αντιδραστήρια	69
3.2.3.2 Διαδικασία	70
3.2.4 Εξωτερικό φύλλα	72
3.2.5 Εσωτερικά φύλλα	74
3.3 Προσδιορισμός S	76
3.3.1 Μέθοδος μέτρησης θεικών σε φυτικούς ιστούς μαρουλιού	76
3.3.1.1 Αντιδραστήρια	76
3.3.1.2 Διαδικασία	76
3.3.2 Θολομετρική Μέθοδος	77
3.3.2.1 Συσκευές	78
3.3.2.2 Αντιδραστήρια	78
3.3.2.3 Διαδικασία	79

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο: **«ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΘΕΙΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΣΤΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΣΕ ΦΥΤΑ ΜΑΡΟΥΛΙΟΥ ΚΑΛΛΙΕΡΓΟΥΜΕΝΟΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΗ Ή ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΛΙΠΑΝΣΗ, ΣΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΡΙΩΝ ΘΕΙΙΚΩΝ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ»**, εκπονήθηκε κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2006 – 2007 στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, στο τμήμα Χημείας και στο Τ.Ε.Ι Ηπείρου στην Άρτα.

Βασίστηκε σε βιβλιογραφικά δεδομένα και ερευνητικές εργασίες που σα σκοπό είχαν αφενός την επίπτωση των ατόμων θείου (S) και αζώτου (N) στους φυτικούς ιστούς και κατά συνέπεια στον ανθρώπινο οργανισμό και αφετέρου στην ευαισθητοποίηση της κοινής γνώμης όσων αφορά την πρόληψη υγιεινών τροφών με συνέπεια την αναβάθμιση της ποιότητας ζωής σήμερα.

Για την ολοκλήρωσή της, συνέβαλλαν και άλλα άτομα, που είναι καθήκον μου να τα ευχαριστήσω. Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Καριπίδη Χαράλαμπο, για την πολύτιμη συμβολή του και για τις γνώσεις που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας αλλά και για την αμέριστη συμπαράστασή του. Επίσης, τον κ. Βασδέκη Ευστάθιο, για τις χρήσιμες συμβουλές καθώς και τον κ. Σ. Ραπακούση για τη βοήθειά του στην καλλιέργεια μαρουλιών. Ευχαριστίες αποδίδονται στον κ. Νικόλαο Μάντζιο, κ. Δημήτρη Κύρκα για την ευγενή παραχώρηση του εργαστηρίου του τμήματος Ανθοκομίας και Αρχιτεκτονικής Τοπίου όπου πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις του πειράματος. Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην συνάδελφο Ελένη Γιουφή, που με βοήθησε τόσο στις αναλύσεις όσο και στην ολοκλήρωση της διπλωματικής.

Ιωάννινα Φεβρουάριος 2008

Μπέτση Αλεξία



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΕΠΙΛΟΓΗ ΘΕΜΑΤΟΣ & ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σήμερα τα λαχανικά, αποτελούν ίσως το μεγαλύτερο κομμάτι της υγιεινής διατροφής του ανθρώπου. Είναι πηγή βιταμινών, φυτικών ινών, υδατανθράκων και πρωτεϊνών που βοηθούν στην καλύτερη λειτουργία του οργανισμού παρέχοντας θρεπτικά συστατικά που είναι απαραίτητα για την ευεξία, σωματική και ψυχική υγεία.

Με αφορμή των διαιτολογικών απόψεων οι οποίες συντείνουν στην αύξηση της κατανάλωσης λαχανικών (μεσογειακή διατροφή), που όμως θα πρέπει να είναι απαλλαγμένες από τοξικές ουσίες για να καρπωθούμε την ευεργετική τους δράση, μας έδωσε το έναυσμα για την επιλογή του θέματος.

Η αλόγιστη χρήση λιπασμάτων που οδηγεί στη συσσώρευση νιτρικών στους φυτικούς ιστούς διαφόρων φυτών που είναι επιβλαβής για την υγεία αλλά και η πίεση του κόσμου για την εξασφάλιση "καθαρών" τροφίμων οδήγησε την Ευρωπαϊκή Ένωση και τα κράτη μέλη της, σε λήψη μέτρων για των περιορισμό των νιτρικών σε πολλά φυλλώδη λαχανικά, που παρουσιάζουν αυξημένη τάση συσσώρευσής των στους φυτικούς τους ιστούς.

Εκτιμάται πως περισσότερο από 80% της μέσης ημερήσιας εισροής νιτρικών στον οργανισμό προέρχεται από τα λαχανικά. Στην Ελλάδα, λόγω του μεσογειακού της κλίματος, το πρόβλημα δεν είναι τόσο έντονο και εντοπίζεται κυρίως κατά τους χειμερινούς μήνες (Δεκέμβριο, Ιανουάριο, Φεβρουάριο) με μεγάλα διαστήματα νέφωσης.

Εκτός από τα λαχανικά ο κίνδυνος από αυξημένη ποσότητα νιτρικών συνδέεται και με τις τροφές φυτικής προέλευσης, ιδίως σε κράτη και

κοινωνίες με χαμηλή μεταποιητική τεχνολογία, λόγω του πρόχειρου και κακού τρόπου μεταποίησης και διατήρησης των προϊόντων, αλλά και λόγω της εύκολης βακτηριακής μόλυνσης, που διευκολύνει τη συσσώρευση νιτρικών. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται μεγάλες ζημιές στη δημόσια υγεία, όπου χρησιμοποιήθηκαν γεωργικά προϊόντα που είχαν λιπανθεί, μεταποιηθεί και διατηρηθεί σε πρωτόγονες συνθήκες.

Σκοπός του πειράματος ήταν να μελετηθεί η συμπεριφορά των νιτρικών κατά τη χειμερινή περίοδο σε φυτά δείκτες (μαρουλιού), που παρουσιάζουν τάσεις συσσώρευσης νιτρικών στους ιστούς τους, με τη χρήση αυξημένων ποσοτήτων θειικών λιπασμάτων, σε έδαφος θερμοκηπίου που δέχτηκε ανάλογα ανόργανη ή οργανική λίπανση και παράλληλα να διαπιστωθεί αν ο τύπος της πρόσθετης θειικής λίπανσης επηρεάζει την συσσώρευση νιτρικών στα φύλλα των φυτών.

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η επίδραση του είδους της λίπανσης (ανόργανης ή οργανικής) πάνω στη συσσώρευση νιτρικών στα παλιά εξωτερικά φύλλα και στα νεώτερα εσωτερικά φύλλα μιας καλλιέργειας μαρουλιού τύπου *Looseleaf* (κατσαρό κεφαλωτό), με σταθερή την ποσότητα του χορηγούμενου αζώτου σε όλες τις λιπαντικές επεμβάσεις, σε συνδυασμό με τη προσθήκη ή όχι τριών διαφορετικού τύπου θειικών λιπασμάτων (θειικού καλίου, θειικού μαγνησίου και θειικού καλιομαγνήσιου).

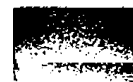
Σύμφωνα με μελέτες ότι η έλλειψη θείου οδηγεί σε συγκέντρωση νιτρικών στα λαχανικά, επειδή μειώνει τη δραστηριότητα του ενζύμου νιτρική ρεδοукτάση, που είναι υπεύθυνη για την αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη με τελικό προϊόν τα αμμωνιακά και έχει ως αποτέλεσμα τη συγκέντρωση των νιτρικών στους φυτικούς ιστούς. Επίσης είναι γνωστό ότι η αφομοίωση των θειικών είναι ανάλογη με την αφομοίωση των νιτρικών.

Ο στόχος του πειράματος ήταν η μείωση των νιτρικών ιόντων σε φυτά μαρουλιού, με τη χρησιμοποίηση αυξημένων ποσοτήτων θειικών, χωρίς φυσικά να επηρεάζεται η απόδοση της καλλιέργειας και να διαπιστωθεί αν υπάρχει διαφορά μεταξύ των τριών θειικών λιπασμάτων στην συσσώρευση νιτρικών.

ΜΕΡΟΣ Α



ΚΕΦΑΛΑΙΟ



ΜΑΡΟΥΛΙ (*Lactuca Sativa* L.)

Οικογένεια: Σύνθετα (*Compositae*), **Υποδιαίρεση:** *Liguliflorae*

Γένος: *Lactuca*

1.1 Γενικά

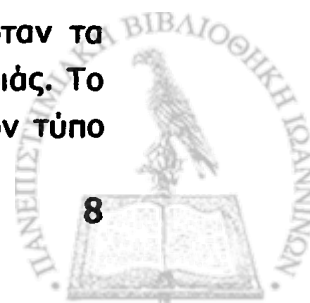
Λέγεται πως η ιστορία του μαρουλιού ξεκίνησε από την Ανατολική Μεσόγειο. Η ιστορία του χρονολογείται πάνω από 5.000 χρόνια. Ιδιαίτερα διαδεδομένο ήταν στην Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία που θεωρούνταν πως το μαρούλι είχε θεραπευτικές ιδιότητες. Αναφέρεται στα ιστορικά κείμενα ότι ο Αύγουστος Καίσαρας θεραπεύτηκε από σοβαρή ασθένεια, χρησιμοποιώντας τα φύλλα του μαρουλιού, και από τότε είχε το μαρούλι σε μεγάλη υπόληψη. Ίσως δεν είναι τυχαίο που η πιο δημοφιλής σαλάτα σε όλο τον κόσμο, που χρησιμοποιεί σαν βάση της το μαρούλι, ονομάζεται Caesar's salad.

Οι Η.Π.Α έχουν τη μεγαλύτερη παραγωγή στον κόσμο, ακολουθούν η Κίνα, η Ισπανία και ο Καναδάς. Στην Ελλάδα καλλιεργείται σε έκταση 35.000 στρεμμάτων με παραγωγή 65.000 τόνους και διάθεση αποκλειστικά για τις εγχώριες ανάγκες.

1.2 Ποικιλίες

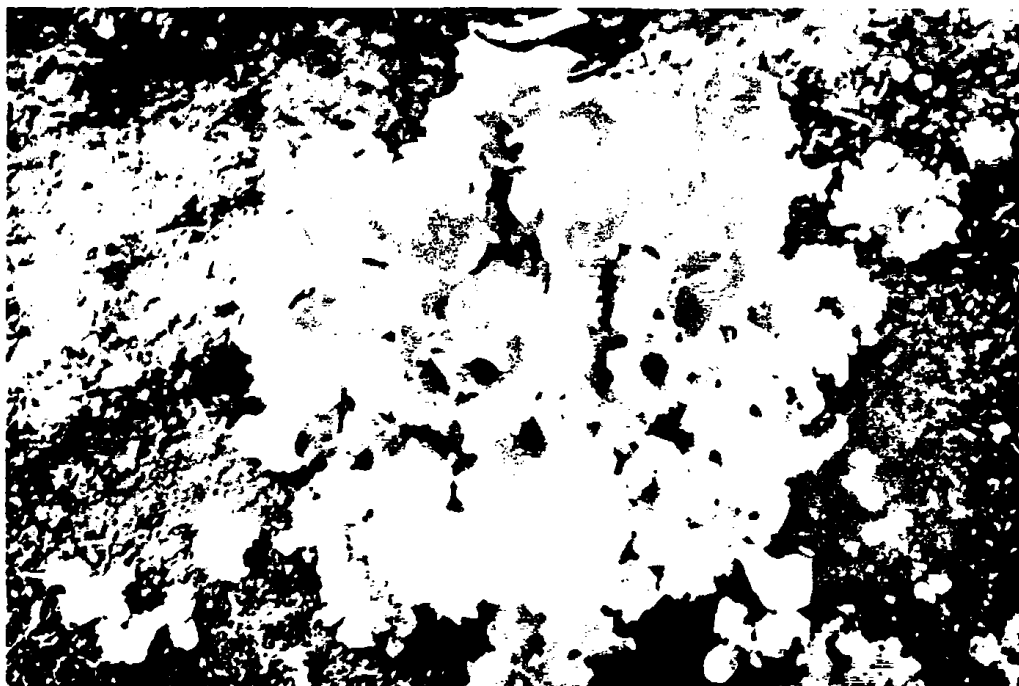
Υπάρχουν πάρα πολλές ποικιλίες μαρουλιού που μπορούν να διακριθούν σε 4 βοτανικές ποικιλίες.

- ▶ **Ο φυλλώδης τύπος**, στον οποίο τα φύλλα σχηματίζονται σαν ρόδα και δεν έχουν κεφαλή. Φύονται κατά δεκάδες και ανανεώνονται όταν τα πρώτα φύλλα κοπούν. Είναι κατσαρά ή μοιάζουν με της βελανιδιάς. Το χρώμα τους είναι πράσινο , ανοιχτό πράσινο ή και κόκκινο. Στον τύπο



αυτό ανήκουν οι ποικιλίες σαλάτες Νεαπόλεως , αντιδομάρουλα και τα κοινά μαρούλια.

- **Ο κεφαλωτός τύπος**, με παχιά, μαλακά φύλλα που σχηματίζουν μία συμπαγή κεφαλή. Οι ποικιλίες εδώ είναι τα κόκκινα κλειστά μαρούλια Μπατάβια , Σαλαμάνδρα ,Νιού Γιορκ Ιμπέριαλ και άλλες.
- **Ο τύπος μαρουλιού-σπαραγγιού** με στενά φύλλα και παχιά σαρκώδη βλαστό. Οι ποικιλίες αυτού του τύπου καλλιεργούνται στην Ασία κυρίως για τους βλαστούς τους.
- **Ο τύπος ρωμάνα** με λεία σκληρά και ανορθωμένα φύλλα που σχηματίζουν ψηλή κεφαλή. Έχουν πολύ λεπτή γεύση και η υφή τους είναι τραγανή. Εδώ έχουμε τις ποικιλίες Σκουροπράσινο, λευκό Παρισιού και Κωνσταντινούπολης. Ο κυριότερος τύπος μαρουλιού που είναι ιδιαίτερα διαδεδομένος σε όλο τον κόσμο είναι ο τύπος ρωμάνα.



Εικόνα 1: Μαρούλι *Lactuca Sativa*

1.3 Καλλιεργητικές Φροντίδες

Το μαρούλι είναι ετήσιο, ποώδες φυτό γρήγορης ανάπτυξης. Η ρίζα του είναι πασσαλώδης με μήκος έως μισό μέτρο. Τα φύλλα του βγαίνουν από το βλαστό που είναι κοντός χρώματος ανοιχτοπράσινου ή βαθυπράσινου. Είναι λεία, στρογγυλά ή κατσαρά. Η άνθηση του μαρουλιού γίνεται σταδιακά και οι καρποί του βγαίνουν 10-15 μέρες μετά την άνθηση. Κατά την ωρίμανση, τα φύλλα αλληλοεπικαλυπτόμενα σχηματίζουν σφαιρική ή επιμήκη κεφαλή, χαλαρή ή συνεκτικότερη αναλόγως του

τύπου. Τα μαρούλια πολλαπλασιάζονται με σπόρο. Η σπορά γίνεται σε φυτώρια ή σπορεία και σε 15 περίπου μέρες τα φυτάρια είναι έτοιμα για μεταφύτευση.

Η σπορά γίνεται συνήθως από τον Αύγουστο ή Σεπτέμβριο μέχρι το Φεβρουάριο για συγκομιδή κατά την περίοδο από τον Οκτώβριο μέχρι το Μάιο ή τον Ιούνιο. Εννοείται ότι είναι δυνατό να γίνονται σπορές κατά τη διάρκεια ολόκληρου του έτους, όταν χρησιμοποιούνται ποικιλίες κατάλληλες για τις διάφορες εποχές. Απαιτούνται 3–5 μήνες από τη σπορά μέχρι τη συγκομιδή, ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη ποικιλία και την εποχή της καλλιέργειας. Στη χώρα μας σπείρεται το μαρούλι σχεδόν αποκλειστικά σε υπαίθρια σπορεία και τα σχηματιζόμενα φυτάρια μεταφυτεύονται στον αγρό, όταν έχουν αποκτήσει 3–5 φύλλα.

1.3.1 Θερμοκρασία - Φωτισμός

Η άριστη θερμοκρασία για την βλάστηση των σπόρων είναι μεταξύ 15 – 21 °C. Το μαρούλι γενικά είναι φυτό ψυχρής εποχής και μπορεί να αντέξει και σε χαμηλές θερμοκρασίες, δηλαδή έως -5 °C. Ο φωτισμός είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για τη βλάστηση των σπόρων καθώς και για την περαιτέρω ανάπτυξη του. Στην Ελλάδα, ο φωτισμός δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα ανάπτυξης του φυτού λόγω της μεγάλης ηλιοφάνειας καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου, γι' αυτό και δεν χρειάζεται επιπλέον τεχνητός φωτισμός.

1.3.2 Έδαφος – Πότισμα

Το μαρούλι έχει υψηλές απαιτήσεις στο έδαφος. Επομένως, χρειάζεται εδάφη πολύ γόνιμα, πλούσια σε θρεπτικά στοιχεία, με καλή αποστράγγιση και πλούσια σε οργανική ουσία. Τα πιο κατάλληλα εδάφη για την καλλιέργεια του μαρουλιού είναι τα αμμοπηλώδη. Το λαχανικό αυτό δεν ανέχεται τα εδάφη με μεγάλες συγκεντρώσεις αλάτων γιατί προκαλεί καθυστέρηση στην ανάπτυξη του φυτού και υποβάθμιση της ποιότητας των φύλλων. Λόγω του επιφανειακού ριζώματος του μαρουλιού η συχνότητα των ποτισμάτων του πρέπει να είναι τακτική με μικρές ποσότητες νερού. Με αυτό τον τρόπο παραμένει συνεχώς υγρό το επιφανειακό έδαφος που είναι αναγκαίο για την καλύτερη ανάπτυξη του φυτού.

1.3.3 Αίανση

Το μαρούλι χαρακτηρίζεται από το βραχύ βιολογικό κύκλο, το πολύ επιπόλαιο ριζικό σύστημα και από την ιδιαίτερη ευαισθησία του στην



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΜΑΡΟΥΛΙ

έλλειψη νερού. Είναι επίσης ευαίσθητο στα όξινα εδάφη (προτιμά εδάφη με pH από 7 και πάνω) και πολύ ευαίσθητο στα άλατα του εδάφους.

Ενδεικτικά, η συνιστώμενη λίπανση του μαρουλιού είναι όπως στον παρακάτω πίνακα.

Λιπαντικές μονάδες (Kg/στρ)		
10-12	5-6	20-28

Ενδεικτικό πρόγραμμα λίπανσης της υπό κάλυψη καλλιέργειας μαρουλιού:

Λιπαντικές μονάδες (Kg/στρ)		
6-10	7,5-12	15-25

Για την αποφυγή της εναλάτωσης του εδάφους οι παραπάνω δόσεις εφαρμόζονται τμηματικά 4-5 φορές ισόποσα. Η πρώτη εφαρμογή γίνεται πριν ή κατά την εγκατάσταση της καλλιέργειας και η κάθε μια από τις επόμενες ανά 15 έως 20 ημέρες.

Το μαρούλι είναι πολύ ευαίσθητο στην έλλειψη των ιχνοστοιχείων βόριο και μολυβδαίνιο και χρειάζεται προσοχή για την πρόληψη των τροφопενιών των στοιχείων αυτών. Επίσης είναι πολύ ευαίσθητο στο χλώριο που μπορεί να περιέχει το νερό του ποτίσματος.

1.3.4 Συγκομιδή

Τα φυλλώδη μαρούλια μαζεύονται μόλις τα φύλλα τους μεγαλώσουν και υπάρχει ζήτηση στην αγορά.

Τα κεφαλωτά μαρούλια μαζεύονται όταν αποκτήσουν το κανονικό μέγεθος, είναι συνεκτικά, και πριν αρχίσουν να σχηματίζουν στέλεχος σποροποίησης. Όταν μαζεύονται ανώριμα γίνονται χαλαρά και ακατάλληλα για μεταφορά.

Τα μαρούλια κόβονται μ' ένα μαχαίρι λίγο κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Τα λασπωμένα και άρρωστα φύλλα απομακρύνονται αμέσως.

1.4 Θρεπτική & ευεργετική αξία

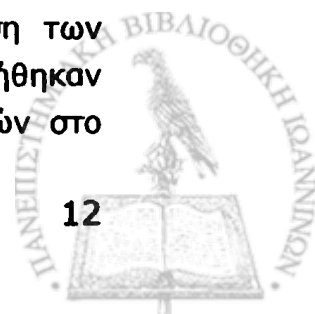
Το μαρούλι περιέχει διάφορες βιταμίνες (Α, Β και Ε) αλλά και υψηλά ποσοστά ασβεστίου που είναι απαραίτητα για τον ανθρώπινο οργανισμό. Ακόμα, θεωρείται ότι τα φύλλα και οι βλαστοί του μαρουλιού περιέχουν ένα γαλακτώδη χυμό που έχει φαρμακευτικές ιδιότητες (παυσίπονες αλλά και ναρκωτικές). Επίσης, το μαρούλι είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε βιταμίνη C, φυλλικό οξύ, μαγγάνιο και χρώμιο. Το μαγγάνιο είναι συστατικό πληθώρας ενζύμων και παίζει σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό των οστών ενώ το χρώμιο θεωρείται ότι είναι απαραίτητο για να ολοκληρωθεί η αλληλεπίδραση ανάμεσα στο μόριο της ινσουλίνης και τον κυτταρικό της υποδοχέα, ώστε να γίνει η μεταφορά της γλυκόζης από το αίμα στα κύτταρα.

Επιπρόσθετα, υψηλή είναι η περιεκτικότητα του μαρουλιού και σε φυτικές ίνες. Υπολογίζεται πως σε μια μερίδα μαρουλιού περιέχονται πάνω από 2,1 γρ. φυτικών ινών. Οι φυτικές ίνες προσδίδουν όγκο στο υπόλειμμα τροφής αυξάνοντας τον όγκο και το βάρος των κοπράνων από 40% έως και 100%. Μέσω της δράσης αυτής, βοηθείται η λειτουργία του πεπτικού σωλήνα και μειώνεται ο χρόνος διέλευσης τυχόν «βλαβερών» ουσιών.

Η χρησιμότητα του γνωστού μας μαρουλιού είναι πολύ μεγάλη. Ανήκει στην κατηγορία των εξαιρετικών καλλιεργούμενων φυτών. Σπουδαίο σαν σαλατικό που τρώγεται ωμό. Το φυτό αυτό φέρνει ύπνο στους αναρρωνύοντες και εξαντλημένους από μακρά ασθένεια χωρίς ενοχλήσεις.

Το μαρούλι ωφελεί το νευρικό σύστημα. Είναι κατά του ίκτερου και ωφέλιμο στο συκώτι. Κατάπλασμα μαρουλιού είναι κατά των αποστημάτων και εγκαυμάτων. Αποτελεσματικό κατά της νευρασθένειας. Συστατικό του μαρουλιού που ονομάζεται «Λαυτουκάριο» έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί για τον μετρίασμό των παλμών της καρδιάς. Είναι κατά της βρογχίτιδας, της γρίπης και των ρευματισμών.

Σημαντική παρουσιάζεται να είναι η επίδραση του μαρουλιού και στον μεταβολισμό της χοληστερόλης. Σε έρευνα που δημοσιεύτηκε στο περιοδικό Clinical Nutrition το 2004, φάνηκε πως η κατανάλωση μαρουλιού από πειραματόζωα για 3 εβδομάδες μείωσε σημαντικά το πηλίκο LDL/HDL και τα επίπεδα χοληστερόλης του ήπατος κατά 44%. Επίσης, το ποσοστό απορρόφησης της διαιτητικής χοληστερόλης μειώθηκε κατά 37%. Στην ίδια έρευνα φάνηκε πως βελτιώθηκε και η αντιοξειδωτική κατάσταση των πειραματόζωων που κατανάλωναν μαρούλι. Πιο συγκεκριμένα, αυξήθηκαν τα επίπεδα των αντιοξειδωτικών βιταμινών C, E και καροτενοειδών στο



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΜΑΡΟΥΛΙ

πλάσμα. Όλα αυτά τα στοιχεία συνηγορούν στο ότι μια συστηματική κατανάλωση μαρουλιού είναι δυνατόν να συνεισφέρει στην προστασία από καρδιαγγειακά νοσήματα.

Το μαρούλι περιέχει σημαντικές ποσότητες καροτενοειδών (α- και β-καροτένιο, λουτεΐνη και ζεαξανθίνη). Επιδημιολογικές έρευνες σε όλο τον κόσμο συσχέτισαν την υψηλή διαιτητική πρόσληψη αυτών των καροτενοειδών με μειωμένα επεισόδια καρκίνων του πνεύμονα, μαστού, τραχήλου, δέρματος και στομάχου.

Επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι δίαιτες πλούσιες σε φυτικές ίνες δρουν προληπτικά ενάντια στην εμφάνιση καρκίνου του παχέος εντέρου καθώς και των εκκολπωμάτων. Ακόμη, οι φυτικές ίνες είναι δυνατόν να ελαττώσουν την απορρόφηση της γλυκόζης και τα επίπεδα των μεταγευματικών επιπέδων ινσουλίνης. Αναλυτικά η θρεπτική αξία των λαχανικών φαίνεται και στον πίνακα 1.

Από όλα τα παραπάνω στοιχεία φαίνεται για άλλη μια φορά ο σημαντικό ρόλος των λαχανικών και ειδικότερα του μαρουλιού, το οποίο εύκολα μπορούμε να τα προμηθευτούμε και σε αρκετά οικονομικές τιμές.

Το τελικό συμπέρασμα είναι πως συνδυάζοντας συστηματικά μια σαλάτα μαρουλιού μαζί με το κύριο γεύμα μας, είναι δυνατόν να προστατευτούμε κατά ένα μεγάλο ποσοστό από σοβαρές μορφές καρκίνου και καρδιαγγειακών νοσημάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΜΑΡΟΥΛΙ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Βάση δεδομένων θρεπτικής ανάλυσης τροφίμων του Αμερικάνικου Υπουργείου Γεωργίας (2005)

ΘΡΕΠΤΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ/100gr νωπού βάρους	ΛΑΧΑΝΟ	ΜΑΡΟΥΛΙ
Ενέργεια σε Kcal	24	17
Πρωτεΐνες σε gr	1,44	1,23
Υδατάνθρακες σε gr	5,58	3,28
Συνολικά λιπαρά σε gr	0,12	0,30
Ασβέστιο σε mg	47	33
Σίδηρος σε mg	0,59	0,97
Μαγνήσιο σε mg	15	14
Μαγγάνιο σε mg	0,159	0,155
Φώσφορος σε mg	23	30
Κάλιο σε mg	246	247
Νάτριο σε mg	18	8
Ψευδάργυρος σε mg	0,18	0,23
Χαλκός σε mg	0,023	0,028
Βιταμίνη Α σε I.U	171	5807
Θειαμίνη (B1) σε mg	0,05	0,072
Ριβοφλαμίνη (B2) σε mg	0,04	0,067
Φυλλικό οξύ σε mcg	43	136
Βιταμίνη C σε mg	32,2	24
B- καροτένιο σε mcg	90	3484
Λουτεΐνη και Ζεαξανθίνη σε mcg	310	2312
Φυτικές ίνες σε g	2,3	2,1



ΚΕΦΑΛΑΙΟ



ΑΖΩΤΟ

2.1 Γενικά

Το άζωτο είναι αέριο, άχρωμο, άοσμο, άγευστο, ελαφρότερο του αέρα και καταλαμβάνει το 78% του όγκου του. Ο τριπλός δεσμός ανάμεσα στα δύο άτομα που αποτελούν το μόριο του αζώτου (N_2) θεωρείται από τους ισχυρότερους στη φύση, με αποτέλεσμα να είναι αδρανές αέριο, ιδιαίτερα σε συνηθισμένες θερμοκρασίες. Διαλύεται ελάχιστα στο νερό, δεν είναι δηλητηριώδες αέριο αλλά ασφυκτικό. Δεν καίγεται αλλά έχει παρατηρηθεί ότι ορισμένα στοιχεία μπορούν να "καούν" σε άζωτο, όπως το μαγνήσιο στους $300^\circ C$ και το λίθιο ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, παράγοντας κρυσταλλικά μεταλλικά νιτρίδια. Όταν θερμανθεί υπό πίεση με το υδρογόνο παρουσία καταλύτη, σχηματίζεται αμμωνία.



Το άζωτο αποτελεί συστατικό πολλών βιομορίων όπως των νουκλεϊνικών οξέων, πρωτεϊνών, βιταμινών, πουρίνων, αλκαλοειδών και άλλα. Αν και το άζωτο αφθονεί στην ατμόσφαιρα, δεν μπορεί να αξιοποιηθεί από τους παραγωγούς στη μορφή με την οποία βρίσκεται σ' αυτή (μοριακό άζωτο). Για το λόγο αυτό η εισαγωγή του ατμοσφαιρικού αζώτου στις τροφικές αλυσίδες των οικοσυστημάτων γίνεται με τη διαδικασία της αζωτοδέσμευσης, η οποία μετατρέπει το ατμοσφαιρικό άζωτο σε μορφές αξιοποιήσιμες από τους παραγωγούς.

2.2 Ο Κύκλος του Αζώτου

Η Τρίτη θεμελιώδης λειτουργία επιπρόσθετα με την φωτοσύνθεση και την αναπνοή είναι η αζωτοδέσμευση. Η διεργασία αυτή είναι μέρος των αντιδράσεων του κύκλου του αζώτου. Όπως προαναφέραμε πολλά



συστατικά των ζωντανών οργανισμών περιέχουν N, τα άτομα του οποίου προκύπτουν από τον κύκλο του N, ο οποίος ξεκινά από τα αποθέματα της ατμόσφαιρας. Το άζωτο αφαιρείται από την ατμόσφαιρα με την διεργασία της αζωτοδέσμευσης και επιστρέφει στην ατμόσφαιρα με την απονιτροποίηση. Εκτιμάται ότι 25×10^6 τόνοι αζώτου αφαιρούνται ετησίως από τα εδάφη των Η.Π.Α. με τα συγκομιζόμενα προϊόντα και με έκλυση των εδαφών. Για την αποκατάσταση της γονιμότητας 3×10^6 τόνοι αζώτου προστίθενται ετησίως υπό μορφή λιπασμάτων (κοπριά, ούρα, λιπάσματα). Το πιο σημαντικό τμήμα 10×10^6 τόνοι αζώτου επιστρέφει με τη βιολογική δέσμευση N.

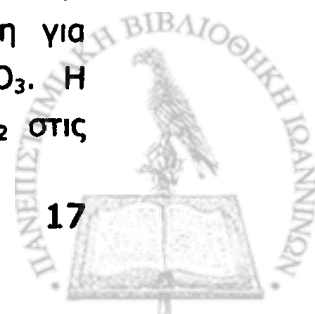
συμβιώνουν (πχ. *Rhizobium*) στις ρίζες ορισμένων φυτών όπως τα ψυχανθή (όσπρια, κουκιά κλπ.). Εκεί, τα βακτήρια μετατρέπουν το ατμοσφαιρικό άζωτο σε νιτρικά ιόντα μέρος των οποίων μεταφέρονται στα φυτά. Ως μέρος αυτής της συμβίωσης τα φυτά μετατρέπουν τα νιτρικά ιόντα σε οξειδία το αζώτου και αμινοξέα, για τη δημιουργία πρωτεϊνών και άλλων βιολογικά χρήσιμων μορίων, και σε αντάλλαγμα εκκρίνουν σάκχαρα τα οποία χρειάζονται τα βακτήρια. Η αζωτοδέσμευση μπορεί να είναι και **μη βιολογική** με την βοήθεια των ηλεκτρικών εκκενώσεων ή της μεθόδου Haber. Η βιολογική δέσμευση N παγκοσμίως δίνεται στον πίνακα 4.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Η βιολογική δέσμευση του αζώτου παγκοσμίως

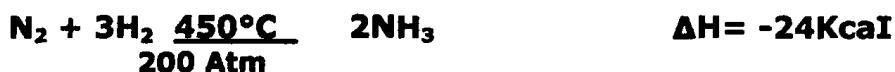
α) Στα ξηρά	
Ψυχανθή	35
Μη ψυχανθή	5
Ορυζώνες	5
Λιβάδια κτλ.	45
ΣΥΝΟΛΟ	90
β) Στο νερό	30
γ) αστραπές	7
δ) Βιομηχανική δέσμευση N ₂	40
ε) Λοιπά	28
ΟΛΙΚΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ N₂	195
Απονιτροποίηση	
α) Στη ξηρά	120
β) στο νερό	40
ΟΛΙΚΗ ΑΠΟΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ	166

2.2.1 Μη βιολογική δέσμευση του N₂

Ο όρος αζωτοδέσμευση ερμηνεύεται ως η μετατροπή του μοριακού N σε μια από τις προηγούμενες ανόργανες μορφές. Η μεγάλη σημασία αυτής της λειτουργίας είναι ο διαχωρισμός των 2 ατόμων του N που συνδέονται με τριπλό δεσμό (N=N). Το N₂ είναι πάρα πολύ σταθερό μόριο. Μια ένδειξη του πόσο δύσκολη είναι αυτή η αντίδραση φαίνεται από τις συνθήκες για τη δέσμευση του N₂ με τη διεργασία Haber. Η διεργασία Haber αφορά την αντίδραση του N₂ και του H₂ σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση για σχηματισμό NH₃. Στη συνέχεια η αμμωνία οξειδώνεται σε HNO₃. Η αντίδραση Haber χρησιμοποιείται σήμερα για τη δέσμευση του N₂ στις



βιομηχανίες των αζωτούχων λιπασμάτων. Το ατμοσφαιρικό N_2 ενώνεται με H_2 σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση με παρουσία Fe ως καταλύτη.



Ένας δεύτερος τρόπος με τον οποίο το N_2 μπορεί να δεσμευτεί είναι μέσω ηλεκτρικών εκκενώσεων που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια καταιγίδων. Κατά τη διάρκεια των ηλεκτρικών εκκενώσεων σχηματίζονται οξείδια αζώτου που στη συνέχεια ενυδατώνονται με υδρατμούς και πέφτουν στο έδαφος ως νιτρώδη και νιτρικά ιόντα.



Αν και αυτές οι διεργασίες είναι σημαντικές στην οικονομία N το μέγιστο ποσό N_2 δεσμεύεται από ζωντανούς οργανισμούς.

2.2.2 Βιολογική δέσμευση του αζώτου

Σε αντίθεση με τη χημική δέσμευση του αζώτου η βιολογική δέσμευση λαμβάνει χώρα σε $25^\circ C$ και 1Atm πίεση, σύμφωνα με την εξίσωση:



Η βιολογική δέσμευση του N_2 πραγματοποιείται είτε με μη συμβιωτικούς μικροοργανισμούς που ζουν ελεύθερα ή με ορισμένα βακτήρια, που συμβιών με τα ανώτερα φυτά. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει αερόβιους μικροοργανισμούς του εδάφους (π.χ. *Azotobacter*), αναερόβιους μικροοργανισμούς (π.χ. *Clostridium* sp), φωτοσυνθετικά βακτήρια (π.χ. *Rhodospirillum rubrum*) και φύκη (π.χ. *Mycophyceae*).

2.2.2.1 Μη συμβιωτική αζωτοδέσμευση

Παράλληλα με τη συμβιωτική αζωτοδέσμευση ένας μεγάλος αριθμός οργανισμών ελευθέρως ζώντων δεσμεύει N_2 . Έτσι πολλά κυανοβακτήρια δεσμεύουν ατμοσφαιρικό N, ζώντας ελεύθερα στην επιφάνεια υδάτων. Σε

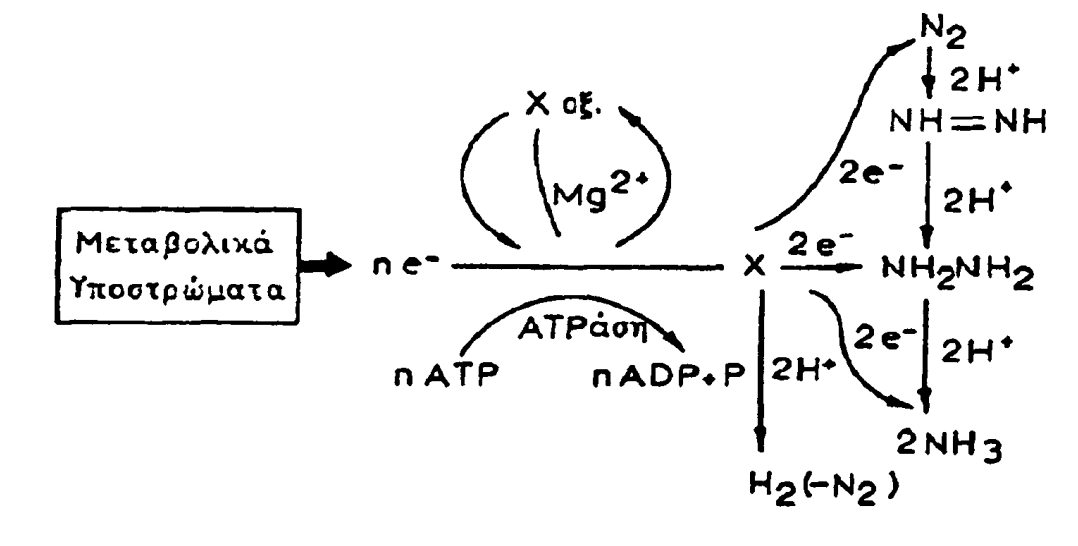
πολλές περιπτώσεις τα κυανοπράσινα φύκη είναι πρόβλημα γιατί το οργανικό N που απελευθερώνεται από τα νεκρά φύκη προάγει την αύξηση υδροχαρών φυτών (**ευτροφισμός**). Από το άλλο μέρος τα ίδια φύκη μπορεί να συγκομιστούν ως λίπασμα ή ζωοτροφή. Επίσης πολλά ελευθέρως ζώντα βακτήρια έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν N. Εδώ υπάγονται είδη του γένους *Clostridium* που είναι αναερόβια. Επίσης είδη του γένους *Klebsiella* αναπτύσσονται με ή χωρίς O₂ και απαντώνται ως ελευθέρως ζώντα ή ως συμβιωτικά. Τελικά υπάρχει το γένος *Azotobacter* που είναι αερόβια βακτήρια. Η συμβολή στην αζωτοδέσμευση των ελευθέρως διαβιούντων βακτηρίων σε παγκόσμια κλίμακα είναι μέτρια.

2.2.2.2 Συμβιωτική αζωτοδέσμευση

Τα ψυχανθή μπορούν να αναζωογονήσουν το έδαφος λόγω της αζωτοδέσμευσης, με τη βοήθεια του γένους *Rhizobium* που σχηματίζει φυμάτια στις ρίζες. Σήμερα χρησιμοποιούνται εμπορικά σκευάσματα με μόλυσμα από *Rhizobium* για αύξηση της παραγωγικότητας. Τα ψυχανθή συνήθως καλλιεργούνται σε αμειψισπορά με μη ψυχανθή. Με τον τρόπο αυτό αζωτούχες ενώσεις από το προηγούμενο έτος βοηθούν στη λίπανση της καλλιέργειας του επόμενου έτους. Το *Rhizobium* εισέρχεται στη ρίζα των ψυχανθών μέσω των ριζικών τριχιδίων. Το κυτταρικό τοίχωμα των ριζικών τριχιδίων σχηματίζει μια κλωστή μόλυνσης που περιέχει πολλά κύτταρα *Rhizobium*. Αυτές οι κλωστές μόλυνσης αναπτύσσονται και εισέρχονται στα κύτταρα του φλοιώδους παρεγχύματος της ρίζας. Η κορυφή της κλωστής του μολύσματος θραύεται και απελευθερώνονται τα βακτήρια στο φλοιώδες παρέγχυμα, όπου σχηματίζουν μια βολβοειδή προεξοχή αποκαλούμενη φυμάτιο. Το φυμάτιο αποτελείται από μεγάλα φυτικά κύτταρα συμπιεσμένα με βακτήρια. Η αμμωνία που παράγεται από τα βακτήρια ενώνεται με ενώσεις άνθρακα από τη φωτοσύνθεση και δίνει αμινοξέα που στη συνέχεια δίνουν πρωτεΐνη. Η εισαγωγή του *Rhizobium* μοιάζει με τη διεργασία μόλυνσης από ασθένειες. Το φυτό όμως διαθέτει τρόπους που του επιτρέπουν να αναγνωρίζει το συμβιωτικό βακτήριο από τα παθογόνα βακτήρια. Κάθε ψυχανθές συνεργάζεται με καθορισμένο είδος *Rhizobium*. Η εξειδίκευση αυτή βασίζεται σε ορισμένη πρωτεΐνη του ψυχανθούς που είναι συμβιαστική και ενώνεται με το κατάλληλο γένος *Rhizobium*. Τα συμβιωτικά περιλαμβάνουν βακτήρια (*Rhizobia*) που συμβιών με φυτά της οικογένειας των ψυχανθών όπως: τριφύλλι, μηδική και σόγια. Τα ψυχανθή δεν είναι τα μόνα ανώτερα φυτά που δεσμεύουν άζωτο συμβιωτικά. Υπάρχουν τουλάχιστον 190 είδη θάμνων και δένδρων που δεσμεύουν άζωτο και ανήκουν σε άλλες οικογένειες πλην των ψυχανθών.



Η αντίδραση αζωτοδέσμευσης είναι η ίδια είτε επιτυγχάνεται με τη μέθοδο Haber είτε γίνεται από τους ζωντανούς οργανισμούς. Κατ' αρχήν ο τριπλός δεσμός του N_2 πρέπει να σπάσει. Κατόπιν 3 άτομα H πρέπει να ενωθούν με ένα άζωτο. Στη διεργασία Haber το υδρογόνο παρέχεται ως γραμμομόριο (H_2). Στα περισσότερα αζωτοδεσμευτικά βακτήρια το H_2 και τα ηλεκτρόνια προέρχονται από οργανικές ενώσεις όπως γλυκόζη ή πυρροβικό οξύ. Τα άτομα H μεταφέρονται από τα μεταβολικά υποστρώματα στο N μέσω μιας αλυσίδας ενδιάμεσων γραμμομορίων (Εικ. 3). Στην πραγματικότητα μόνο τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται. Το νερό του κυττάρου είναι η πηγή πρωτονίων, που εφοδιάζει με ηλεκτρόνια. Η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ ενώσεων καλείται οξειδοαναγωγή. Ο δότης ηλεκτρονίων οξειδώνεται και ο δέκτης ανάγεται. Έτσι στην αζωτοδέσμευση η γλυκόζη οξειδώνεται και το N_2 ανάγεται. Η ενέργεια για την αζωτοδέσμευση προέρχεται από τη διάσπαση της γλυκόζης που δίνει ATP. Η μετατροπή ενός γραμμομορίου N_2 σε 2 γραμμομόρια αμμωνίας απαιτεί 12-24 ATP. Μέρος από αυτό το ATP χρειάζεται για το σπάσιμο του τριπλού



ΕΙΚΟΝΑ 3: Γενικό διάγραμμα αζωτοδέσμευσης

δεσμού, μέρος για τη αναγωγή N_2 και ένα μέρος για τις ανταγωνιστικές αντιδράσεις.

Το βασικό ένζυμο για την αζωτοδέσμευση είναι η **νιτρογενάση**. Όλοι οι οργανισμοί που δεσμεύουν N περιέχουν νιτρογενάση που δε φαίνεται να διαφέρει στη δομή από το ένα είδος στο άλλο. Δεν υπάρχουν οργανισμοί που δεσμεύουν N_2 χωρίς να έχουν νιτρογενάση. Το ένζυμο αποτελείται από 2 πρωτεΐνες ήτοι το τμήμα I και II (Εικ. 2) Η πρωτεΐνη I έχει μοριακό βάρος 220.000 και αποτελείται από 4 τμήματα. Το τμήμα I περιέχει 23 άτομα Fe και 2 άτομα Mo. Το τμήμα II έχει μοριακό βάρος

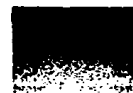
55.000, αποτελείται από δύο τμήματα πρωτεΐνης και περιέχει άτομα Fe. Δεν είναι πιθανώς σύμπτωση ότι ο κατάλληλος καταλύτης στη μέθοδο Haber είναι τα μεταβατικά στοιχεία όπως Fe και Mo. Τα άτομα Mo στη νιτρογενάση είναι μέρος της ενεργού πλευράς του ενζύμου. Από τα μέταλλα που βρέθηκαν σε ένζυμα το Mo έχει μοναδική ικανότητα τόσο σε κατάσταση υψηλής όσο και χαμηλής οξειδωσης να μεταφέρει 2 πρωτόνια και 2 ηλεκτρόνια και αυτός ενδέχεται να είναι ο ρόλος του στη νιτρογενάση. Ένα άλλο ένζυμο που περιέχει Mo είναι η **νιτρική αναγωγή**, ένζυμο απαραίτητο για μετατροπή του NO_3^- σε NO_2^- .

Γενικά συναντάται τόσο σε διάφορες ανόργανες όσο και σε πάρα πολλές οργανικές ενώσεις N που θεωρούνται ως συστατικά του κύκλου του N. Εδώ υπάγονται τα εξής:

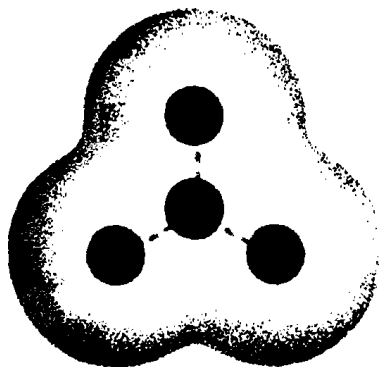
- ❖ N_2 (αέριο άζωτο- 78% του αέρα που αναπνέουμε)
- ❖ NH_3 (αμμωνία)
- ❖ NH_4^+ (αμμωνιακό κατιόν)
- ❖ NO_3^- (νιτρικό ανιόν)
- ❖ NO_2^- (νιτρώδες ανιόν)
- ❖ NH_2OH (Υδροξυλαμίνη)
- ❖ **Οργανικό άζωτο** (πρωτεΐνες, αμινοξέα, αλκαλοειδή κ.α)



ΚΕΦΑΛΑΙΟ



ΝΙΤΡΙΚΑ ΙΟΝΤΑ



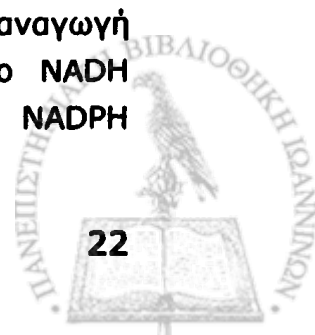
Τα νιτρικά (NO_3^-) είναι η κύρια μορφή αζώτου που συναντάται στο έδαφος. Είναι πολύ διαλυτά στο νερό σε ελαφρά- διαπερατά κυρίως εδάφη, μετά από υψηλή βροχόπτωση. Τα νιτρικά γρήγορα απονιτροποιούνται κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Έτσι σε βαρεία εδάφη σημαντικές ποσότητες αερίου N_2 μπορεί να παράγονται.

3.1 Χρησιμοποίηση των νιτρικών ιόντων (NO_3^-)

Με NO_3^- -N ως την κύρια μορφή N στο έδαφος τα φυτά και οι μικροοργανισμοί ανέπτυξαν μια ικανότητα να χρησιμοποιούν το ανιόν ως πηγή N που απαιτείται για την αύξηση και ανάπτυξη τους. Έτσι τα ανώτερα φυτά και οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν NO_3^- πρέπει πρώτα να το ανάγουν σε NH_4^+ . Το πρώτο στάδιο στην αναγωγή του NO_3^- σε NO_2^- καταλύεται από το ένζυμο **νιτρική αναγωγή** κατά την εξίσωση:



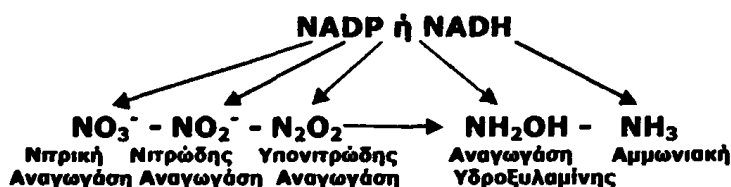
Το ένζυμο Νιτρική αναγωγή (N.R) διαχωρίστηκε και καθαρίστηκε από εκχυλίσματα βακτηρίων, ανωτέρων φυτών κλπ. Δότης e^- για αναγωγή NO_3^- στα ανώτερα φυτά στις περισσότερες περιπτώσεις είναι το NADH (Νικοτιναμιδ-αδενινο-δινουκλεοτίδιο). Σε μερικές περιπτώσεις NADPH (Νικοτιναμιδο-αδενινο-φωσφορικο- δινουκλεοτίδιο) είναι ο δότης e^-



Επίσης η ανηγμένη φλαβίνη μπορεί να αποτελέσει δότη e^- για πολλά φυτά. Το μολυβδαίνιο είναι θεμελιώδες συστατικό του ενζύμου. Η δραστηριότητα του ενζύμου μπορεί να αυξηθεί με χορήγηση NO_3^- ή με φως (induction). Το NADPH παράγεται στους χλωροπλάστες. Τα σάκχαρα από τους χλωροπλάστες μεταφέρονται και μεταβολίζονται με γλυκόλυση στο κυτόπλασμα. Η οξειδωση της 3-φωσφορικής γλυκερυναλδεύδης είναι η τελική πηγή του NADH για την αναγωγή NO_3^- . Οι ρίζες και οι μη χλωροφυλλούχοι ιστοί μπορούν να ανάγουν NO_3^- . Στις περιπτώσεις αυτές το NADH προκύπτει από τη γλυκόλυση και δίνει τα e^- για την αναγωγή NO_3^- .

Τα φυτά μπορούν να διαιρεθούν σε 3 ομάδες, σε σχέση με τη θέση όπου γίνεται η αναγωγή του NO_3^- :

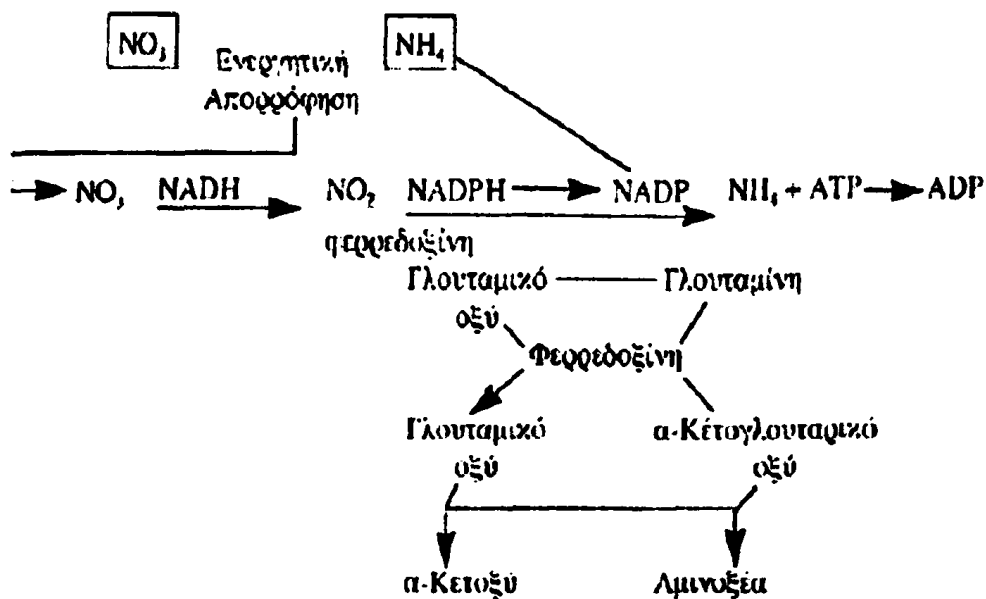
- Το ξύλο πολλών φυτικών ειδών, κυρίως ξυλωδών φυτών, περιέχει όλο το N σε οργανική μορφή. Στα φυτά αυτά η αναγωγή NO_3^- γίνεται στις ρίζες. Ως παράδειγμα αναφέρεται η μηλιά. Σε πολλά άλλα φυτά επίσης η αναγωγή NO_3^- γίνεται στις ρίζες όπως *Vaccinium*, *Rhododendron* κλπ.
- Σε πολλά φυτά οι ανιόντες χυμοί περιέχουν N κατά 95-99% υπό νιτρική μορφή. Στα φυτά αυτά η αναγωγή γίνεται στα φύλλα. Ως παράδειγμα αναφέρεται το φυτό *Xanthium*.
- Άλλα φυτά διατηρούν ενεργό νιτρική αναγωγή τόσο στις ρίζες, όσο και στα φύλλα. Πολλά καλλιεργούμενα φυτά ανήκουν σ' αυτή την κατηγορία. Η διεργασία επαναλαμβάνεται με περαιτέρω αναγωγή και σχηματισμό άλλων ενδιάμεσων προϊόντων, όπως υπονιτρώδη ιόντα, υδροξυλαμίνη και NH_3 . Η αναγωγή NO_2^- σε NH_3 ακολουθεί την εξής πορεία:



Κάθε αντίδραση περιλαμβάνει την προσθήκη 2 ηλεκτρονίων e^- στο άτομο N, που προέρχονται από NADPH ή NADH. Από την έρευνα προέκυψε ότι κάθε ένζυμο απαιτεί (FAD) και μέταλλο, ως ενεργοποιητές.

Το NO_3^- πρέπει να αναχθεί προ της αφομοίωσής του. Το NH_4^+ όμως μόλις απορροφηθεί μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη σύνθεση αμινοξέων και λοιπών οργανικών ενώσεων. Έτσι εξοικονομείται ενέργεια, όταν χορηγείται NH_4^+ αντί NO_3^- στο φυτό, διότι λιγότερη αναγωγή είναι απαραίτητη κατά τη διάρκεια της αφομοίωσης. Η διαδικασία της αφομοίωσης NO_3^- σε αμινοξέα και

πρωτεΐνες είναι όμοια με αυτή του αμμωνίου. Η αναγωγή NO_3^- και NH_4^+ σε αμινοξέα γίνεται σύμφωνα με το εικόνα 4:



ΕΙΚΟΝΑ 4: Η αναγωγή NO_3^- και NH_4^+ σε αμινοξέα

Η συγκέντρωση αμινοξέων στο φυτό μπορεί να αναστείλει τη δράση του ενζύμου νιτρική αναγωγάση. Επίσης έχει βρεθεί ότι φυτά που έχουν προσαρμοστεί σε θρέψη με NH_4^+ περιέχουν μια πρωτεΐνη που αναστέλλει τη δράση της νιτρικής αναγωγάσης. Σε υψηλές συγκεντρώσεις NH_4^+ η πρωτεΐνη αυτή προσδένεται στη νιτρική αναγωγάση και την καθιστά ανενεργό. Η αναστολή της αναγωγής NO_3^- με NH_4^+ μειώνεται όταν η αφομοίωση NH_4^+ περιορίζεται λόγω ανεπάρκειας εφοδιασμού C από τη φωτοσύνθεση. Επίσης μεταβολές στο οξειδοαναγωγικό δυναμικό των φυτικών κυττάρων μπορεί να επηρεάσουν τη δραστηριότητα του ενζύμου νιτρική αναγωγάση. Η αμμωνία δεν είναι μόνο ο αναστολέας του ενζύμου νιτρική αναγωγάση αλλά και ο μεταβολίτης μέσω του οποίου η αντίστροφη εμφάνιση της οξειδωμένης ενεργού μορφής της νιτρικής αναγωγάσης μετατρέπεται in vivo στην ανηγμένη αδρανή μορφή. Το ένζυμο νιτρώδης αναγωγάση πιστεύεται ότι είναι πρωτεΐνη στην οποία μια ομάδα σιδηροπορφυρίνης καταλύει τη μεταφορά $2e^-$. Το ένζυμο βρίσκεται στους χλωροπλάστες. Η ανηγμένη φερρεδοξίνη είναι ο δότης e^- . Η αναγωγική δύναμη που είναι απαραίτητη για αναγωγή της φερρεδοξίνης μπορεί να προέλθει από τη μη κυκλική φωτοφωσφορίλωση. Φυτικά τμήματα που δε φέρουν φερρεδοξίνη, όπως φύλλα με χλωροπλάστες χωρίς grana, δεν έχουν ενεργό ένζυμο νιτρώδους αναγωγάσης. Το ένζυμο αυτό εκτός από τα φύλλα βρίσκεται στις ρίζες, στα πρωτοπλαστίδια. Δεδομένου ότι δε χρειάζεται το πρώτο στάδιο αναγωγής κατά τη διάρκεια της αφομοίωσης NH_4^+ , τα NADH και NADPH δεν καταναλίσκονται. Μελέτη της αφομοίωσης NO_3^- και NH_4^+ έδειξε

ότι τα πρωταρχικά προϊόντα της αφομοίωσης είναι το γλουταμικό οξύ και η γλουταμίνη. Μια ποσότητα NH_4^+ μπορεί να παράγει ασπαρτικό οξύ και αλανίνη. Η γλουταμίνη παρεμποδίζει την τοξικότητα NH_4^+ και επίσης αποτελεί μορφή αποθησαυρισμού του N. Η αφυδρογονάση του γλουταμικού είναι το ένζυμο που είναι υπεύθυνο για την ενσωμάτωση του N στην α-αμινοομάδα των αμινοξέων. Η τιμή K_m της αμμωνίας για το ένζυμο αφυδρογονάση του γλουταμικού είναι πολύ υψηλή, στο εύρος όπου παρατηρείται τοξικότητα αμμωνίου. Στους χλωροπλάστες η GS έχει πολύ μικρότερη τιμή K_m (Το K_m είναι η σταθερά Michaelis-Menten και υποδηλώνει τη συγγένεια της πρωτεΐνης με το υπόστρωμα, στην προκειμένη περίπτωση με τα νιτρικά ιόντα) για αμμωνία και μεγαλύτερη δραστηριότητα. Σύμφωνα με πρόσφατες απόψεις το NH_4^+ αφομοιώνεται στα ανώτερα φυτά μέσω της συνδυασμένης λειτουργίας της συνθετάσης της γλουταμίνης και της αφυδρογονάσης του γλουταμικού οξέος, όπου το γλουταμικό ενεργεί ως ο πρώτος δέκτης του ανηγμένου N. Το ένζυμο συνθετάση της γλουταμίνης αναστέλλεται από το τελικό προϊόν (γλουταμίνη).

Η χρησιμοποίηση του N, όπου αερόβιοι μικροοργανισμοί και ανώτερα φυτά ανάγουν το NO_3^- σε NH_3 με σκοπό να ενσωματώσουν το N σε πρωτεΐνη των κυττάρων τους φέρεται με το όνομα **αφομοίωση νιτρικών** (NO_3^- assimilation). Είναι δύσκολο να κατανοηθεί γιατί στη φύση η NH_3 οξειδώνεται εύκολα σε NO_3^- το οποίο με τη σειρά του πρέπει ξανά να αναχθεί σε NH_3 , προτού να ενσωματωθεί σε αμινοξέα. Ένα πλεονέκτημα είναι κατά πάσα πιθανότητα ότι το NO_3^- αντιπροσωπεύει μια πιο σταθερή μορφή αποθησαυρισμένου N απ' ότι είναι η πτητική NH_3 , αν και η παρουσία της τελευταίας ως NH_4^+ είναι πιο πιθανή σε ουδέτερα και όξινα εδάφη. Ένα δεύτερο πλεονέκτημα είναι ότι το γραμμομόριο της αμμωνίας είναι μάλλον τοξικό και κατά συνέπεια δεν μπορεί να αποθηκευτεί στους ιστούς, ενώ τα νιτρικά είναι σχετικά λιγότερο τοξικά και μπορούν να συγκεντρωθούν σε μεγάλα ποσά στον κυτταρικό χυμό.

Μερικοί μικροοργανισμοί όπως *E. coli* και *B. subtilis* ανάγουν NO_3^- σε NH_3^- γιο άλλο σκοπό. Οι μικροοργανισμοί αυτοί χρησιμοποιούν το NO_3^- ως τον τελικό δέκτη ηλεκτρονίων αντί του O_2 . Τα ενδιάμεσα προϊόντα είναι NO_2 , N_2O και NH_2OH . **Η διεργασία αυτή καλείται αναπνοή νιτρικών (NO respiration)**. Πολλά βακτήρια (*Pseudomonas denitrificans*, *denitrobacillus*) στα οποία παρατηρείται αναπνοή NO_3^- παράγουν N_2 αντί για NH_3 . Το N_2 επιστρέφει στην ατμόσφαιρα και αυτή τι μετατροπή καλείται απονιτροποίηση. Ελάχιστα είναι γνωστά για τα ένζυμα που παίρνουν μέρος.

3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την συγκέντρωση νιτρικών (NO_3^-).

Οι κλιματικοί παράγοντες επηρεάζουν την συγκέντρωση NO_3^- τόσο σε μακροπρόθεσμη βάση, όσο και βραχυπρόθεσμα. Ελάχιστη συγκέντρωση παρατηρείται στις 4 το απόγευμα. Μέγιστο επιτυγχάνεται στις 4 ως 8 τα πρωί. Η συγκέντρωση NO_3^- σε ιστούς βρίσκεται πάντα σε δυναμική ισορροπία, διότι αντιπροσωπεύει την διαφορά μεταξύ απορρόφησης και αναγωγής μέσα στα φυτά. Επίσης μπορεί να λάβει χώρα μεταφορά από και προς ένα φυτικό τμήμα, μετά την απορρόφηση NO_3^- . Έτσι η συγκέντρωση NO_3^- μπορεί να μεταβληθεί με τροποποίηση μιας τουλάχιστον από τις πιο πάνω διεργασίες.

Ειδικές συνθήκες

- ✦ **Φως.** Μείωση της έντασης φωτός ακολουθείται από αυξημένη συγκέντρωση NO_3^- . Το πρώτο στάδιο στην αναγωγή NO_3^- είναι η μετατροπή NO_3^- σε NO_2^- με το ένζυμο νιτρική αναγωγάση (NR), που είναι μια μεταλλοφλαβο-πρωτεΐνη. Το στάδιο αυτό είναι αυτό που καθορίζει την ταχύτητα αναγωγής. Το ένζυμο NR χάνει την αναγωγική ικανότητα πολύ γρήγορα στο σκοτάδι. Για την ίδια ένταση φωτός η βράχυνση της φωτοπεριόδου αυξάνει τη συγκέντρωση NO_3^- . Όσο αφορά την ποιότητα φωτός η δραστηριότητα του ενζύμου NR είναι μεγαλύτερη με κυανούν φως (380-470 nm) και άρα η συγκέντρωση NO_3^- είναι μικρότερη σε κυανούν, σε σχέση με το ερυθρό φως (680-740 nm).
- ✦ **Θερμοκρασία.** Η θερμοκρασία επηρεάζει την απορρόφηση, μεταφορά και αναγωγή NO_3^- . Πτώση της θερμοκρασίας οδηγεί σε συγκέντρωση NO_3^- . Η πτώση της θερμοκρασίας την νύχτα δεν έχει τόσο μεγάλη επίδραση στην απορρόφηση NO_3^- όσο στην αναγωγή, γεγονός που οδηγεί σε συγκέντρωση NO_3^- . Η επίδραση της θερμοκρασίας ποικίλλει ανάλογα με το φυτικό είδος. Επίσης $\Theta > 30^\circ\text{C}$ μπορεί να μειώσει την δραστηριότητα της NR σε πολλά φυτά. Μεταξύ έντασης φωτός και θερμοκρασίας παρατηρείται αλληλεπίδραση, όσο αφορά την συγκέντρωση NO_3^- . Σε πολλές περιπτώσεις η θερμοκρασία ασκεί μέγιστη επίδραση με υψηλό N και χαμηλή ένταση φωτός. Το φως ασκεί την μέγιστη δράση σε υψηλή θερμοκρασία και υψηλό N.

Συγκέντρωση CO_2 : Μείωση της συγκέντρωσης CO_2 συντελεί σε αύξηση της συγκέντρωσης NO_3^- . Αντίθετα εμπλουτισμός της ατμόσφαιρας σε CO_2 μειώνει τη συγκέντρωση NO_3^- .

Γενετικοί παράγοντες: Οι ποικιλίες σπανακιού με λεία φύλλα περιέχουν πολύ λιγότερα NO_3^- σε σύγκριση με τις ποικιλίες που έχουν σγουρά φύλλα. Στα μαρούλια οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στα κεφαλόμορφα. Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις NO_3^- μπορεί να σχετίζονται με διαφορές στην

απορρόφηση, αφομοίωση ή μεταφορά των NO_3^- . Στις ποικιλίες με λεία φύλλα η δραστηριότητα του ενζύμου NR είναι πολύ μεγαλύτερη, σε σύγκριση με τις σγουρές ποικιλίες. Πολλές φορές παρατηρείται συγκέντρωση NO_3^- στους μίσχους, διότι η δραστηριότητα του ενζύμου NR είναι μικρή. Η επιλογή γενοτύπων με υψηλή δραστηριότητα NR τόσο στο υπέργειο τμήμα όσο και στις ρίζες, εξασφαλίζει την αναγωγή NO_3^- . Η δραστηριότητα του ενζύμου NR είναι ένα χαρακτηριστικό που κληρονομείται.

pH: Το άριστο εύρος του pH για την δραστηριότητα των βακτηρίων απονιτροποίησης θεωρείται ότι είναι αυτό που ισχύει για τους ετερότροφους μικροοργανισμούς γενικότερα, δηλαδή μεταξύ των τιμών pH 6 έως 8. Σε ισχυρά όξινα εδάφη (pH 3-4,5) κατά τις υπάρχουσες ενδείξεις η απονιτροποίηση αναστέλλεται, ή χωρεί με βραδύτατο ρυθμό. Η εξουδετέρωση της οξύτητας του εδάφους μπορεί να οδηγήσει σε αλματώδη αύξηση της βιολογικής απονιτροποίησης, ένα υπάρχει επάρκεια διασπάσιμου οργανικού άνθρακα.

Εφοδιασμός NO_3^- : Παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση NO_3^- στα φυτά όταν η συγκέντρωση NO_3^- στο θρεπτικό υπόστρωμα είναι υψηλή ή όταν παρεμποδίζεται ο μεταβολισμός του μέσα στα φυτά.

Η συγκέντρωση NO_3^- στα λαχανικά προκύπτει κυρίως από τα NO_3^- που προστίθενται ή σχηματίζονται στο θρεπτικό υπόστρωμα. Το ποσό N και το είδος λιπάσματος που χορηγείται, καθώς και ο χρόνος και η μέθοδος εφαρμογής του καθορίζουν την δράση των λιπασμάτων στην συγκέντρωση NO_3^- στα λαχανικά. Η συνήθης αρχή είναι ότι με αύξηση του επιπέδου της αζωτούχου λίπανσης αυξάνεται η συγκέντρωση NO_3^- στα λαχανικά. Λόγω της ανοργανοποίησης και νιτροποίησης το NO_3^- είναι η κύρια πηγή N, ανεξάρτητα από την πηγή N που χορηγείται. Υλικά που ανοργανοποιούνται γρήγορα συντελούν σε ταχεία συγκέντρωση NO_3^- . Από τα λιπάσματα ουρία, NH_4NO_3 και KNO_3 , σε καλλιέργεια σπανακιού, τη μικρότερη αύξηση NO_3^- στα φύλλα έδωσε η ουρία και την μέγιστη το KNO_3 . Το ιόν NH_4^+ μειώνει την απορρόφηση NO_3^- σε σχέση με την δράση των ιόντων Ca, K, Na και Mg. Επίσης το ιόν NH_4^+ αναστέλλει την δράση του ενζύμου NR ενώ το ιόν NO_3^- προάγει την δραστηριότητα του ενζύμου.

Αλλά στοιχεία που επιδρούν στην συγκέντρωση NO_3^- είναι το S. Η έλλειψη S οδηγεί στην συγκέντρωση NO_3^- στα λαχανικά. Έλλειψη S μειώνει την δραστηριότητα του ενζύμου NR και οδηγεί σε συγκέντρωση NO_3^- . Η παρουσία K αυξάνει την απορρόφηση NO_3^- .

Ο παρακάτω πίνακας δίνει και την συγκέντρωση των NO_3^- (ppm) σε μερικό νωπό λαχανικά:

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Συγκέντρωση NO_3^- σε νωπά λαχανικά

Μέρος φυτού	Λαχανικό	Συγκέντρωση (ppm)
Φύλλο	Λάχανο	207
	Μαρούλι	63
	Σπανάκι	468
Μίσχος	Σέλινο	226
	Τεύτλο	548
	Καρότο	76
	Ραδίκι	456
Καρπός	Μπιζέλι	26
	τομάτα	20
Βλαστός	Σπαράγγι	25
Βολβός	Κρεμμύδι	14
Κόνδυλος	Πατάτα	42
Ανθοταξία	Μπροκολα	214
	Κουνουπίδι	238

3.3 Κατανομή νιτρικών (NO_3^-) στα φυτά

Τα νιτρικά τείνουν να κατανέμονται ανομοιόμορφα στα φυτά, με τάση συγκέντρωσης σε ορισμένα όργανα. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι η συγκέντρωση NO_3^- είναι μικρότερη σε ανθικά τμήματα και αυξάνει στον καρπό ή τον σπόρο, τα φύλλα, τις ρίζες και τους μίσχους ή βλαστούς. Μέσα στο ίδιο φυτό η συγκέντρωση NO_3^- είναι υψηλότερη σε γηραιότερους ιστούς. Στην τομάτα υψηλότερη συγκέντρωση NO_3^- βρέθηκε στο μίσχο των φύλλων. Μερικά φυτά συγκεντρώνουν πολλά νιτρικά. Παρατηρείται όμως σημαντική διακύμανση στην συγκέντρωση NO_3^- στα ίδια όργανα αλλά σε διαφορετικά φυτά (π.χ οι ρίζες τεύτλων περιέχουν πολλά NO_3^- ενώ τα καρότα γενικά έχουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις). Τα τεύτλα, το σπανάκι και το ραδίκι απορροφούν και συγκεντρώνουν NO_3^- . Επίσης άλλα φυτά που συγκεντρώνουν NO_3^- είναι τα μπρόκολα, σέλινο, μαρούλι κτλ.

Αναφορικά με την χρήση οργανικών ή ανόργανων λιπασμάτων είναι πολύ δύσκολο να εξαχθεί συμπέρασμα για το ποία πηγή προκαλεί μικρότερη συγκέντρωση NO_3^- .

Η συγκέντρωση NO_3^- σε επεξεργασμένα λαχανικά είναι πολύ μικρότερη από ότι σε νωπά λαχανικά. Γενικά η συγκέντρωση NO_3^- σε κονσέρβα σπανάκι είναι το 60% του νωπού σπανακιού, λόγω της έκπλυσης και του βρασμού.

Τα διάφορα φυτικά είδη, ανάλογα με τη γενετική τους προέλευση, που αποτελεί βασικό παράγοντα ελέγχου της περιεκτικότητάς τους σε νιτρικά, κατατάσσονται σε διάφορες κατηγορίες, με βασικό κριτήριο τη συσσωρευτική τους ικανότητα σε νιτρικά. Τα λαχανοκομικά φυτά διαφέρουν ως προς το βαθμό συσσώρευσης νιτρικών που συνήθως μπορεί να φθάσουν. Υπάρχουν φυτά που συσσωρεύουν αρκετά μεγάλες ποσότητες όπως σπανάκι, μαρούλι, παντζάρι και άλλα λιγότερο επικίνδυνα όπως τομάτες, αρακάς, πατάτες. Ο πίνακας ταξινομεί τα λαχανικά σε 5 ομάδες σύμφωνα με την ανώτερη περιεκτικότητα τους σε NO_3^- , που συνήθως έχουν:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4: Λαχανικά που συνήθως περιέχουν (NO_3^-)

$\text{NO}_3^- < 200$ (mgr/Kgr)	$\text{NO}_3^- < 500$ (mgr/Kgr)	$\text{NO}_3^- < 1.000$ (mgr/Kgr)	$\text{NO}_3^- < 2.500$ (mgr/Kgr)	$\text{NO}_3^- > 2.500$ (mgr/Kgr)
Πατάτα Αρακάς Λάχανο Βρυξ Ντομάτα Φασόλι ξερό Σπαράγγι Πιπεριά κοκκ Γλυκοπατάτα Μανιτάρι	Μελιτζάνα Μπρόκολο Πεπόνι Αγγούρι Κουνουπίδι Κρεμμύδι άσπρ Όσπρια	Λάχανο άσπρ Λάχανο κόκκ Λάχανο κατσ Καρότο Φασολάκια Κάρδαμο Κολοκυθάκι	Ραδίκι κατσ. Μαϊντανός Πράσο Γογγύλι	Μαρούλι Σέλινο Ραπανάκι Σπανάκι Παντζάρι Άνηθος Αντράκλα

Πηγή: Σιμώνης 1991

3.4 Έκπλυση νιτρικών (NO_3^-).

Η έκπλυση αφορά στην απομάκρυνση με το εδαφικό ύδωρ του NO_3^- και δευτερευόντως του NH_4^+ , είτε κατά βάθος (leaching), είτε και πλευρικώς (subsurface runoff). Όμως, συγκριτικά η έκπλυση του NH_4^+ είναι πολύ μικρότερη και μπορεί να αποβεί υπολογίσιμη μόνο σε εδάφη αμμώδη περιορισμένης ΙΑΚ. Από το άλλο μέρος, η έκπλυση του NO_3^- συχνά αποβαίνει η

σοβαρότερη διαδικασία απομάκρυνσης του N από το έδαφος, δεύτερη κατά σειρά σε ποσοτική σημασία μετά από την πρόσληψη του N από τα φυτά (Atkinson, 1980). Αναφέρονται ενδεικτικά μεγέθη των απωλειών έκπλυσης του NO_3^- , οι οποίες έχουν προσδιορισθεί πειραματικά υπό διάφορες συνθήκες σε τυπικά γεωργικά εδάφη.

Προκειμένου να λάβει χώρα έκπλυση μεγάλης έκτασης του NO_3^- πρέπει να ικανοποιούνται δυο βασικές προϋποθέσεις:

- Υψηλή συγκέντρωση του NO_3^- στο έδαφος
- έντονη (καθοδική ή πλευρική) κίνηση εδαφικού ύδατος

Αμφότερες οι προϋποθέσεις αυτές απαντώνται συχνά στη σύγχρονη γεωργική πράξη, όπου η έκπλυση του νιτρικού N αποβαίνει συνήθως κύριο αίτιο της μειωμένης αποτελεσματικότητας (δηλ. του μικρού βαθμού αξιοποίησης) της αζωτούχου λίπανσης και βασικός συντελεστής των ρυπογόνων επιπτώσεων της γεωργικής παραγωγής στο οικολογικό περιβάλλον.

Στα φυσικά οικοσυστήματα (π.χ. φυσικοί λειμώνες, δάση) το NO_3^- δεν συσσωρεύεται στο έδαφος, διότι υπάρχει ισορροπία εισροών-εκροών N και το NO_3^- αφομοιώνεται με τον ίδιο ρυθμό που σχηματίζεται. Από το άλλο μέρος, στη γεωργική εκμετάλλευση η ισορροπία αυτή διαταράσσεται. Πιο συγκεκριμένα, η καλλιεργητική αναμόχλευση του εδάφους (αρόσεις κλπ) επιταχύνει την ορυκτοποίηση του οργανικού N. Συγχρόνως δε, όταν η λίπανση είναι πλεονασματική προκαλείται επισώρευση «υπολειμματικού N». Αυτό συμβαίνει διότι οι καλλιέργειες πέραν ενός ορίου δεν μπορούν να ανταποκριθούν στο ρυθμό απελευθέρωσης NO_3^- με εξίσου ταχεία πρόσληψή του. Το πλεονάζον NO_3^- ως γνωστό δεν συγκρατείται στη στερεά φάση και τελικά απομακρύνεται με έκπλυση.

Σημαντικοί παράγοντες έκπλυσης είναι οι κλιματικές συνθήκες, η φύση του εδάφους και η καλλιεργητική του κατάσταση (tillage), ο τύπος και η ένταση της γεωργικής εκμετάλλευσης και τέλος η λιπασματική διαχείριση.

3.5 Συγκέντρωση νιτρικών (NO_3^-) στα λαχανικά

Το Επιστημονικό Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, για να καθορίσει τα όρια των μέγιστων αποδεκτών ποσοστών νιτρικών (οδηγία 194/31-12-1997) έθεσε αυτό το πρόβλημα διαφοροποιώντας τις αποδεκτές συγκεντρώσεις σύμφωνα με την περίοδο καλλιέργειας. Αλλά αυτό φαίνεται ότι αντιβαίνει προς την τόσο επικίνδυνη τοξικότητα των νιτρικών, που δεν θα έπρεπε να αλλάζει σύμφωνα με την περίοδο του έτους.

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (OMS ή WHO) όρισε την ημερήσια ανεκτή δόση για έναν ενήλικα τα 5 mgg νιτρικών ανά κιλό σωματικού βάρους και αυτή των νιτρώδων στα 0,2 mgg ανά κιλό σωματικού βάρους εκφρασμένα αντίστοιχα σε (KNO₃) νιτρικό κάλιο και νιτρώδες Νάτριο (NaNO₂). Διαπιστώθηκε δε ότι με τα φρούτα και τα λαχανικά στον ανθρώπινο οργανισμό εισάγεται περίπου το 8,2 % σε νιτρικά και μόνο το 0,7 % από το πόσιμο νερό. Έρευνες και δοκιμές απέδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των νιτρικών στα λαχανικά μας βρίσκονται μέσα στα θεμιτά πλαίσια που έχει προσδιορίσει η Ε.Ε. και απέχουν κατά πολύ από εκείνα της βόρειας Ευρώπης. Αυτό δε σημαίνει ότι δεν πρέπει να λαμβάνονται όλα εκείνα τα προληπτικά μέτρα για να διατηρηθούν μέσα στα ενδεικνυόμενα όρια.

Ο κίνδυνος των νιτρικών στα λαχανικά περιορίζεται όταν τηρούνται οι κανόνες που παρέχουν τη δυνατότητα διατήρησης της φρεσκάδας αυτών των προϊόντων, όταν καταναλώνονται νωπά ή όταν μεταποιούνται. Ήδη το Συμβούλιο του αμερικάνικου κογκρέσου είχε εκφράσει τις ανησυχίες του από τα πρώτα χρόνια της δεκαετίας του '60 και είχε επισημάνει τους σοβαρούς κινδύνους που εγκυμονεί η λήψη των νιτρικών από τους καταναλωτές, που πέρα από τα λαχανικά, υπάρχουν στο νερό, στα συντηρητικά και προσθετικά των ψαριών, κρεάτων κλπ.

Ο κίνδυνος των νιτρικών που συνδέεται με τις τροφές φυτικής προέλευσης παραμένει υψηλός στις κοινωνίες με χαμηλή μεταποιητική τεχνολογία, λόγω του πρόχειρου και κακού τρόπου μεταποίησης και διατήρησης των προϊόντων, αλλά και λόγω της εύκολης βακτηριακής μόλυνσης, που διευκολύνει τη συσσώρευση των άκρως επικίνδυνων νιτρικών. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται μεγάλες ζημιές στη δημόσια υγεία, όπου χρησιμοποιήθηκαν γεωργικά προϊόντα που είχαν λιπανθεί, μεταποιηθεί και διατηρηθεί σε πρωτόγονες συνθήκες.

Για τα διάφορα είδη λαχανικών έχουν καθοριστεί σε ορισμένες χώρες, τιμές αναφοράς σε νιτρικά (χωρίς δίωξη σε περίπτωση υπέρβασης) ή τιμές περιορισμού (με δίωξη σε περιπτώσεις υπέρβασης) σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Όρια νιτρικών στα διάφορα λαχανικά σε ορισμένες χώρες
σε mg NO₃⁻ /kg νωπής ύλης)

	Ρωσία		Γερμανία		Ολλανδία	Αυστρία	Ελβετία	
προϊόν	Λιγρός (όριο)	Θερμοκ ήπιο (όριο)	Τιμή αναφο ράς	όριο	όριο	όριο	Τιμή αναφο ράς	όριο
Μαρούλι	2000	3000	3000		3000 (1) 4500 (1)	3000 (1) 4000 (2)	3500	4000
Μαρούλι (καρδιά)					3000 (1) 4500 (1)	3000 (1) 4000 (2)		
Καλαμπόκι (σαλάτα)			2500				3500	
Σπανάκι	2000	3000	2000		3500 (1) 4500 (2)	2000 (3) 3000 (4)		
Παντζάρι	1400		3000		3500 (5) 4000 (6)	3500 (1) 4500 (2)	3000	
Ραδίκι						3500 (1) 4500 (2)		
Αντίδι			3000		3000 (3)	2500 (1)		
Λάχανο	900 500					1500	875	
Καρότο	400 250					1500		
Παιδικές τροφές				250		250	250	

(1) καλοκαίρι, (2) χειμώνας, (3) συγκομιδή έως Ιούνιο, (4) συγκομιδή από Ιούλιο,

(2) (5) συγκομιδή Ιούλιο έως Μάρτιο, (6) Απρίλιο έως Ιούνιο

3.5.1 Συγκέντρωση νιτρικών (NO₃⁻) στα μαρούλια

Μαρούλια (μέγιστα αποδεκτά ποσοστά νιτρικών για νωπά προστατευόμενα σε θερμοκήπια, αλλά και σε μαρούλια που καλλιεργούνται στην ύπαιθρο)

- * από την 1η Οκτωβρίου μέχρι 31 Μαρτίου: 4.500 mg NO₃⁻/Kgr νωπού βάρους για φυτά υπό κάλυψη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΝΙΤΡΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

- * από την 1η Οκτωβρίου μέχρι 31 Μαρτίου: 4.000 mgr NO₃⁻/Kgr νωπού βάρους για υπαίθρια καλλιέργεια
- * από την 1η Απριλίου μέχρι 30 Σεπτεμβρίου : 3.500 mgr NO₃⁻/Kgr νωπού βάρους για φυτά υπό κάλυψη
- * από την 1η Απριλίου μέχρι 30 Σεπτεμβρίου : 3.000 mgr NO₃⁻/Kgr νωπού βάρους για υπαίθρια καλλιέργεια
- * Για μαρούλια τύπου Iceberg:
- * 2.500 mgr NO₃⁻/Kgr νωπού βάρους για φυτά υπό κάλυψη
- * 2.000 mgr NO₃⁻/Kgr νωπού βάρους για υπαίθρια καλλιέργεια

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΝΙΤΡΙΚΩΝ (NO_3^-) ΣΤΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ

4.1 Γενικά

Η εισδοχή νιτρικών στον ανθρώπινο οργανισμό διά του ποσίμου ύδατος και των τροφίμων, κυρίως των νωπών λαχανικών, έχει εγείρει δύο κύρια ζητήματα σχετιζόμενα με ενδεχόμενες κλινικές-παθολογικές επιδράσεις. Το πρώτο ζήτημα αναφέρεται στον **κίνδυνο της μεθαιμογλουβιναιμίας**, ή αλλιώς του «συνδρόμου κυάνωσης των βρεφών» (blue baby syndrome) και το δεύτερο στον αυξημένο **κίνδυνο προσβολής από καρκίνο του γαστρο-εντερικού συστήματος** σε ενήλικα άτομα. Κατά την τελευταία 20ετία είδαν το φως της δημοσιότητας πάμπολλες εργασίες πάνω στα δύο αυτά θέματα. Ιδιαίτερα ενημερωμένες και αυθεντικές πηγές θεωρούνται η *Μελέτη της ECETOC (1987) «Νιτρικά και πόσιμο ύδωρ»* και πιο πρόσφατα η συνθετική εργασία των Annette Petersen and Søren Stoltze (1999), η οποία αξιολογεί τα τελευταία ευρήματα και επανεξετάζει τις υποτιθέμενες τοξικολογικές επιδράσεις των νιτρικών στον ανθρώπινο οργανισμό, ενώ συγχρόνως αναδεικνύει τον ευεργετικό ρόλο τους στην ανθρώπινη υγεία.

4.2 Προβλήματα της συγκέντρωσης νιτρικών (NO_3^-) στα φυτά

Η συγκέντρωση NO_3^- στα φυτά είναι φυσικό φαινόμενο που προκύπτει από την απορρόφηση των νιτρικών ιόντων σε μεγαλύτερη ποσότητα από αυτή που ανάγεται. Η συγκέντρωση NO_3^- εξαρτάται από τον γενότυπο, την περιεκτικότητα του εδάφους σε NO_3^- και τις κλιματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες αναπτύσσονται τα φυτά. Τελευταία το

ενδιαφέρον εστιάζεται στη συγκέντρωση NO_3^- στο πόσιμο νερό, καθώς και στις τροφές για τον άνθρωπο ή τις ζωοτροφές. Η αναγωγή NO_3^- σε NO_2^- και οι δυσμενείς δράσεις αυτής της αναγωγής στον άνθρωπο και τα ζώα είναι υπεύθυνες γι' αυτό το ενδιαφέρον.

Ανάμεσα στις τροφές που καταναλώνονται από τον άνθρωπο, τα νωπά και τα κονσερβοποιημένα λαχανικά είναι οι κύριες πηγές NO_3^- στον άνθρωπο.

4.3 Κίνδυνοι στη υγεία από νιτρικά (NO_3^-) και νιτρώδη (NO_2^-)

Τα NO_3^- και NO_2^- σε υψηλές συγκεντρώσεις ή κάτω από ειδικές συνθήκες μπορούν να προκαλέσουν μεγάλες οικονομικές απώλειες, ακόμη και το θάνατο. Η τοξικότητα NO_3^- είναι σχετικά χαμηλή και ποικίλλει ευρέως. Η μοιραία δόση για ενήλικες είναι 15-70 mg $\text{NO}_3^-/\text{N/kg}$ ζώντος βάρους. Τα νιτρώδη σχηματίζονται από αναγωγή των νιτρικών ή χορηγούνται με τα συντηρημένα τρόφιμα. Η μοιραία δόση NO_2^- είναι περίπου 20 mg $\text{NO}_2^-/\text{N/kg}$ ζώντος βάρους. Προ της κατάποσης η αναγωγή NO_3^- σε NO_2^- μπορεί να λάβει χώρα με τη δράση μικροοργανισμών που βρίσκονται στο νερό, τα φυτά ή τις τροφές κατά την συντήρηση ή λόγω βακτηριακής μόλυνσης των τροφών σε ανοιχτά δοχεία. Επίσης ένζυμα, που απαντώνται στην φύση μπορεί να συμβάλουν σε κάποια συγκέντρωση NO_3^- σε συντηρημένες τροφές. Με υγιές πεπτικό σύστημα το NO_3^- απορροφάται γρήγορα, χωρίς αναγωγή στο ανώτερο τμήμα του πεπτικού σωλήνα. Ανωμαλίες στο πεπτικό σύστημα καθυστερούν την απορρόφηση NO_3^- και αυξάνουν τις πιθανότητες αναγωγής. Η αναγωγή NO_3^- σε NO_2^- είναι ποιο πιθανή στα παιδιά σε σύγκριση με τους ενήλικες, λόγω της μικρότερης οξύτητας των πεπτικών τους υγρών, γεγονός που επιτρέπει την επιβίωση στα αναγωγικά βακτήρια *E. coli* και *Clostridium*.

4.4 Τοξικότητα νιτρικών (NO_3^-) και νιτρώδων (NO_2^-)

Αν το NO_2^- απορροφηθεί στο αίμα, το ιόν Fe^{2+} της αιμογλοβίνης μπορεί να οξειδωθεί στην μορφή Fe^{3+} και να παράγει μεθαιμογλοβίνη, η οποία δεν μεταφέρει O_2 . **Αιμογλουβίνη** είναι η χρωστική των ερυθρών αιμοσφαιρίων, η οποία χρησιμεύει για τη μεταφορά του οξυγόνου μέσα στον οργανισμό. Η εν λόγω «ανάταξη» της αιμογλουβίνης μπορεί να ανασταλεί από μία εσωτερική λοίμωξη που προκαλεί μαζική παραγωγή νιτρικών. Οι κλινικές επιδράσεις της κυάνωσης είναι ισχυρές όταν η στάθμη

της μεθαιμογλοβίνης φθάσει το 30% και θανατηφόρες με τη στάθμη της μεθαιμογλοβίνης στο 70-80%.

Η μεθαιμογλοβίνη απαρτίζει το 1% της αιμογλοβίνης σε υγιή άτομα, 4% στα νεογέννητα παιδιά και 6% ή περισσότερο σε μωρά με αναπνευστικά προβλήματα ή διάρροια. Η μικρή ποσότητα μεθαιμογλοβίνης, που κανονικά παράγεται, μπορεί να μετατραπεί ενζυματικά ξανά σε αιμογλοβίνη. Αν η ταχύτητα μετατροπής είναι μικρότερη από την ταχύτητα συγκέντρωσης μεθαιμογλοβίνης τότε η μεθαιμογλοβίνη, συγκεντρώνεται σε επιζήμιες συγκεντρώσεις. Τα μωρά είναι πολύ πιο ευαίσθητα στη μεθαιμογλοβίνη σε σύγκριση με μεγαλύτερα παιδιά ή ενήλικες. Η αιμογλοβίνη των νεογέννητων μετατρέπεται πολύ πιο εύκολα σε μεθαιμογλοβίνη, σε σύγκριση με την αιμογλοβίνη των μεγαλύτερων παιδιών. Η οξεία τοξικότητα NO_2^- εμφανίζεται ως κυάνωση, ήτοι κυανοπορφυρός αποχρωματισμός του δέρματος και των χειλέων και εμφανίζεται όταν 15% της αιμογλοβίνης οξειδώνεται σε μεθαιμογλοβίνη. Αναλογία 70% ή περισσότερο μεθαιμογλοβίνης μπορεί να είναι μοιραία.

Η συγκέντρωση μεθαιμογλοβίνης μπορεί να προκληθεί και από άλλες ενώσεις όπως CO , phenacetin, χρώματα ανιλίνης, και λούστρα επίπλων. Εκτός από την κυάνωση, η τοξικότητα NO_3^- ή NO_2^- εκδηλώνεται με πιο χρόνια συμπτώματα όπως:

- ✦ Το NO_2^- καταστρέφει την καρωτίνη των τροφών και προκαλεί έλλειψη βιταμίνης Α.
- ✦ Τα NO_2^- προκαλούν ταχυκαρδίες, εμετούς και διάρροια.
- ✦ Τα NO_2^- στα ζώα αυξάνουν την ανάγκη για ιώδιο λόγω των ανωμαλιών που προκαλούνται στο θυρεοειδή αδένα.
- ✦ Υψηλή συγκέντρωση NO_2^- στις τροφές δίνει ανώμαλο ηλεκτροεγκεφαλογράφημα.
- ✦ Πνευματική καθυστέρηση σε ασθενείς με κληρονομική μεθαιμογλοβιναιμία.
- ✦ Ανωμαλία στα έμβρυα από την **νιτροσαμίνη** που σχηματίζεται από αντίδραση νιτρωδών και ορισμένων οργανικών αμινών.

4.4.1 Μεθαιμογλοβιναιμία

Υπάρχουν δύο τύποι μεθαιμογλοβιναιμίας από την οποία μπορούν να προσβληθούν τα νεογνά: **Διατροφική** και **λοιμώδης**.

Τα νιτρικά ενέχονται στη διατροφική μορφή της νόσου, η οποία είναι σήμερα σπανιότατη. Ακριβή στατιστικά στοιχεία δεν διατίθενται, αλλά στη Δ. Ευρώπη τα κρούσματα είναι ελάχιστα. Η τελευταία διαπιστωμένη περίπτωση στο Ην. Βασίλειο συνέβη το 1972. Στη δε διάρκεια των τελευταίων 36 ετών συνολικά μόνο 14 ύποπτα περιστατικά έχουν παρουσιασθεί στη Δ. Ευρώπη τα οποία συσχετίσθηκαν με κατανάλωση φρεατίου ύδατος μολυσμένου με βακτήρια. Αλλά και γενικότερα παντού όπου έχει εμφανισθεί, η διατροφική (εξωγενής) μεθαιμογλουβιναιμία, σχετίζεται με πόσιμο ύδωρ προελεύσεως αβαθών φρεάτων (well-water methaemoglobinemia). Από τα διαθέσιμα στοιχεία προκύπτει ότι συγκέντρωση νιτρικών της τάξεως των 90-100 mg/lit στο πόσιμο ύδωρ δεν είναι ικανή να προκαλέσει μεθαιμογλουβιναιμία (αναφέρεται σχετικώς ότι κατά τη χειμερινή περίοδο 1976/77, περί τα 3 εκατομμύρια άνθρωποι στο Ηνωμ. Βασίλειο κατανάλωσαν νερό με συγκέντρωση νιτρικών μεταξύ 50 και 100 mg/lit, χωρίς να εκδηλωθεί έστω και ένα κρούσμα μεθαιμογλουβιναιμίας (αναφορά Θεριός, I., Owen and S. Jurgens-Gschwind, 1986,) παρά μόνο ενδεχομένως εάν συνυπάρχει βακτηριακή μόλυνση του ύδατος, ή των σκευών διατροφής των βρεφών.

Περαιτέρω έχει προ πολλού αποδειχθεί ότι μεθαιμογλουβιναιμία στα βρέφη δεν προκαλείται από τα νιτρικά ιόντα, αλλά από τα νιτρώδη, που παράγονται κατόπιν αναγωγής των νιτρικών από βακτήρια. Η αναγωγή λαμβάνει χώρα όταν το πόσιμο ύδωρ ή τα σκεύη διατροφής, ή και οι τροφές των νεογνών δεν πληρούν βασικές προϋποθέσεις υγιεινής (αναφορά Θεριός, I., L' Hirondel, 1994). Έτσι εξηγείται η επιδημιολογία της νόσου, για την εκδήλωση της οποίας δεν αρκεί η υψηλή συγκέντρωση νιτρικών στο πόσιμο ύδωρ αλλά απαιτείται και η ταυτόχρονη βακτηριακή επιμόλυνση.

Πάντως, συχνότερη μορφή της νόσου είναι η λοιμώδης, η οποία είναι άσχετη με νιτρικά εξωγενούς προελεύσεως. Οφείλεται σε λοίμωξη του γαστροεντερικού συστήματος του νεογνού, όπως γαστροεντερίτιδα κατά την οποία λαμβάνει χώρα μαζική «ενδογενής» παραγωγή νιτρικών.

4.5 Πηγές νιτρικών ή νιτρωδών που προκαλούν μεθαιμογλουβιναιμία

- **Φάρμακα.** Η μεθαιμογλουβιναιμία έχει άμεση σχέση με την χρήση φαρμάκων, όπως νιτρωδών ενώσεων για τις καρδιοπάθειες (amyl nitrate, sodim nitrate) φαρμάκων κατά της διάρροιας (νιτρικό βισμούθιο), διουρητικών, φαρμάκων κατά εγκαυμάτων κλπ

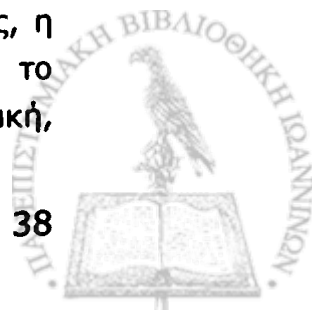
- **Νερό.** Το νερό είναι μια από τις πιο συνήθεις αιτίες της δηλητηρίασης από NO_2^- των παιδιών. Αποστείρωση με βρασμό αυξάνει την συγκέντρωση νιτρικών. Ως όρια ασφαλείας για τα NO_3^- του νερού είναι 10 ppm $\text{NO}_3^- \text{N}$.
- **Τροφές (κρέατα-ψάρια).** Τα NO_3^- ή τα NO_2^- χρησιμοποιούνται για τα σαλάμια. Τέτοια προϊόντα επιτρέπεται να περιέχουν NO_3^- ή NO_2^- ως 200 ppm. Σκοπός των ενώσεων αυτών είναι να δώσουν ερυθρορόδινο χρώμα στα προϊόντα, να προσθέσουν ζώνες και να τα προστατεύουν από βακτηριακή μόλυνση, όπως *Clastridium*.
- **Λαχανικά.** Πολλά λαχανικά περιέχουν υψηλή συγκέντρωση NO_3^- , όπως *Beta vulgaris*, *Raphanus sativum*, *Spinacia aleracea*, *Lactuca sativa*, *Apium gravealens*, *Petraselinnm crispum*, και *Brassica aleracea*.

Η συγκέντρωση NO_3^- στα φυτά ποικίλλει ανάλογα με ένα αριθμό από κλιματικούς και γενετικούς παράγοντες. Αν και τα περιεχόμενα σε NO_3^- είναι υψηλό η συγκέντρωση NO_2^- είναι χαμηλή. Κατά την διάρκεια της συντήρησης των φυτικών προϊόντων τα νιτρικά μπορεί να μετατραπούν σε νιτρώδη με την δράση του ένζυμου νιτρική αναγωγή. Δεν έχουν καθαριστεί όρια ασφαλείας για την συγκέντρωση NO_3^- στα κανσερβοποιημένα ή νωπά λαχανικά. Τα μέγιστα όρια ασφαλείας για $\text{NO}_3^- \text{N}$ είναι 0,1 % της ξηράς ουσίας.

Τα NO_3^- ενεργούν ως οξειδωτικός παράγοντας και προκαλούν αποκασιτέρωση των κουτιών των κονσερβών. Η οξείδωση των δοχείων οφείλεται τόσο στα νιτρικά όσο και σε άλλους παράγοντες όπως οξαλικό οξύ, pH του προϊόντος κτλ.

4.6 Γαστρο-εντερικά νεοπλάσματα

Η χρόνια έκθεση του οργανισμού σε υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών στο διαιτολόγιο έχει επίσης θεωρηθεί ως πιθανό αίτιο του **γαστρο-εντερικού καρκίνου, λόγω ενδεχομένης ενδογενούς συνθέσεως των καρκινογόνων ενώσεων N-νιτροσαμινών**, από την αντίδραση εντός του στομάχου μεταξύ νιτρωδών αλάτων αφ' ενός και δευτερογενών αμινών αφ' ετέρου. Αυτό έχει οδηγήσει σε επιβολή περιορισμών στην περιεκτικότητα νιτρικών και νιτρωδών σε επεξεργασμένα είδη τροφίμων (Scientific Committee for Food, European Commission, 1995). Πάντως, η υποτιθέμενη επιδημιολογική συσχέτιση των νιτρικών διατροφής με το γαστρικό καρκίνο κατά τα τελευταία 20-30 χρόνια είναι άκρως αντιφατική,



υποδεικνύοντας την παρεμβολή λοιπών μη ελεγχόμενων παραγόντων. Απεναντίας, απέδειξαν την ύπαρξη μίας στατιστικώς πολύ σημαντικής αρνητικής συσχέτισης μεταξύ περιεκτικότητας νιτρικού και νιτρώδους N στις εκκρίσεις σιέλου αφενός και κινδύνου γαστρικού καρκίνου αφετέρου (Είναι γνωστό ότι στο σιέλο εντοπίζονται αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών, που ανάγονται σε νιτρώδη υπό την επίδραση της συμβιωτικής μικροχλωρίδας του στόματος). Επίσης οι πρόσφατες επιδημιολογικές έρευνες δεν στηρίζουν την άποψη ότι τα νιτρικά προκαλούν καρκίνο στον άνθρωπο, ECETOC, 1988, (Scientific Committee for Food, European Commission, 1995).

Το μέγιστο ποσοστό (80-90%) των νιτρικών που παραλαμβάνονται με την τροφή προέρχονται από τα νωπά λαχανικά και ειδικότερα από τα πράσινα φυλλώδη είδη (σέλινο, σπανάκι, μαρούλι κλπ). Εάν τα νιτρικά ήταν ένας κρίσιμος παράγων για την πρόκληση καρκίνου τότε οι χορτοφάγοι με πολύ μεγαλύτερη κατανάλωση νιτρικών (185-194 mg κατ' άτομο ημερησίως) από τους μη χορτοφάγους (61 mg κατ' άτομο ημερησίως) θα έπρεπε να παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη συχνότητα γαστρο-εντερικού καρκίνου, ενώ οι σχετικές κλινικές έρευνες αποδεικνύουν ακριβώς το αντίθετο.

Στις προηγμένες χώρες γενικότερα οι πληθυσμοί είναι εκτεθειμένοι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νιτρικών, λόγω της τάσης για μεγαλύτερη συμμετοχή των χορταρικών στο διαιτολόγιο, αλλά και λόγω ανερχομένης στάθμης νιτρικών στο πόσιμο ύδωρ. Ωστόσο παρατηρείται σαφής τάση μείωσης των κρουσμάτων γαστρικού καρκίνου. (Dincer, Y., Akcay, T., Osman, T., Dogusoy, G., 2006)

4.7 Νιτροσαμίνες

Η παρουσία NO_2^- και των δευτερογενών αμινών μαζί μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό νιτροσαμινών, που είναι καρκινογόνες ενώσεις ή προκαλούν μετάλλαξη ή τερατογένεση. Τα νιτρώδη μπορούν να σχηματιστούν από τα νιτρικά στις τροφές ή προστίθενται ως συντηρητικά. Οι νιτροσαμίνες μπορεί να προέρχονται από τις τροφές, τον καπνό τσιγάρου και τα ορεκτικά. Βρέθηκε ότι υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ καρκίνου του οισοφάγου της φυλή Bantu και τις έλλειψης Mo στα λαχανικά.

Οι νιτροσαμίνες όπως για παράδειγμα η διμεθυλο-νιτροσαμίνη είναι χημικά σταθερές ενώσεις κάτω από φυσιολογικές συνθήκες, παρόλο που υπόκειται σε φυτοχημική αποσύνθεση στο υπεριώδες φως. Η κύρια



επίδραση των νιτροσαμινών είναι κυρίως ζημιά στο συκώτι με την αλλοίωση που δημιουργείται να είναι ένας χαρακτηριστικός αιμοραγικός τύπος νέκρωσης. Αυτό εξηγείται λόγω της σχετικά επιλεκτικής δράσης στο συκώτι, αφού γενικά μιλώντας τα ένζυμα που είναι υπεύθυνα για τον μεταβολισμό χημικών ουσιών και άλλων ξένων συστατικών είναι παρόντα σε υψηλό ποσοστό στο συκώτι.

Παρόλο που η έρευνα για την τοξικότητα και την καρκινογένεση των νιτροσαμινών ξεκίνησε από ενδείξεις που βρέθηκαν στην βιομηχανική χρήση αυτών, πολύ αργότερα εξετάστηκε η επίπτωση από νιτροσαμινών που προέρχονται από άλλες πηγές. Έχει αποδειχθεί ότι οργανισμοί που έχουνε τραφεί από γεύματα πλούσια σε νιτρώδη έχουν πιθανό σχηματισμό νιτροσαμινών από δευτερογενείς και τριτογενείς αμίνες. Ο σχηματισμός αυτών των νιτροσαμινών εξαρτάται πάρα πολύ από το PH και ευνοείται από τις όξινες συνθήκες που επικρατούν στο στομάχι των θηλαστικών για την πρόκληση καρκίνου.(Mitsui, T., and Kondo, T., 1999)

Είναι ξεκάθαρο ότι πολλά $N-NO_2^-$ συστατικά είναι έντονα καρκινογόνα και φαίνεται πιθανό ότι περισσότερα από αυτή την ομάδα συστατικών θα αποδειχθούν να είναι καρκινογόνα στο μέλλον. Φαίνεται να μην υπάρχει δημοσιευμένη έρευνα- αναφορά οποιουδήποτε ζωικού είδους το οποίο να είναι ανθεκτικό στις μεγάλες συγκεντρώσεις των συστατικών αυτών.

4.8 Νιτρικά (NO_3^-) και ποιότητα των επεξεργασμένων προϊόντων

Η συγκέντρωση N και NO_3^- στα λαχανικά ασκεί σημαντική επίδραση στην ποιότητα ορισμένων επεξεργασμένων προϊόντων. Έτσι στα τεύτλα η συγκέντρωση σακχαρόζης και γλουταμίνης σχετίζονται με την λίπανση N. Τόσο η σακχαρόζη όσο και η γλουταμίνη παίζουν σημαντικό ρόλο στην ποιότητα των τεύτλων. Χωρίς προσθήκη αζωτούχου λιπάσματος οι ρίζες των τεύτλων έχουν χαμηλή συγκέντρωση NO_3^- και γλουταμίνης και μικρή απόδοση. Χορήγηση N προ τη σποράς, είχε ως συνέπεια την δημιουργία ριζωμάτων με υψηλή συγκέντρωση NO_3^- που σταδιακά μειώνεται με τον χρόνο ως 0,01% NO_3^- -N (ξηρό βάρος) στην συγκομιδή. Η απόδοση σε ριζώματα ήταν υψηλή με 1,79% ολικό N. Χορήγηση αζώτου κατά μήκος των γραμμών αύξησε την συγκέντρωση N, NO_3^- -N και γλουταμίνης στις ρίζες, η απόδοση όμως δεν είναι τόσο υψηλή, όπως με χορήγηση N προ της φύτευσης. Λόγω της συγκέντρωσης γλουταμίνης με αύξηση της χορήγησης N στα τεύτλα, παρατηρείται σχηματισμός της ένωσης 2-pyrrolidone-5-carboxylic acid (PCA) από την ευαίσθητη στην θερμική



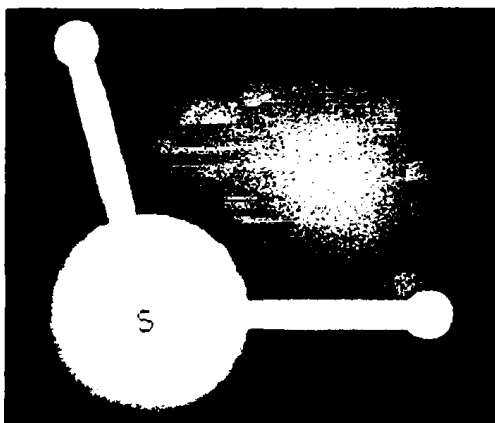
[illegible][illegible]

5^ο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΘΕΙΟ

5.1 Γενικά



Το θείο είναι ένα κίτρινο εύθραυστο στοιχείο με χαρακτηριστική οσμή. Το συναντάμε σε μεγάλες ποσότητες σε θερμές πηγές και ηφαίστεια. Το θείο είναι πολύ σημαντικό για τη ζωή μιας και είναι δευτερεύων συστατικό για πολλές ενώσεις σημαντικές για τους ζωντανούς οργανισμούς, όπως τα οστά, τα λίπη και τα σωματικά υγρά. Το θείο είναι γνωστό

από την αρχαιότητα.

Το S είναι γνωστό για περισσότερο από 6000 χρόνια, η ευρεία χρήση του όμως άρχισε πριν από 2000 χρόνια. Το 2000 π.χ. οι Αιγύπτιοι χρησιμοποίησαν το S για λεύκανση βαμβακιού και λινών και για παρασκευή χρωστικών και βαφών. Επίσης το S χρησιμοποιήθηκε από τους Έλληνες και Ρωμαίους ως απολυμαντικό φάρμακο και για θρησκευτικούς σκοπούς. Το S απαρτίζει το 0,1 % του στερεού φλοιού της γης και απαντάται σε αποθέσεις μαζί με καλσίτη και γύψο. Επίσης το S απαντάται σε σουλφίδια χρυσού, σε θειικά άλατα, σε H_2S , ως οργανικός ρυπαντής σε ακατέργαστο πετρέλαιο και σε πυριτικές και οργανικές ενώσεις στο κάρβουνο. Τα παγκόσμια αποθέματα S είναι άφθονα και δεν αποτελούν περιοριστικό παράγοντα.

5.2 Κύκλος του θείου

Το θείο αποτελεί τμήμα των θειούχων αμινοξέων (κυστίνη, κυστεΐνη, μεθειονίνη) και δύο βιταμινών (θειαμίνη, βιοτίνη). Ακόμη αποτελεί

συστατικό της κερατίνης, δηλαδή της σκληρής πρωτεϊνικής ουσίας του δέρματος, των τριχών και των νυχιών. Ακόμη είναι απαραίτητο για τη σύνθεση του κολλαγόνου. Χωρίς το θείο ο οργανισμός δεν μπορεί να κάνει τον μεταβολισμό των πρωτεϊνών σωστά. Βοηθά στην καλή διατήρηση της γενικής εμφάνισης και ομορφιάς

Δίνει ωραίο χρώμα στο δέρμα και αστραφτερά μαλλιά. Οι διαβητικοί συχνά έχουν έλλειψη θείου και η σωστή ποσότητα μας προφυλάσσει αποτελεσματικά από αυτήν την ασθένεια. Τέλος όσοι έχουν προβλήματα τριχόπτωσης ωφελούνται όταν παίρνουν αποτελέσματα τις τροφές την απαραίτητη ποσότητα θείου.

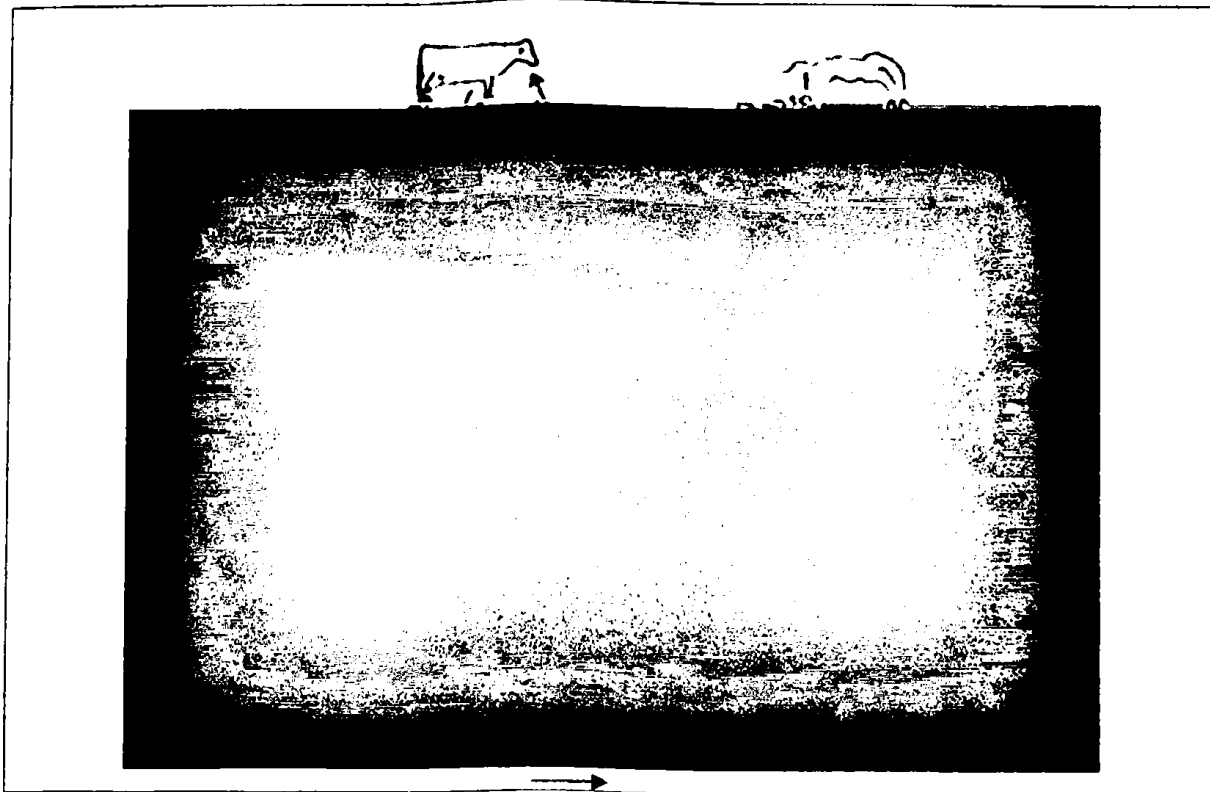
Από τα λαχανικά που είναι πλούσια σε θείο είναι το λάχανο, μπρόκολο, ραδίκια, καρότα, σέλινο, κουνουπίδι, κάστανα, μαύρες σταφίδες. Οι περισσότερες τροφές που περιέχουν φυσικού θείου πρέπει να τρώγονται ωμές, γιατί το ψήσιμο τις κάνει δύσπεπτες και προκαλούνται αέρια

. Η κυκλοφορία του θείου διαμέσου της τροφικής αλυσίδας είναι σχετικά απλή:

- ✓ Οι απεκκρίσεις των οργανισμών, καθώς και οι νεκροί οργανικοί ιστοί περιέχουν θείο, το οποίο απελευθερώνεται από τους αποικοδομητές με τη μορφή υδρόθειου (H_2S). Στη συνέχεια, εξειδικευμένα βακτήρια μετατρέπουν το υδρόθειο σε θειικά ιόντα τα οποία μπορούν να προσλάβουν εκ νέου τα φυτά και να τα ενσωματώσουν στα αμινοξέα και τις πρωτεΐνες.

Το θείο δεν είναι εύκολα διαλυτό στοιχείο, με αποτέλεσμα να συσσωρεύεται σε ιζήματα και να σχηματίζει ενώσεις αδιάλυτες στο νερό. Σε αυτή τη μορφή το θείο δεν είναι διαθέσιμο στους ζωντανούς οργανισμούς. Αντίστοιχα όμως, νέες ποσότητες θείου καθίστανται διαθέσιμες με την αποσάθρωση θειούχων πετρωμάτων όπως ο γύψος.

Οι εκρήξεις ηφαιστειών, αλλά και η καύση ορυκτών καυσίμων, απελευθερώνουν θείο στην ατμόσφαιρα, συνήθως με τη μορφή υδρόθειου, το οποίο αρχικά μετατρέπεται σε διοξείδιο του θείου και στη συνέχεια σε θειικό οξύ. Το θειικό οξύ καταλήγει στην επιφάνεια της γης με τις βροχοπτώσεις, όπου ασκεί ιδιαίτερα τοξική επίδραση στα φυτά. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως όξινη βροχή και έχει προκαλέσει μεγάλες καταστροφές δασών σε πολλές περιοχές του πλανήτη.



ΕΙΚΟΝΑ 5: Ο κύκλος του θείου

5.3 Αναγωγή σε θειικά (SO_4^{2-})

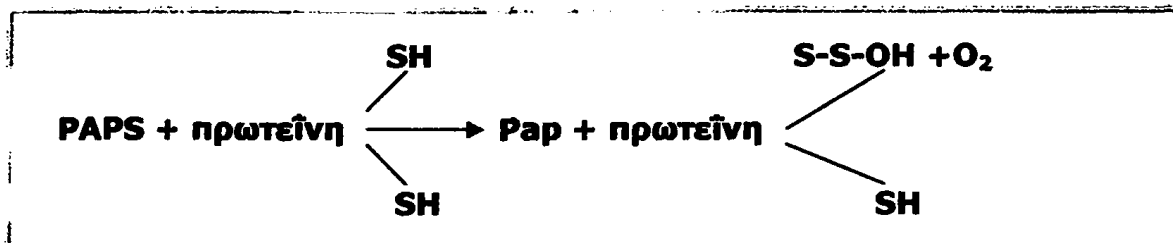
Τα ανώτερα φυτά και πολλοί μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν το SO_4^{2-} ως πηγή S. Η αφομοίωση των (SO_4^{2-}) είναι ανάλογη με την αφομοίωση των νιτρικών και αφορά μια σειρά από αντιδράσεις όπου το SO_4^{2-} ανάγεται σε σουλφίδιο και χρησιμοποιείται για το σχηματισμό κυστεΐνης. Η όλη διαδικασία είναι μια εξαιρετικά ενδόθερμη διαδικασία, η οποία απαιτεί ενέργεια της τάξης των 180 kcal/mol. Η αναγωγή των θειικών θεωρείται η πιο ενεργοδυναμική αντίδραση που γίνεται στα ζωντανά κύτταρα. Το αρχικό στάδιο περιλαμβάνει την ενεργοποίηση του SO_4^{2-} με αδενοσι-νοτριφωσφορικό οξύ (ATP) και καταλήγει στο σχηματισμό αδενοσίνης-5-φωσφοθειικής (APS) και στο τέλος της ένωσης 3-φωσφοαδενοσίνης-5-φωσφοθειικής (PAPS). Η αρχική αντίδραση καταλύεται με ATP σουλφουριλάση και έχει ως εξής:



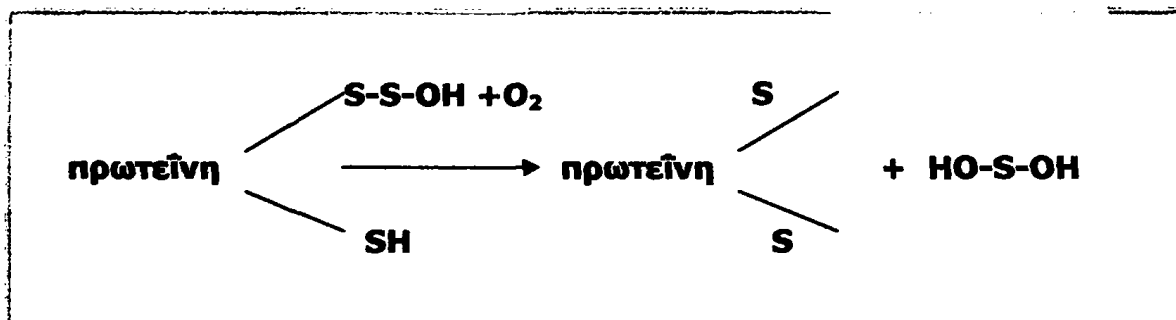
Το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται με το ένζυμο APS κινάση και δίνει:



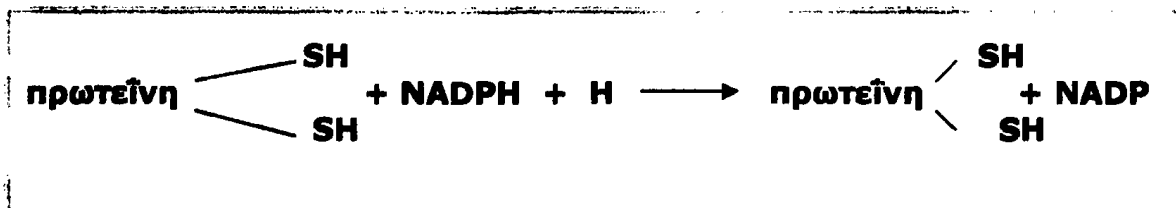
Η ένωση αυτή χρησιμοποιείται ως δότης S σε ενώσεις όπως υδατάνθρακες, φαινόλες και στερόλες. Επίσης η ένωση PAPS είναι υπόστρωμα για αναγωγή του S^{6+} σε S^{4+} ως σουλφίδιο. Το ένζυμο που καταλύει αυτή την αναγωγή 2 ηλεκτρονίων είναι η **PAPS αναγωγή**. Η ένωση PAPS μεταφέρεται σε μια διθειόλη πρωτεΐνης με μικρό μοριακό βάρος σύμφωνα με την εξίσωση:



Η θειοθειική πρωτεΐνη υφίσταται οξειδοαναγωγή η οποία απελευθερώνει δισουλφίδιο με αριθμό οξείδωσης του S = +4



- Αναγωγή του δισουλφιδίου σε διθειόλη με NADPH



Στη συνέχεια γίνεται αναγωγή σε H_2S με το ένζυμο ρεδουκτάση των θειικών ή θειική αναγωγή. Συνολικά απαιτούνται 6 ηλεκτρόνια για αυτή την αναγωγή και χορηγούνται από 3 mol NADPH:



Το τελευταίο στάδιο της αφομοίωσης S περιλαμβάνει την αντίδραση H_2S με Ο-ακετυλ-σερίνη η οποία έχει τύπο $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}]$, για σχηματισμό του αμινοξέος κυστεΐνη $[\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}]$.



Η κυστεΐνη χρησιμοποιείται από τα φυτά και τους μικροοργανισμούς ως κύρια πηγή θείου για το σχηματισμό μεθειονίνης. Ενδιάμεσα προϊόντα σε αυτή τη διεργασία είναι η cystathione και ομοκυστίνη.

Τα ζώα, τα φυτά και πολλοί μικροοργανισμοί περιέχουν το ένζυμο cysteine desulfurylase, που καταλύει την αντίδραση:



Και το H_2S στη συνέχεια μας δίνει θειοθειικά:



5.4 Φυσιολογική δράση του θείου

Η φυσιολογική δράση του θείου σε ένα φυτικό οργανισμό είναι θεμελιώδης. Μέσα στο φυτό το S μπορεί να συγκεντρωθεί ως SO_4^{2-} ή ως συστατικό της ένωσης γλουταθείο. Το γλουταθείο είναι μια μορφή αποθησαυρισμού του αναχθέντος S. Ενδέχεται η συγκέντρωση γλουταθείου να αποτελεί μηχανισμό αντιμετώπισης της υπερβολικής ποσότητας του S μέσα στο φυτό. Το S παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των χλωροπλαστών και της χλωροφύλλης, επίσης δρα καταλυτικά στη μεγάλη συγκέντρωση των νιτρικών στα φυτά (Σιμώνης Α, 1995).

Το N και το S είναι κύρια συστατικά των πρωτεϊνών, έτσι η έλλειψη S επηρεάζει την αξιοποίηση N μέσα στο φυτό για τη σύνθεση πρωτεΐνης. Η έλλειψη θείου μπορεί να εμπλουτίσει τα παραγόμενα φυτικά προϊόντα σε μη πρωτεϊνικό άζωτο, συμπεριλαμβανομένου του $\text{NO}_3\text{-N}$ στους φυτικούς ιστούς. Έτσι έχει μεγάλη σημασία η διατήρηση του άριστου επιπέδου S στα φυτά, ώστε να αποφευχθεί η μεγάλη συγκέντρωση (NO_3^-) στους φυτικούς ιστούς (Θερίδης Ι. 1996).

Το S σε δύο θειοαμινοξέα (μεθειονίνη, κυστεΐνη, κυστίνη, θειαμίνη κ.λ.π.) που είναι αναντικατάστατα συστατικά των πρωτεϊνών. Τρεις ακόμη ενώσεις η ανευρίνη, η βιοτίνη και η φερρεδοξίνη, καθώς και το συνένζυμο Α της αναπνοής περιέχουν το στοιχείο αυτό. Προϊόντα με χαρακτηριστική οσμή, όπως το κρεμμύδι και η μουστάρδα, περιέχουν S. Το S είναι ενεργοποιητής ενζύμων όπως η παπαΐνη, βρομελίνη και φυκίνη.



Το ιόν του ανάγεται προκειμένου να χρησιμοποιηθεί από τα φυτά. Προσλαμβάνεται ως SO_4^{2-} . Τα SO_4^{2-} που δεν χρησιμοποιούνται από τα φυτά συσσωρεύονται στα φύλλα και λιγότερο στους σπόρους, από όπου μπορεί να κινητοποιηθεί αν χρειαστεί. Η θειική μορφή (SO_4^{2-}) του θείου απαντάται και στο πλασματικό υγρό. Εκεί το βρίσκουμε όχι μόνο ως θειικό ασβέστιο αλλά και ως θειικό ανιόν (SO_4^{2-}) που δρα ανταγωνιστικά στα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) και ανιόντα χλωρίου Cl^- .

5.5 Μορφές S στο έδαφος και η χρησιμοποίησή του από τα φυτά

Τα εδάφη περιέχουν ανόργανο και οργανικό S. Τα φυτά χρησιμοποιούν αποκλειστικά την ανόργανη μορφή (SO_4^{2-}). Πολλά εδάφη σε υγρές και σε εύκρατες περιοχές περιέχουν μικρές ποσότητες ανόργανου S. Σε τέτοια εδάφη τα φυτά γρήγορα χρησιμοποιούν το S που ανοργανοποιείται με οξείδωση της οργανικής ουσίας μαζί με το S από το διαλυμένο στο νερό της βροχής και το SO_4^{2-} που προσροφάται από τα εδάφη. Τα SO_4^{2-} που χρησιμοποιούνται από τα φυτά προέρχεται από την οργανική ουσία. Έτσι το οργανικό S αναφέρεται ως αποθεματικό S.

Το SO_4^{2-} απαντάται στα εδάφη σε 3 μορφές, στο εδαφικό διάλυμα, ως ίζημα και ως προσροφημένο στην επιφάνεια των ορυκτών της αργίλου. Η γύψος είναι η πιο συνήθης μορφή SO_4^{2-} υπό μορφή ιζήματος. Η διαλυτότητα της γύψου είναι μικρή (450 μg S/ml H_2O). Η συγκέντρωση SO_4^{2-} σε ισορροπία με $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι πολλές φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση που χρειάζονται τα φυτά για άριστη θρέψη. Τα περισσότερα εδάφη με υψηλό βαθμό αποσάθρωσης περιέχουν προσροφημένο SO_4^{2-} .

Η συγκέντρωση SO_4^{2-} στο εδαφικό διάλυμα ποικίλει και κυρίως σε εδάφη που έχουν μικρή ικανότητα να προσροφούν SO_4^{2-} . Αν τα εδάφη έχουν αξιόλογη ικανότητα να προσροφούν SO_4^{2-} η συγκέντρωση του SO_4^{2-} στο διάλυμα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον επί της % κορεσμό με SO_4^{2-} . Τα θειοθειικά λιπάσματα είναι χημικώς ασταθείς ενώσεις σε όξινο διάλυμα και παράγουν SO_2 και στοιχειακό S. Τα πολυσουλφίδια είναι χημικώς ασταθείς ενώσεις και παράγουν κολλοειδές S και σουλφίδια, όταν προστίθενται στο έδαφος. Τα σουλφίδια οξειδώνονται γρήγορα σε στοιχειακό S.

Ανεξάρτητα από τη μορφή με την οποία χορηγείται το S στο έδαφος, το τελικό προϊόν σε καλά αεριζόμενα εδάφη είναι τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}). Το SO_4^{2-} σχηματίζει μικρής διαλυτότητας άλατα με Ca. Το SO_4^{2-} κατακρημνίζεται μαζί με το CaCO_3 στο έδαφος και γίνεται σχετικά μη διαθέσιμο για το φυτό. Σε υγρά εδάφη τα SO_4^{2-} είναι λιγότερο ευκίνητα στο



έδαφος απ' ότι τα NO_3^- ή τα ιόντα Cl^- και δυσκολότερα εκπλύνονται. Αυτό εξηγεί γιατί οι απώλειες σε S είναι μικρότερες σε σύγκριση με το N.

Εδάφη με υψηλό βαθμό αποσάθρωσης έχουν σημαντική ικανότητα προσρόφησης SO_4^{2-} . Η προσρόφηση SO_4^{2-} είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης. Λιπάσματα που αυξάνουν τη συγκέντρωση των SO_4^{2-} στο εδαφικό διάλυμα, αυξάνουν την προσρόφηση. Τα φυτά μπορούν χρησιμοποιήσουν τα προσροφημένα SO_4^{2-} . Η προσρόφηση μπορεί να μειώσει τις απώλειες των θειικών λιπασμάτων, με μείωση της έκπλυσης. Προσθήκη P μειώνει την ικανότητα του εδάφους για προσρόφηση SO_4^{2-} .

5.6 Επίδραση της έλλειψης S στο περιβάλλον

Σήμερα στην Αγγλία, Σουηδία, Δανία, Γερμανία και Γαλλία η έλλειψη S είναι η πιο διαδεδομένη από όλες τις τροφοπενίες. Ο μειωμένος εφοδιασμός S στις καλλιέργειες έχει πολλές συνέπειες. Το S διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον πρωτογενή και δευτερογενή μεταβολισμό των φυτών, ως συστατικό των πρωτεϊνών και άλλων ενώσεων που καθορίζουν την ποιότητα και θρεπτική αξία των προϊόντων. Πέρα από τη μείωση της απόδοσης, η τροφοπενία S είναι γνωστό ότι επηρεάζει δυσμενώς την ποιότητα των προϊόντων για κατανάλωση από τους ανθρώπους και τα ζώα. Έτσι στα σιτηρά για ψωμί η περιεκτικότητα σε S έχει θετική συσχέτιση με την αρτοποιητική ικανότητα των αλεύρων. Επίσης η λίπανση με S επηρεάζει την ποιότητα των ζωοτροφών με αύξηση της βιταμίνης A της μηδικής, αύξηση της χλωροφύλλης του τριφυλλιού, αυξημένο περιεχόμενο πρωτεΐνης και σύσταση των αμινοξέων των ζωοτροφών.

Η περιεκτικότητα σε NO_3^- στα λαχανικά και τις ζωοτροφές είναι ένα σημαντικό κριτήριο της ποιότητας των τροφών. Τα N και S είναι κύρια συστατικά των πρωτεϊνών, έτσι η έλλειψη S επηρεάζει την αξιοποίηση N μέσα στο φυτό για τη σύνθεση πρωτεΐνης.

Η έλλειψη S μπορεί να εμπλουτίσει τα προϊόντα σε μη πρωτεϊνικό N, συμπεριλαμβανομένου του NO_3 στο φυτικό ιστό.

Έχει μεγάλη σημασία να διατηρήσουμε άριστο επίπεδο S για να αποφευχθεί η συγκέντρωση NO_3^- στους φυτικούς ιστούς. Η επίδραση του S στην ποιότητα των ζωοτροφών έχει μεγάλη σημασία λόγω της σημαντικής επίδρασης στη διατροφή των θηλαστικών. Αυξημένο επίπεδο S στο σιτηρέσιο των θηλαστικών συνεπάγονταν αυξημένη λήψη τροφής, αυξημένη πεπτικότητα και κατάλληλο ισοζύγιο γάλακτος και μαλλιού, Η άριστη περιεκτικότητα σε S επίσης βελτίωσε την αντοχή των φυτών σε



εχθρούς και ασθένειες. Αυτό έχει μεγάλη σημασία για την οργανική Γεωργία, όπου δε χρησιμοποιούνται φυτοφάρμακα.

Η έλλειψη S μείωσε την αποτελεσματικότητα χρησιμοποίησης N στα φυτά. Έτσι η τροφοπενία S μπορεί να αυξήσει την απώλεια N από γεωργικά εδάφη, μέσω της απονιτροποίησης και της έκπλυσης.

ΜΕΡΟΣ Β

1ο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ**ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΑΓΡΟΥ ΣΕ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΜΑΡΟΥΛΙΟΥ****1.1 Γενικά**

Σήμερα, τα λαχανικά, αποτελούν ίσως το μεγαλύτερο κομμάτι της υγιεινής διατροφής του ανθρώπου. Η συγκέντρωση των νιτρικών στους φυτικούς ιστούς διαφόρων φυτών και στην συνέχεια η κατανάλωσή τους από τον άνθρωπο, έχει απασχολήσει τους ειδικούς καθώς θεωρείται ότι κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, μπορούν να γίνει επικίνδυνη για την υγεία των καταναλωτών. Κατόπιν τούτου η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ορίσει μέγιστα αποδεκτά ποσοστά νιτρικών για διάθεση των νωπών προϊόντων στην κατανάλωση, τόσο σε προϊόντα που προέρχονται από θερμοκήπια, όσο και σε υπαίθριες καλλιέργειες φυλλωδών λαχανικών.

Κατά καιρούς έχουν αναφερθεί, διάφορες μέθοδοι οι οποίες ασχολήθηκαν με τη μείωση της περιεκτικότητας των νιτρικών στα μαρούλια και σε άλλα φυλλώδη λαχανικά, με ή χωρίς επιπτώσεις στην παραγωγή. Ορισμένες από αυτές βασίζονται στην αρνητική συσχέτιση μεταξύ NO_3^- και φωτοσυνθετικά ενεργού ακτινοβολίας ή της θερμοκρασίας. Άλλες μέθοδοι σχετίζονται με αλλαγές στην περιεκτικότητα του θρεπτικού διαλύματος, για παράδειγμα με χρήση αμινοξέων (biofertilizers) ή αλλαγές στην σχέση $\text{NH}_4^+:\text{NO}_3^-$ ή την ελάττωση του χορηγούμενου NO_3^- -N προ της συγκομιδής. Επίσης έχει εφαρμοσθεί η αλλαγή στην ισορροπία των ανιόντων στο θρεπτικό διάλυμα με την μερική αντικατάσταση των νιτρικών ανιόντων με ιόντα Cl^- κατά το τέλος της περιόδου ανάπτυξης των φυτών του μαρουλιού.

Βασικό ρόλο στην συσσώρευση νιτρικών στα φύλλα παίζει η αζωτούχος λίπανση. Ενδεικτικά η οργανική λίπανση έχει μικρότερη επιβάρυνση με νιτρικά ανιόντα στο μαρούλι σε σύγκριση με την ανόργανη λίπανση. Το τελευταίο έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί εκτός από την δυνατότητα της εύκολης εφαρμογής στον αγρό έχει ξεχωριστή σημασία στα πλαίσια της Βιολογικής Γεωργίας, όπου δεν αρκεί η μείωση των νιτρικών για την παραγωγή ποιοτικών προϊόντων, αλλά θα πρέπει και το ύψος της παραγωγής να είναι τέτοιο ώστε να ανταγωνίζεται τα παραγόμενα με συμβατικό τρόπο προϊόντα (μέσο βάρος κεφαλής και συνολικά παραγόμενη ποσότητα νωπού προϊόντος).

Δυνατότητα εφαρμογής στον αγρό φαίνεται να έχει και η ρύθμιση της ισορροπίας των ανιόντων στο ριζόστρωμα των φυτών με την χορήγηση SO_4^{2-} τα οποία πιθανά μπορούν να υποκαταστήσουν τα Cl^- στον ανταγωνισμό με τα NO_3^- και στην ελάττωση της συγκέντρωσης των τελευταίων στα φυτικά χυμοτόπια. Τα SO_4^{2-} αντίθετα με τα Cl^- δεν φαίνεται να υποβαθμίζουν το έδαφος ενώ παράλληλα πιστεύεται ότι μπορεί να έχουν ανάλογη επίδραση. Ειδικά για τα SO_4^{2-} αναφέρεται η αλληλεπίδραση του θείου με το άζωτο στην πρόσληψή τους από διάφορα φυτά (Dale et al, 1991, Paparozzi et al, 1994, Macz et al, 2001), ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης θείου στα κύτταρα θεωρείται ότι ενισχύει και διεγείρει την δράση του συστήματος της ρεδοκυτάσης των νιτρικών και κατ' επέκταση περιορίζει την συσσώρευση των νιτρικών στα κυτταρικά χυμοτόπια. Οι Βασδέκης κ.ά (2005) αναφέρουν ότι η προσθήκη στην βασική λίπανση του αγρού 30 μονάδων S υπό μορφή θειικού καλιομαγνήσιου, φαίνεται να περιορίζει την περιεκτικότητα των φύλλων μαρουλιού φυλλώδους τύπου σε νιτρικά. Η παρατήρηση αυτή ήταν εμφανής τόσο στην περίπτωση οργανικής όσο και ανόργανης μορφής βασική λίπανση αζώτου, η ποσότητα της οποίας ήταν σε κάθε περίπτωση 20 μονάδες.

Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν να διαπιστωθεί αν υπάρχει διαφορά στην συσσώρευση νιτρικών στα φύλλα μαρουλιού ανάλογα με το είδος της χορηγούμενης αζωτούχου λίπανσης (ανόργανης ή οργανικής μορφής). Αυτό σε συνδυασμό με την προσθήκη ή όχι θειικού καλίου, θειικού μαγνήσιου και θειικού καλιο-μαγνήσιου, για να διαπιστωθεί αν ο τύπος της πρόσθετης θειικής λίπανσης μπορεί να επηρεάζει την συσσώρευση των νιτρικών στα παλιά εξωτερικά φύλλα και στα νεώτερα εσωτερικά φύλλα μιας καλλιέργειας μαρουλιού.

Για καλλιέργεια επιλέχτηκε η ποικιλία *Italica* του τύπου μαρουλιών *Crispa* ή φυλλώδους τύπου, επειδή τα μαρούλια αυτού του τύπου παρουσιάζουν μεγαλύτερη συσσώρευση νιτρικών.



Τα φυτά της ποικιλίας Italica δεν σχηματίζουν κεφαλή και τα φύλλα των φυτών είναι κυματοειδή (σγουρά) τραγανά και εύθραυστα. Το χρώμα των φύλλων κυμαίνεται από μέτριο έως βαθύ πράσινο. Η εμφάνιση των φυτών είναι καλή, με ικανοποιητική ανθεκτικότητα στο περιφερειακό κάψιμο των φύλλων.

1.2 Σπορά και ανάπτυξη στο σπορείο

Η εγκατάσταση του πειραματικού αγρού έγινε σε γυάλινο θερμοκήπιο στο ΤΕΙ Ηπείρου στην Άρτα. Διαδοχικά έγιναν οι παρακάτω εργασίες:

- ⊕ Η φύτευση των σπόρων μαρουλιού έγινε στις 25 Οκτωβρίου 2005. Πραγματοποιήθηκε σε μεγάλα ομαδικά κιβώτια σποράς γεμισμένα με αποστειρωμένο υπόστρωμα κατάλληλης σύστασης. Η απαιτούμενη ποσότητα σπόρου που χρησιμοποιήθηκε ήταν στα 15-20 gr/στρέμμα.
- ⊕ Λόγω των ελεγχόμενων συνθηκών (θερμοκρασία, υγρασία) που επικρατούσαν στο θερμοκήπιο το φύτευμα των σπόρων έγινε μετά από 10 ημέρες περίπου.
- ⊕ Για να επιτευχθεί σύντομο και ομοιόμορφο φύτευμα του σπόρου η θερμοκρασία στο μέσο σποράς θα πρέπει να ανέρχεται στους 15-18° C. Μετά το φύτευμα τα νεαρά μαρουλόφυτα δέχονται τις ίδιες περιποιήσεις όπως όλα τα νεαρά σπορόφυτα στο σπορείο (άρδευση, λίπανση, φυτοπροστασία, κλπ.) και στη συνέχεια, μόλις φθάσουν στο κατάλληλο για τον σκοπό αυτό στάδιο μεταφυτεύονται στο θερμοκήπιο.

1.3 Προετοιμασία του αγρού.

- ▶ Η προετοιμασία του αγρού έγινε λίγο πριν την μεταφύτευση των φυτών μαρουλιού. Πραγματοποιήθηκε όργωμα, ψιλοχωματισμός του εδάφους με την βοήθεια ενός φρεζαρίσματος. Ο χώρος του θερμοκηπίου χωρίστηκε με σκοινιά και πασσάλους, κατά μήκος σε τρεις γραμμές πλάτους 1,5m. Ανάμεσα από τις γραμμές διαμορφώθηκε διάδρομος μήκους 1,0 m. Εντός των γραμμών διαμορφώθηκαν 36 τεμάχια διαστάσεων 2,0 × 1,0m.
- ▶ Τέλος έγινε η λίπανση και ενσωμάτωση της κοπριάς κότας και των ενδεδειγμένων λιπασμάτων.

1.4 Μεταφύτευση

Τα σπορόφυτα παρέμειναν στα κιβώτια σποράς μέχρι την ημερομηνία μεταφύτευσης για ενάμιση μήνα. Ήταν έτοιμα για μεταφύτευση όταν απέκτησαν 4 πραγματικά φύλλα. Σε αυτό το μέγεθος το νωπό βάρος τους ανήλθε κατά μέσο όρο στα 1,8 gr περίπου.

Η εγκατάσταση της καλλιέργειας στο έδαφος του θερμοκηπίου έγινε στις 7 Ιανουαρίου 2005 με μεταφύτευση των σποροφύτων που προέκυψαν, αφού πρώτα τα φυτάρια έφτασαν στο κατάλληλο στάδιο ανάπτυξης.

Η μεταφύτευση έγινε χειρωνακτικά. Η ακριβής πυκνότητα φύτευσης του μαρουλιού που υιοθετήθηκε εξαρτήθηκε:

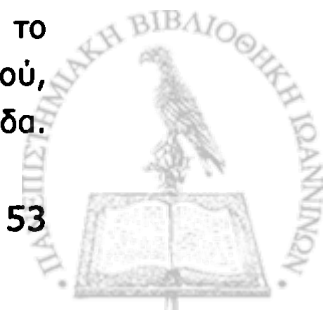
- ♣ από την καλλιεργούμενη ποικιλία
- ♣ από το ελάχιστο μέγεθος που επιδιώκεται να έχουν τα φυτά όταν συγκομίζονται. Γενικά υφίσταται μία αρνητική συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους των φυτών στο στάδιο της συγκομιδής και της πυκνότητας φύτευσης.
- ♣ από τον έλεγχο της καλλιέργειας σε 'επιμολύνσεις' των φυτών με θρεπτικά στοιχεία από τα διπλανά τεμάχια.

Η θερμοκρασία που επικράτησε στον χώρο του σπορείου μετά το φύτευμα των σπόρων και μέχρι την μεταφύτευση είναι 15° C την ημέρα και 8° C την νύχτα. Μετά την μεταφύτευση, οι θερμοκρασίες που συνιστώνται στο θερμοκήπιο είναι 10° C την ημέρα και 6° C την νύχτα, ενώ στους 18-20° C θα πρέπει να τίθεται σε λειτουργία το σύστημα εξαερισμού.

Η άριστη σχετική υγρασία (Σ.Υ.) για το μαρούλι μέσα στο θερμοκήπιο κυμαίνεται μεταξύ 70-80%. Χαμηλές τιμές σχετικής υγρασίας έχουν σαν συνέπεια την εμφάνιση της φυσιολογικής ανωμαλίας "κάψιμο του περιθωρίου των φύλλων". Αντίστοιχα, υπερβολικά υψηλή σχετική υγρασία έχει σαν συνέπεια την αύξηση του ποσοστού προσβολών από βοτρυτή, σκληρωτία καθώς και άλλες μυκητολογικές ασθένειες που προσβάλλουν συνήθως το μαρούλι.

1.5 Καλλιεργητικές φροντίδες

Λόγω του μεγέθους του και της διάταξης των φύλλων του το μαρούλι καταναλώνει μέσω της διαπνοής μικρές μόνο ποσότητες νερού, ιδιαίτερα τον χειμώνα, όπου κατά κύριο λόγο καλλιεργείται στην Ελλάδα.



Γι' αυτό τόσο η συχνότητα του ποτίσματος και η ποσότητα νερού ανά άρδευση ήταν περιορισμένες, ώστε να αποφεύγεται ο κίνδυνος εμφάνισης ασθενειών που ευνοούνται από την υπερβολική υγρασία.

1.5.1. Ανάλυση εδάφους

Από ανάλυση που έγινε στο έδαφος του θερμοκηπίου από την επιλεγμένη έκταση των 300 m² περίπου, σε τρία δείγματα (βάθος δειγματοληψίας 0-30 cm) προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 6: Ανάλυση εδάφους θερμοκηπίου Τ.Ε.Ι. Ηπείρου

	1ο	2ο	3ο	4ο	Μέσος όρος	Επίπεδο
Οργανική ουσία %	1,5	1,7	2,2	2,3	1,9	Χαμηλό
pH	6,6	6,8	7,1	7,3	5,5	Ελαφρώς όξινο
Μηχανική σύσταση	Αμμοπηλώδες	Αμμοπηλώδες	Αμμοπηλώδες	Αμμοπηλώδες		
P σε ppm (OLSEN)	16	18	27	33	27,5	Πολύ υψηλό
K σε ppm (οξικό αρμόνιο)	178	165	182	187	178	Μέσο
Ca σε ppm (οξικό αρμόνιο)	287	323	189	195	249	Υψηλό
Mg σε ppm (οξικό αρμόνιο)	22	17	24	23	21,5	μέσο
Na σε ppm	4	5	4	4	4	Χαμηλό

1.5.2. Λιπάνσεις πειραματικού μέρους

Οι επεμβάσεις οι οποίες έγιναν ήταν συνολικά οκτώ (8) και αφορούσαν τον συνδυασμό δύο τύπων αζωτούχου λίπανσης (ανόργανης και οργανικής προέλευσης) σε συνδυασμό ή όχι με λιπάσματα εμπλουτισμένα σε θείο όπως το θειικό κάλιο, θειικό μαγνήσιο και θειικό καλιομαγνήσιο. Σε κάθε επανάληψη εφαρμόστηκαν **20 μονάδες αζώτου**, είτε ανόργανης, είτε οργανικής προέλευσης. Για κάθε μια από τις παραπάνω μεταχειρίσεις έγιναν μετά από τυχαιοποίηση τέσσερις (4)

επαναλήψεις (τεμάχια). Πιο συγκεκριμένα εφαρμόστηκαν, για κάθε μια από τις μεταχειρίσεις του πειράματος, οι εξής λιπαντικές επεμβάσεις στο έδαφος του θερμοκηπίου:

- ✦ Για την **οργανική λίπανση** που εφαρμόστηκε σε 16 τεμάχια (τέσσερα σε κάθε επανάληψη) εξεργασμένη κοπριά ορνίθων σε μορφή pellets, προερχόμενη από το εργοστάσιο του Πτηνοτροφικού Συνεταιρισμού Ιωαννίνων. Μετά από ανάλυσή της κοπριάς βρέθηκε ότι περιείχε τις παρακάτω ποσότητες θρεπτικών στοιχείων: 4% N, 3,2% P, 3,4% K, 4,6%Ca, και 0,8% Mg.

Για να καλυφτούν λοιπόν οι απαιτούμενες ποσότητες σε N, P και K χρησιμοποιήθηκε ποσότητα 250 Kgr επεξεργασμένης κοπριάς ορνίθων στο στρέμμα ή 1 Kgr στα 2 m². Έτσι εφαρμόστηκαν:

Kgr/στρ	gr/τεμάχιο	Kgr/στρ	gr/τεμάχιο	Kgr/στρ	gr/τεμάχιο	Kgr/στρ	gr/τεμάχιο	Kgr/στρ	gr/τεμάχιο
10	40	8	32	8,5	34	11,5	46	2	8

- ✦ Για την **ανόργανη λίπανση** εφαρμόστηκαν σε όλα τα τεμάχια (16 σε αριθμό) τα εξής λιπάσματα:

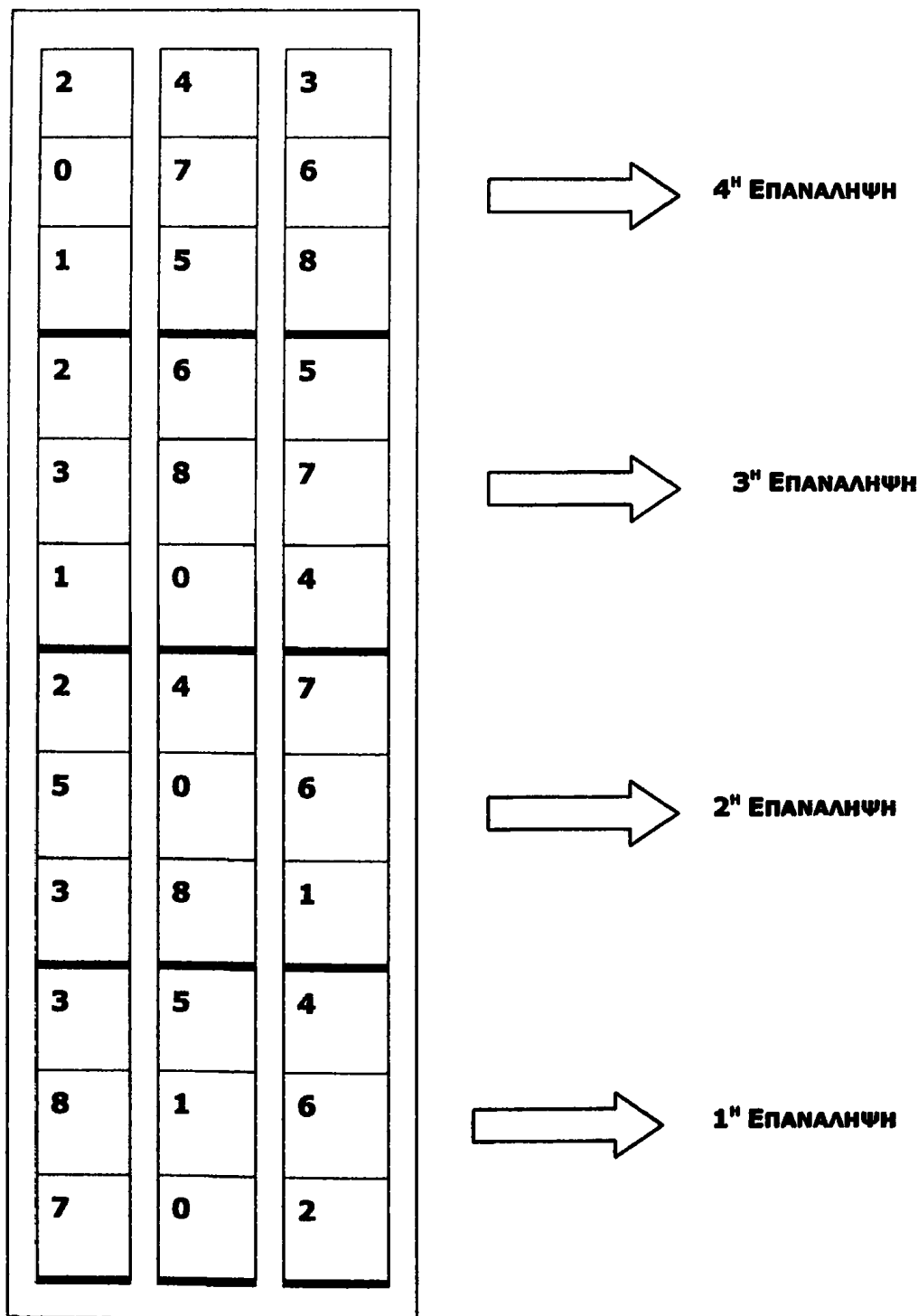
- ▶ **Νιτρική αμμωνία (NH₄NO₃)**, με τύπο 34,5-0-0 εκ των οποίων 17% αμμωνιακό N και 17,5% νιτρικό N, σε ποσότητα 106 gr/τεμάχιο ή 26,5Kgr/στρ
- ▶ **Νιτρικό κάλιο KNO₃**, με τύπο 13,5 – 0 – 46,2, σε ποσότητα 29 gr/τεμάχιο ή 7,25 Kgr/στρ
- ▶ **Φωσφορικό μονοκάλιο KH₂PO₄**, με τύπο 0 – 52 – 34, σε ποσότητα 62 gr/τεμάχιο ή 15,5 Kgr/στρ.

Έτσι σε κάθε τεμάχιο **προσθέσαμε 20 μονάδες N** (7,22 μονάδες N σε αμμωνιακή μορφή και 12,84 σε νιτρική μορφή), 9,88 μονάδες P και 24,94 μονάδες K.

Στα παραπάνω τεμάχια τόσο στην οργανική όσο και στην ανόργανη λίπανση εφαρμόστηκε θειική λίπανση με:

- ❖ Θειικό κάλιο K_2SO_4 ,
- ❖ Θειικό μαγνήσιο $MgSO_4$ και
- ❖ Θειικό καλιομαγνήσιο $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$

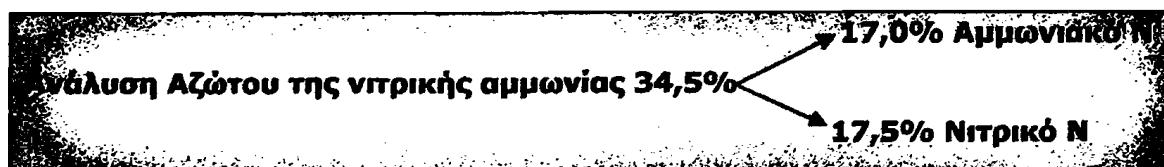
Πιο αναλυτικά και διαγραμματικά ο αγρός και η λίπανση που χορηγήθηκε στα σπορόφυτα φαίνεται στο σχέδιο 1 και στον πίνακα 7.



ΣΧΕΔΙΟ 1: Σχεδιάγραμμα του αγρού

ΠΙΝΑΚΑΣ 7: Λίπανση των μεταχειρίσεων

0	ΤΥΦΛΟ
1	ΑΝΟΡΓΑΝΗ (ΑΝ)
2	ΑΝ + K_2SO_4
3	ΑΝ + $MgSO_4$
4	ΑΝ + K_2SO_4 . $MgSO_4$
5	ΟΡΓΑΝΙΚΗ (ΟΡΓ)
6	ΟΡΓ + K_2SO_4
7	ΟΡΓ + $MgSO_4$
8	ΟΡΓ + K_2SO_4 . $MgSO_4$

1.5.2.1 Χαρακτηριστικά λιπασμάτων που χορηγήθηκαν**1. ΝΙΤΡΙΚΗ ΑΜΜΩΝΙΑ (NH_4NO_3)****ΠΡΟΣ ΛΙΠΑΣΜΑΤΟΣ: 34,5 0-0 + 0,5 N**

Είναι υδατοδιαλυτό λίπασμα, κατάλληλο για όλους τους τύπος εδαφών. Είναι πολύ υγροσκοπικό με αποτέλεσμα πολλές φορές να απορροφά υγρασία και να γίνεται συμπαγής 'πετρώνει'. Επίσης όταν είναι σε επαφή με υλικά που περιέχουν C σχηματίζει εκρηκτικό μίγμα (πυρίτιδα). Το μέγεθος των κόκκων του κατά 92 % είναι 2-4 mm. Το λίπασμα αυτό είναι κατά 98,6% NH_4NO_3 και περιέχει 0,2% H_2O , 0,5% αδιάλυτα συστατικά, 0,05 % οργανική ουσία και έχει $\text{pH} = 5,7$.

Το λίπασμα είναι πολύ ευδιάλυτο στο έδαφος, όπου με ελάχιστη υγρασία διαλυτοποιείται διασπώμενη σε ιόντα αμμωνίου (NH_4^+) και νιτρικά ιόντα (NO_3^-). Σε διάστημα λίγων εβδομάδων τα αμμωνιακά ιόντα μετατρέπονται σε νιτρικά με μικροβιακή δράση, η οποία απαιτεί όμως κατάλληλη θερμοκρασία και $\text{pH} > 5$. Επίσης τα αμμωνιακά ιόντα εάν δεν απορροφηθούν από τις ρίζες των φυτών συγκρατούνται από τα κολλοειδή του εδάφους, σε αντίθεση με τα νιτρικά τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη ευκινησία, δεν συγκρατούνται στο έδαφος και εάν δεν απορροφηθούν από τις ρίζες, εκπλύνονται προς το υπέδαφος και τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα.

2. ΝΙΤΡΙΚΟ ΚΑΛΙΟ (KNO_3)**ΠΡΟΣ ΛΙΠΑΣΜΑΤΟΣ: 70,5 0-0 + 0,5 N**

Συντίθεται είτε από NaNO_3 είτε από KCl και νιτρικό οξύ με συνεχή κρυστάλλωση και διαχωρισμό του KNO_3 . Είναι φυσιολογικά αλκαλικό λίπασμα. Αποτελεί πλούσια πηγή υδατοδιαλυτού καλίου και συγχρόνως πηγή νιτρικού N. Είναι κρυσταλλικό ή κοκκώδες και είναι πολύ ευδιάλυτο

στο νερό. Χρησιμοποιείται σε εντατικές καλλιέργειες και για διαφυλλικές λιπάνσεις, κατεξοχήν δε σε συστήματα υδρολιπάνσεων.

3. ΦΩΣΦΟΡΙΚΟ ΚΑΛΙΟ (KH_2PO_4)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Είναι πλήρης υδατοδιαλυτό λίπασμα σε κρυσταλλική μορφή, χημικά καθαρό. Περιέχει 52% P_2O_5 και 34% K. Είναι άριστο λίπασμα ως πηγή καλίου και φωσφόρου. Χρησιμοποιείται είτε αυτούσια, είτε σαν συστατικό P και K για υδρολιπάνσεις και υδροπονικές καλλιέργειες. Άλλη ονομασία του είναι Ορθοφωσφορικό Δισόξινο Κάλιο (Monopotassim Phosphate).

4. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΛΙΠΑΝΣΗ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Για την οργανική λίπανση χρησιμοποιήθηκε επεξεργασμένη κοπριά ορνίθων σε μορφή Pellets προερχόμενη από το εργοστάσιο του Πτηνοτροφικού Συνεταιρισμού Ιωαννίνων.

Η μέθοδος επεξεργασίας της κοπριάς που εφαρμόστηκε, είναι η φυσική αερόβια ζύμωση των πτηνοτροφικών αποβλήτων από τα πτηνοτροφία του Συνεταιρισμού. Κατά τη μέθοδο αυτή τα πτηνοτροφικά απόβλητα μεταφέρονται σε ειδικές τάφρους από τσιμέντο, όπου με συνεχές ανακάτεμα και ύγρανση επιτυγχάνεται η αερόβια ζύμωση (θερμοκρασία μάζας 65-70° C) σε μικρό σχετικά χρονικό διάστημα (25-30 ημέρες, ανάλογα με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος), η απολύμανση του προϊόντος και η μείωση της υγρασίας του. Το τελικό προϊόν, μετά από διαδικασία κοκκοποίησης, συσκευάζεται σε μορφή Pellets.

Τα πλεονέκτημα της επεξεργασμένης κοπριάς ορνίθων είναι πολλά όπως:

- * Έχει ομοιομορφία κόκκων
- * Είναι απαλλαγμένη από παθογόνους μικροοργανισμούς
- * Έχει σταθερότητα δομής
- * Δεν περιέχει σπόρους ζιζανίων
- * Έχει σχετικά χαμηλή υγρασία (10-20%)

- * Έχει απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία για τα φυτά σε ικανοποιητικές ποσότητες σε σχέση με όλα τα άλλα είδη κοπριάς ζώων. Ακόμη περιέχει Mg και ιχνοστοιχεία τα οποία βρίσκονται σε χηλική μορφή.
- * Περιέχει μεγάλο ποσοστό (20-25%) πρωτεϊνών υψηλής βιολογικής αξίας (σε χώρες όπως οι ΗΠΑ και η Γαλλία χρησιμοποιείται μετά από επεξεργασία για τροφή των μηρυκαστικών).

Μετά από ανάλυσή της που έγινε στο εργαστήριο βρέθηκε η παρακάτω σύσταση:

4,0%	3,2%	3,4%	4,6%	0,8%

Έκτος από αυτά η εταιρία που την επεξεργάζεται μετά από μετρήσεις βρήκε και τα ακόλουθα: Οργανική Ουσία 75-80% και Υγρασία 10-20%.

5. ΘΕΙΙΚΟ ΚΑΛΙΟ K_2SO_4

ΛΙΠΑΣΜΑΤΟΣ (0-0-50 : 15)

Λίπασμα σε κοκκώδη μορφή, λευκό, κατάλληλο για συμπληρωματική κυρίως λίπανση Καλίου. Συνίσταται κυρίως για την βασική λίπανση ενώ είναι εγκεκριμένο για χρήση και στην βιολογική γεωργία. Χρησιμοποιείται σε καλλιέργειες ευαίσθητες στο χλώριο και προσθέτει στο έδαφος S.

6. ΘΕΙΙΚΟ ΜΑΓΝΗΣΙΟ $MgSO_4 \cdot H_2O$

ΛΙΠΑΣΜΑΤΟΣ (0-0-50 : 15)

Φέρεται επίσης με το όνομα *κιζερίτης* και κυκλοφορεί είτε ως κρυσταλλικό με 82,2% $MgSO_4$ είτε ως κοκκώδες με 78% $MgSO_4$. Είναι ουδέτερη ένωση Mg που πρακτικά δεν μεταβάλλει την οξύτητα κα την ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους και δεν περιέχει Cl. Περιέχει επίσης σημαντική ποσότητα S.

7. ΘΕΙΙΚΟ ΚΑΛΙΟΜΑΓΝΗΣΙΟ ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4$)

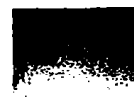
ΛΙΠΑΣΜΑΤΟΣ (0-0-50 : 15)

Είναι κοκκώδες σύνθετο καλιούχο λίπασμα με υψηλή περιεκτικότητα σε Mg. (διπλό θειικό άλας Καλίου και Μαγνησίου) απαλλαγμένο από χλώριο

και βαρέα μέταλλα. Κατάλληλο για την ισόρροπη λίπανση με Κάλιο και Μαγνήσιο καλλιεργειών, ευαίσθητων σε χλώριο, σε όλα τα εδάφη. Η περιεκτικότητα του σε στοιχεία είναι: 30% K_2O , 10% Mg και 18% S . Αποτελεί πηγή αφομοιώσιμου Καλίου, Μαγνησίου και Θείου ταυτόχρονα. Συνήθως χορηγείται πριν τη φύτευση για τα ετήσια φυτά. Γνωστό ως Masterkali.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ



ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΦΥΤΙΚΩΝ ΙΣΤΩΝ ΜΑΡΟΥΛΙΟΥ.

2.1 Τρόπος και χρόνος δειγματοληψίας

Συλλέξαμε τα νεότερα ώριμα φύλλα (εσωτερικά φύλλα) από την κορυφή του φυτού κατά το μέσο της ανάπτυξης των φυτών για τα νέα φύλλα και τα εξωτερικά φύλλα από τα φυτά μαρουλιού για τα δείγματα των παλιών φύλλων. Σε κάθε τεμάχιο συλλέξαμε 10-15 φύλλα για το δείγμα των νέων (εσωτερικών) φύλλων και άλλα τόσα αντίστοιχα των παλιών φύλλων (εξωτερικά). Η δειγματοληψία έγινε στις 14 και 16 Μαρτίου.

2.2 Δειγματοληψία και παραλλακτικότητα

Για να αποφευχθεί η παραλλακτικότητα σε τιμές μεταξύ των φυτών μαρουλιού μέσα στο θερμοκήπιο κατά τη δειγματοληψία, ερευνήθηκε με σχολαστικότητα η 'υγεία' των φύλλων.

- ✦ Επειδή η κατανομή των θρεπτικών στοιχείων μέσα στα φυτά δεν είναι ομοιόμορφη, γι' αυτό επιλέχτηκε να γίνει δειγματοληψία και εξωτερικών παλιών φύλλων και εσωτερικών νεότερων φύλλων.
- ✦ Είναι γνωστό ότι οι φυσιολογικά νέοι ιστοί υπόκεινται σε συνεχείς αλλαγές στις ποσότητες των θρεπτικών τους στοιχείων



ΕΙΚΟΝΑ 6: Πειραματικός αγρός

2.3 Μεταφορά και αποθήκευση δειγμάτων

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε σε χάρτινες σακούλες, οι οποίες μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο αμέσως για ανάλυση. Με τον τρόπο αυτό αποφεύχθηκε η αποδόμηση της φυτικής μάζας από τους διάφορο μικροοργανισμούς.

2.4 Προετοιμασία των φυτικών ιστών για ανάλυση

Επειδή το πλύσιμο των φύλλων δεν κρίθηκε απαραίτητο, γιατί ενδέχεται με το πλύσιμο να απομακρυνθούν και κάποιες ποσότητες νιτρικών, επελέγη η μέθοδος του ξυρού καθαρισμού, με απομάκρυνση όλων των ξένων υλών από την επιφάνεια των φύλλων με ένα στεγνό πανί.

2.4.1 Ξήρανση σε φούρνο

Η ξήρανση των φυτικών ιστών του δείγματος έγινε σε φούρνο στα 70° C για 48 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση όλης της ποσότητας του συγκρατημένου νερού και την καταστροφή των ενζύμων με σκοπό διακοπή όλων των διεργασιών μέσα στους φυτικούς ιστούς. Ξήρανση χαμηλότερες θερμοκρασίες δεν απομακρύνει όλο το νερό των ιστών, ενώ η ξήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να οδηγήσει σε θερμική



αποικοδόμηση και διάσπαση της οργανικής ουσίας, μειώνοντας έτσι το ξηρό βάρος.

2.4.2 Άλεσμα των φυτικών ιστών

Μετά την ξήρανση των δειγμάτων ακολούθησε η άλεσή τους με ειδικό μύλο με μαχαίρια από ανοξείδωτο χάλυβα, έτσι ώστε να μην επηρεαστεί το αποτέλεσμα της ανάλυσης και παράλληλα με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του φυτικού ιστού, καθιστά το υλικό εύκολο στους χειρισμούς και ομοιόμορφο.

2.4.3 Αποθήκευση – συντήρηση

Μετά τη ξήρανση και την άλεση το δείγμα συλλέχτηκε σε πλαστικές διαφανείς σακούλες που κλείνουν αεροστεγώς και αποθηκεύτηκε στο ψυγείο.

2.5 Προσδιορισμός υγρασίας

Μια βασική παράμετρος που πρέπει να υπολογιστεί στα δείγματα είναι η υγρασία των φυτικών ιστών, γιατί πρέπει να βρούμε το πραγματικό βάρος των φυτικών ιστών.

Στους φυτικούς ιστούς λοιπόν που συλλέξαμε μετρήθηκε η υγρασία, μετά από κατάλληλη επεξεργασία, σύμφωνα με τον τύπο:

$$\text{ΥΓΡΑΣΙΑ \%} = \frac{\text{Βάρος καθαρού νωπού δειγμ.} - \text{Βάρος καθαρού ξηρού δειγμ.}}{\text{Βάρος καθαρού νωπού δειγμ.}} \times 100$$

2.6 Στατιστική επάρκεια και αξιοπιστία αποτελέσματος.

Η οργάνωση του πειραματικού αγρού, η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και η γενική δοκιμασία του F έγινε σύμφωνα με το σχέδιο των Τυχαιοποιημένων Πλήρων Ομάδων σε ένα 2×4 διπαραγοντικό πείραμα με τέσσερις επαναλήψεις (ομάδες), με 10 φυτά μαρουλιού ανά τεμάχιο. Μετρήσιμα στοιχεία πάρθηκαν από τα φυτά.

Στο πείραμά μας έγιναν προσδιορισμοί σε δύο μεταβλητές, τόσο στα εξωτερικά όσο και στα εσωτερικά φύλλα της κεφαλής των φυτών. α) Στην συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων, β) στο ολικό θείο όπως αυτό εκφράζεται με τον προσδιορισμό των θειικών ανιόντων. Επίσης έγινε και προσδιορισμός του μέσου βάρους της κεφαλής των φυτών για να



διαπιστωθεί αν υπάρχει σημαντική διαφορά στο τελικό προϊόν ανάλογα με το είδος της εφαρμοζόμενης λίπανσης.

Ο συνδυασμός του αριθμού των φυτών που θα επιλεγούν για τη δειγματοληψία (επανάληψη), με τον αριθμό των δειγμάτων από κάθε φυτό, καθορίζει και την ποιότητα του αποτελέσματος της ανάλυσης. Επειδή τα μαρούλια παρουσιάζουν μικρή τιμή στο συντελεστή παραλλακτικότητας (CV) σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο αριθμός φύλλων δειγματοληψίας μειώνεται.

Έτσι επελέγη η διαδικασία της δειγματοληψίας περισσότερων φυτών από την ίδια μεταχείριση, γιατί θεωρήθηκε ότι το δείγμα που αξιολογήθηκε είναι αντιπροσωπευτικότερο της θρεπτικής κατάστασης των φυτών. Η μέση τιμή των αποτελεσμάτων από τη συνένωση περισσότερων του ενός δειγμάτων από το ίδιο τεμάχιο είναι ακριβέστερη, από τη μέτρηση ενός δείγματος από ένα φυτό.

Η δειγματοληψία των παλιών και νεότερων φύλλων επελέγη, γιατί έπρεπε να εξεταστεί η ποσότητα των νιτρικών, που εκ των πραγμάτων ήταν διαφορετική στα δύο αυτά διαφορετικά σημεία του φυτού. Τα φύλλα δειγματοληψίας που επιλέχθηκαν ήταν απαλλαγμένα από προσβολές εντόμων, ασθενειών και αλλοιωμένα από μηχανικές βλάβες. Δεν επιλέχθηκαν φύλλα που είχαν διάφορους αποχρωματισμούς στο έλασμά τους.

Ένα άλλο στοιχείο που επίσης προσέχτηκε, ήταν η μη δειγματοληψία φύλλων από φυτά, τα οποία ήταν στις άκρες των τεμαχίων και γειτόνευαν με τα διπλανά τεμάχια. Αυτό έγινε για να μειώσουμε τη στατιστική παραλλακτικότητα, από επηρεασμό της θρεπτικής τους κατάστασης από τη λίπανση του διπλανού τεμαχίου.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΑΥΤΩΝ

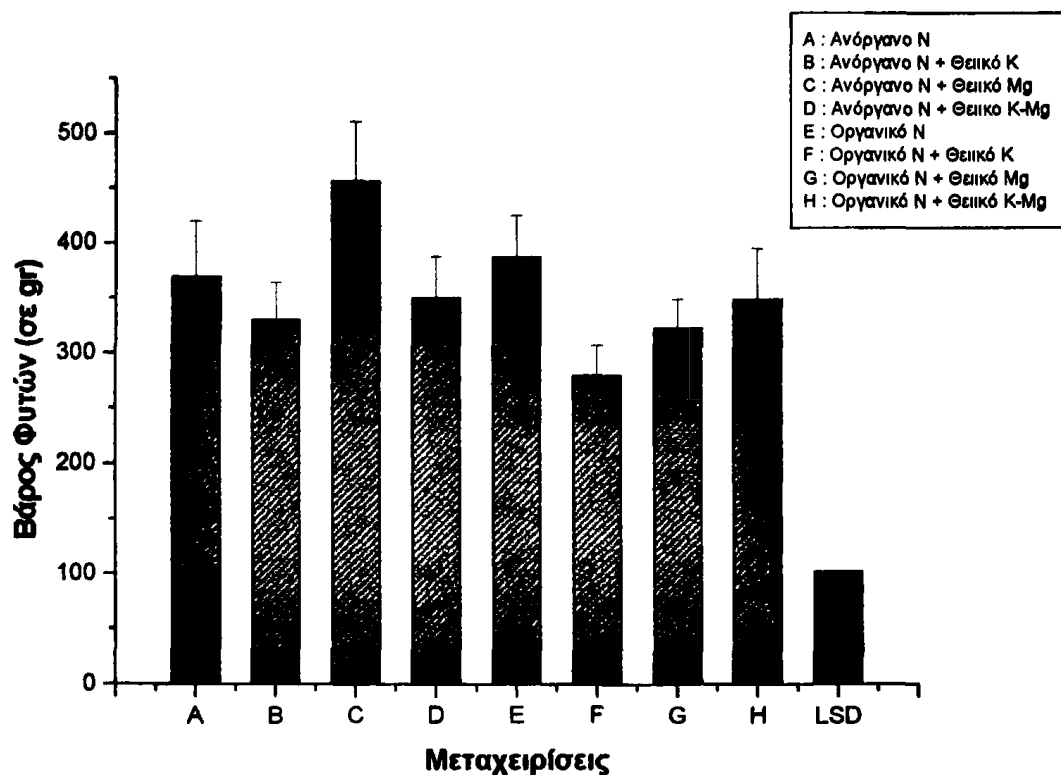
3.1 Βάρος κεφαλής φυτών μαρουλιού

Οι μέσες τιμές του βάρους των κεφαλών των φυτών κατά το στάδιο της συγκομιδής για τις 8 επεμβάσεις του πειράματος παρουσιάζονται στον πίνακα 8. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων αυτών δεν προέκυψε καμιά διαφορά στο βάρος των συγκομιζόμενων κεφαλών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8 : Μέσες τιμές του βάρους των φυτών (σε g) κατά το στάδιο της συγκομιδής για τις 8 επεμβάσεις του πειράματος. Οι μέσοι δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ	ΜΕΣΟ ΒΑΡΟΣ ΦΥΤΩΝ ΤΥΠΙΚΟ ΣΦΑΛΜΑ (σε g)
Όργανο N	369,1 ± 50,94
Όργανο N + Θειικό K	330,65 ± 33,47
Όργανο N + Θειικό Mg	456,7 ± 54,49
Όργανο N + Θειικό K-Mg	350,5 ± 37,62
Όργανο N	387,65 ± 37,64
Όργανο N + Θειικό K	280,05 ± 27,62
Όργανο N + Θειικό Mg	323,45 ± 26,21
Όργανο N + Θειικό K-Mg	348,8 ± 46,79
	102

Τα παραπάνω αποτελέσματα παρουσιάζονται και στο γράφημα της εικόνας 7



Εικόνα 7: Μέσο βάρος κεφαλής των φυτών μαρουλιού για τις οκτώ μεταχειρίσεις του πειράματος.

3.2 Προσδιορισμός Νιτρικού Αζώτου

3.2.1 Εκχύλιση δειγμάτων φυτικών ιστών

Για τον προσδιορισμό του νιτρικού αζώτου στους φυτικούς ιστούς ή και σε άλλα εκχυλίσματα έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η μέθοδος Kjeldahl. Εκτός από αυτή σήμερα έχουν αναπτυχθεί πολλές χρωματομετρικές μέθοδοι, που μας δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα, μεγάλης ακριβείας και η κάθε μία από αυτές διαφέρει από τις άλλες, τόσο στη διαδικασία παραλαβής των νιτρικών στο διάλυμα, όσο και στην ανάπτυξη χρώματος ή τη μέτρηση της απορρόφησης, έστω και χωρίς χρώμα στην περιοχή UV.

3.2.2 Χρωματομετρική μέθοδος

Το δείγμα των φυτικών ιστών καλό είναι να αναλύεται αμέσως μετά την κατεργασία του για τον προσδιορισμό των νιτρικών. Αν αυτό δεν μπορεί να γίνει οι φυτικοί ιστοί μπορούν να διατηρηθούν για λίγες ημέρες στο ψυγείο προκειμένου να αποφευχθεί μικροβιακή και ενζυμική δραστηριότητα που επηρεάζει την περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε νιτρικά. Για περισσότερο καιρό το δείγμα μπορεί να διατηρηθεί σε θερμοκρασία -10 °C.

3.2.2.1 Υλικά και όργανα

- 1)Φασματοφωτόμετρο.
- 2)Δοκιμαστικοί σωλήνες
- 3)Αναδευτήρας
- 4)Υδατόλουτρο
- 5)Χρωματόμετρο ή σπεκτοφωτόμετρο
- 6)Αυτόματες πιπέτες των 5 και 10 ml

3.2.2.2 Αντιδραστήρια

- ✦ **Διάλυμα νιτρικού αζώτου 100 ppm.** Παρασκευάζεται διαλύοντας 0,722 gr νιτρικού καλίου (KNO_3) σε 1 lt νερό.
- ✦ **Εκχυλιστικό διάλυμα.** Παρασκευάζεται διαλύοντας 25 gr θειικού χαλκού ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) και 3,3 gr θειικού αργύρου (Ag_2SO_4) σε 5 lt. Καλύτερα ο θειικός άργυρος να διαλύεται σε ζεστό νερό.
- ✦ **Μίγμα υδροξειδίου του ασβεστίου [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] και ανθρακικού μαγνησίου- υδροξειδίου μαγνησίου ($\text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$).**
- ✦ Παρασκευάζεται με ένα μέρος [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] και δύο μέρη $\text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ μέσα σε γουδί με πάρα πολύ καλό ανακάτεμα. Η λειοτριβίση και η ανάδευση μπορεί να γίνουν με ειδικό μύλο άλεσης.
- ✦ **Ενεργός άνθρακας (Carcoal activated).** Χρησιμοποιείται για τον αποχρωματισμό των εκχυλισμάτων. Ο ενεργός άνθρακας πρέπει να ξεπλένεται με απεσταγμένο ή απιονισμένο νερό και να ξηραίνεται πριν τη χρησιμοποίησή του.



3.2.2.3 Τρόπος εργασίας

- Σε κωνική φιάλη των 100 ή 150 ml ζυγίζουμε ποσότητα αλεσμένων φυτικών ιστών, συνήθως 0,5 gr.
- Στη συνέχεια προσθέτουμε ποσότητα εκχυλιστικού διαλύματος $[(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) + (\text{Ag}_2\text{SO}_4)]$ 50 ml.
- Στην κωνική φιάλη προσθέτουμε και ενεργό άνθρακα 0,25 gr.
- Η φιάλη πωματίζεται και αναδεύεται για 1 λεπτό με μηχανικό αναδευτήρα ή με το χέρι κατά διαστήματα για 30 min.
- Προσθέτουμε ποσότητα 0,5 gr μίγματος $[\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{MgCO}_3]$, ανακινούμε το δείγμα και το αφήνουμε στη συνέχεια σε ηρεμία για 20 min.
- Το διάλυμα διηθείται με ηθμό Whatman No2 ή κάποιο αντίστοιχο.

3.2.3. Ανάπτυξη χρώματος

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στο γεγονός ότι δύο moles NO_3^- αντιδρούν με ένα mole χρωμοτροπικού οξέως και σχηματίζουν σύμπλοκο με κίτρινο χρώμα που απορροφά σε μήκος κύματος 410 nm. Υπολείμματα χλωρίου και κάποια οξειδία μπορεί να αναπτύξουν κίτρινο χρώμα με το χρωμοτροπικό οξύ γι αυτό προστίθεται θειικό οξύ.

3.2.3.1 Αντιδραστήρια

- **Διάλυμα Θειώδους ουρίας:** Παρασκευάζεται διαλύοντας 5 gr ουρίας και 4 gr Na_2SO_3 σε 100 ml απεσταγμένο νερό.
- **Αντιδραστήριο χρωμοτροπικού οξέος:** Παρασκευάζεται διαλύοντας 0,1 gr χρωμοτροπικού οξέως σε 100 ml θειικού οξέως (H_2SO_4). Διατήρηση για 2 εβδομάδες σε σκούρα φιάλη.
- **Standard Νιτρικών :** Παρασκευάζεται διάλυμα 1.000 ppm με την προσθήκη 0,720 gr νιτρικού καλίου (KNO_3) σε 100 ml νερό. Στη συνέχεια το διάλυμα αυτό αραιώνεται δέκα φορές ώστε να προκύψει διάλυμα των 100 ppm. Με κατάλληλη αραιώση γίνεται η παρασκευή των standards διαλυμάτων.

3.2.3.2 Διαδικασία

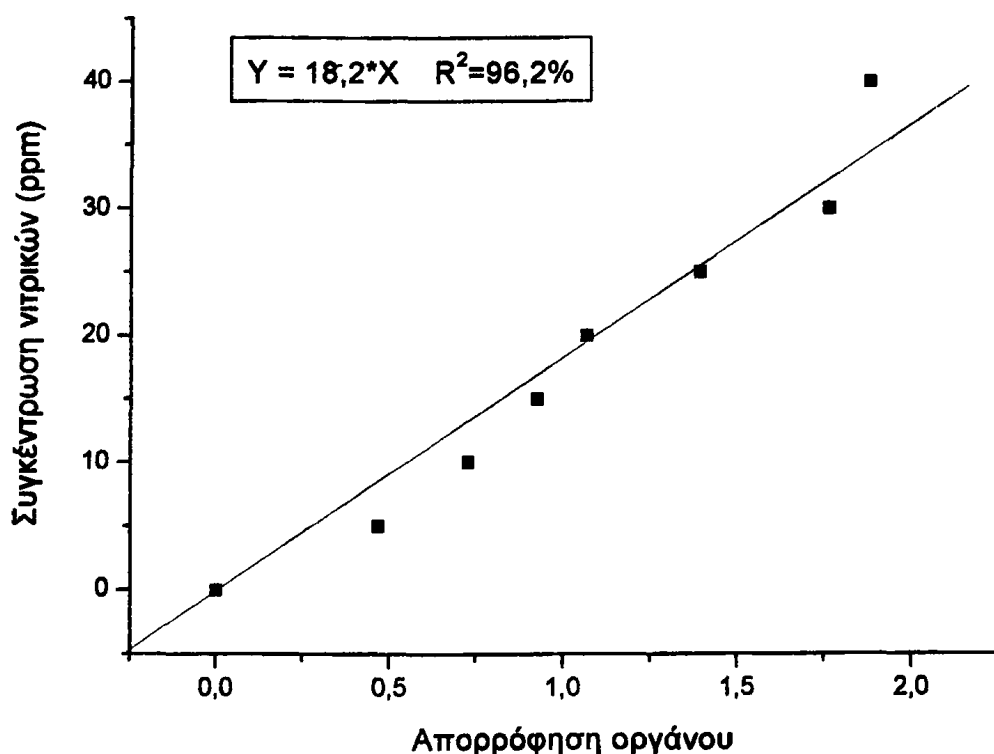
- ✦ Παιρνουμε 2 ml δείγματος και τα τοποθετούμε σε δοκιμαστικό σωλήνα.
- ✦ Προσθέτουμε μία σταγόνα από το αντιδραστήριο της θειικής ουρίας με συνεχή ανάδευση.
- ✦ Αφήνουμε το δείγμα σε ηρεμία για 4 min.
- ✦ Προσθέτουμε 1 ml από το αντιδραστήριο του χρωμοτροπικού οξέος με συνεχή ανάδευση.
- ✦ Στη συνέχεια προσθέτουμε 7 ml πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4).
- ✦ Αναδεύουμε για λίγο.
- ✦ Τοποθετούμε το δείγμα στο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 10-20° C για 45 min.
- ✦ Παρασκευή standards διαλυμάτων:

STANDARDS N (ml) N	Νερό (σε ml)	Θειική Ουρία (σε ppm) U
0.0	2.0	0.0
0.1	1.9	5.0
0.2	1.8	10.0
0.3	1.5	15.0 (κ.τ.λ)

Αφού προσθέσουμε τις παραπάνω ποσότητες νερού και διαλύματος 100 ppm N (παρασκευασμένο από νιτρικό κάλιο) σε δοκιμαστικούς σωλήνες ακολουθούμε την ίδια διαδικασία με τα δείγματα.

Μετράμε τα STANDARDS διαλύματα στο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 410 nm και κατασκευάζουμε την καμπύλη αναφοράς. Στη συνέχεια στο ίδιο μήκος κύματος μετράμε και τα δείγματά μας.

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η καμπύλη αναφοράς που προσδιορίστηκε με βάση τα standard διαλύματα του πειράματός μας.



ΕΙΚΟΝΑ 8: Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό νιτρικών (όπως προκύπτει από τη μέτρηση των STANDARD διαλυμάτων).

Η παραπάνω καμπύλη αναφοράς αφορά την γραμμική σχέση, η οποία προκύπτει από την στατιστική επεξεργασία της γραμμικής παλινδρόμησης της συγκέντρωσης του νιτρικού αζώτου, πάνω στις ενδείξεις του φασματοφωτόμετρου και η οποία είναι :

$$Y = 18,23 \times X$$

όπου Y είναι η συγκέντρωση του αζώτου (υπο μορφή νιτρικών) σε ppm που αντιστοιχεί στην τιμή X της ένδειξης του φασματοφωτόμετρου. Επειδή η τιμές Y αφορούν τις συγκεντρώσεις NO_3^- -N σε ppm στο εκάστοτε διάλυμα που εισάγεται προς μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των NO_3^- στα φύλλα του μαρουλιού και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων, έγινε ύστερα από αναγωγή των ppm NO_3^- -N σε mg NO_3^- /kgf νωπού βάρους¹.

¹ Για την μετατροπή των ppm NO_3^- -N σε mg NO_3^- /kgf νωπού βάρους, υπολογίσθηκε αρχικά η περιεκτικότητα σε mg νιτρικών του δείγματος των 500 mg ξηρών ιστών, τα οποία ανάγονται σε βάρος νωπών ιστών λαμβάνοντας υπόψη τον συντελεστή αφυδάτωσης. Από την τιμή αυτή αναλογικά προσδιορίζεται η περιεκτικότητα σε νιτρικά ανά χιλιόγραμμο νωπού βάρους.

3.2.4 Εξωτερικά φύλλα

Στον πίνακα 9 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι και τα τυπικά σφάλματα των νιτρικών ανιόντων που προσδιορίστηκαν από τα εξωτερικά φύλλα των φυτών του πειράματος.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9: Μέσοι όροι και τυπικά σφάλματα της συγκέντρωσης των NO_3^- στα εξωτερικά φύλλα φυτών μαρουλιού ανάλογα με το είδος της λίπανσης (Ανόργανης ή οργανικής μορφής, με προσθήκη ή όχι επιπλέον 20 μονάδων θείου).

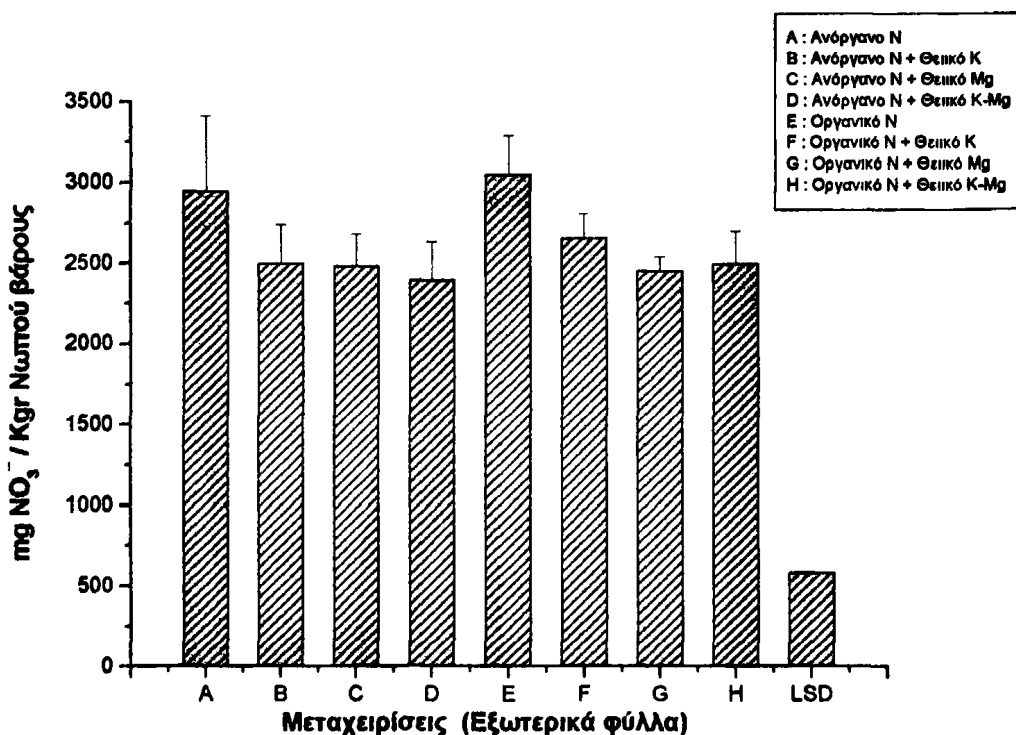
ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ NO_3^- ΣΕ mg/kgr ΝΩΠΟΥ ΒΑΡΟΥΣ
ΑΝΟΡΓΑΝΗ (ΑΝ)	2946,25 ± 467,8
ΑΝ + K_2SO_4	2495,5 ± 243,2
ΑΝ + MgSO_4	2481 ± 199,1
ΑΝ + K_2SO_4 . MgSO_4	2394 ± 241,2
ΟΡΓΑΝΙΚΗ (ΟΡΓ)	3051,75 ± 240,5
ΟΡΓ + K_2SO_4	2657,25 ± 155,4
ΟΡΓ + MgSO_4	2455,5 ± 89,4
ΟΡΓ + K_2SO_4 . MgSO_4	2495,75 ± 204,7
	579

Η ανάλυση της διασποράς και η γενική δοκιμασία του F φανερώνει ότι:

- ☞ Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ της μορφής της Ν-ουχου λίπανσης και της θειικής λίπανσης στην συσσώρευση νιτρικών στα εξωτερικά φύλλα των φυτών του μαρουλιού ($F=0,08$ για 3 και 21 ΒΕ, $P=0,97$).
- ☞ Μεταξύ ανόργανης και οργανικής αζωτούχου λίπανσης δεν διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ποσότητα των νιτρικών που ανιχνεύεται στα εξωτερικά φύλλα των φυτών ανεξάρτητα από την χορήγηση ή όχι θειικής λίπανσης (σύγκριση των περιθωριακών μέσων του παράγοντα «τύπος αζωτούχου λίπανσης»). ($F=0,38$ για 1 και 21 ΒΕ, $P=0,54$).

- ✦ Χαμηλότερες τιμές σε νιτρικά παρουσίασαν τα φυτά τα οποία δέχθηκαν και θειική λίπανση, οι οποίες στα ήταν και στατιστικά σημαντικές ($F=3,41$ για 3 και 21 ΒΕ, $P=0,036$) και αυτό παρά το γεγονός ότι η συνολικά χορηγούμενη ποσότητα αζώτου στα φυτά ήταν σε κάθε περίπτωση η ίδια.
- ✦ Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών στα εξωτερικά φύλλα των φυτών που δεν δέχθηκαν θειική λίπανση ξεπέρασαν τα 3000 mg/kg ν.β σε σχέση με τα φυτά που δέχθηκαν θειική λίπανση, στα οποία οι μέσες τιμές νιτρικών κυμάνθηκαν μεταξύ 2400 mg/kg ν.β. και 2700 mg/kg ν.β.
- ✦ Μεταξύ των τριών τύπων θειικών λιπασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ποσότητα των νιτρικών που συσσωρεύονται στα φύλλα των φυτών και συνεπώς η όποια επίδραση στην συσσώρευση νιτρικών δεν πρέπει να σχετίζεται με τον τύπο του θειικού λιπάσματος.

Τα παραπάνω παρουσιάζονται και γραφικά στο διάγραμμα της εικόνας 9.



ΕΙΚΟΝΑ 9: Μεταβολές στην ποσότητα των νιτρικών ανιόντων στα εξωτερικά φύλλα μαρουλιού (Looseleaf) ανάλογα με το είδος της λίπανσης (οργανικής ή ανόργανης, με προσθήκη ή όχι 20 μονάδων θείου ως θειικού καλίου ή θειικού μαγνησίου ή θειικού καλιομαγνησίου).

3.2.5 Εσωτερικά φύλλα

Ανάλογα αποτελέσματα παρουσίασαν και τα εσωτερικά φύλλα της κεφαλής των φυτών του μαρουλιού. Στον πίνακα 10 παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι μέσοι όροι και τα τυπικά σφάλματα των νιτρικών ανιόντων που προσδιορίστηκαν από τα εσωτερικά φύλλα των φυτών του πειράματος.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10: Μέσοι όροι και τυπικά σφάλματα της συγκέντρωσης των NO_3^- στα εσωτερικά φύλλα φυτών μαρουλιού ανάλογα με το είδος της λίπανσης (Ανόργανης ή οργανικής μορφής, με προσθήκη ή όχι επιπλέον 20 μονάδων θείου).

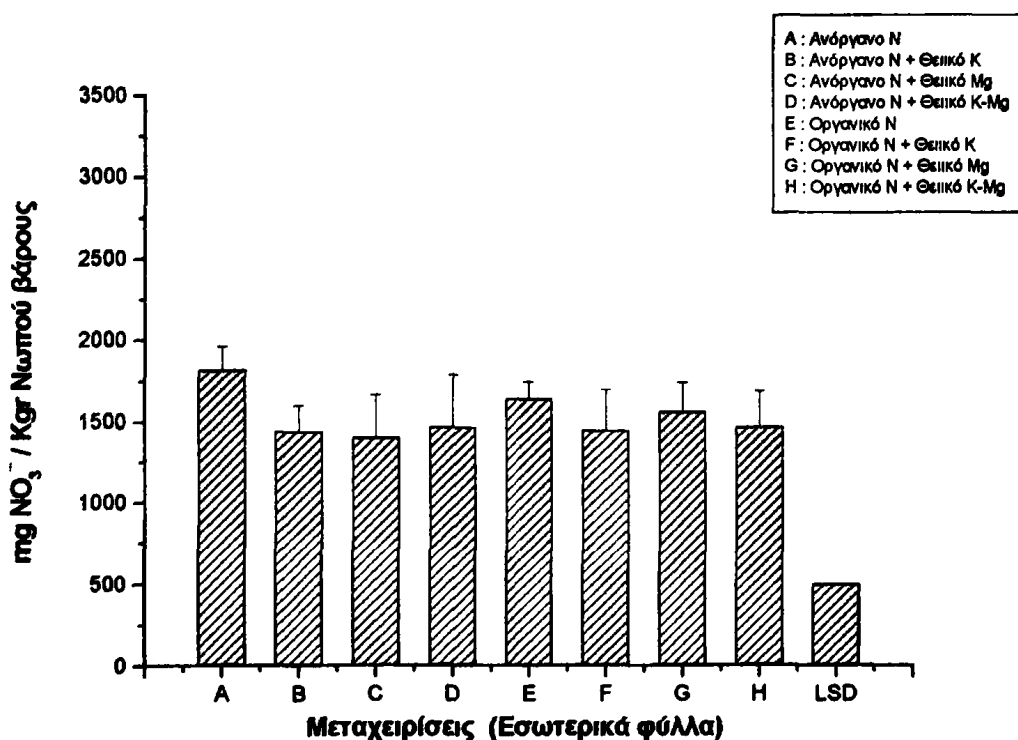
ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ NO_3^- ΣΕ mg/kgr ΝΩΠΟΥ ΒΑΡΟΥΣ
ΑΝΟΡΓΑΝΗ (ΑΝ)	1811,5 ± 152,2
ΑΝ + K_2SO_4	1435,75 ± 163,3
ΑΝ + MgSO_4	1396,75 ± 273,9
ΑΝ + K_2SO_4 , MgSO_4	1464 ± 323,7
ΟΡΓΑΝΙΚΗ (ΟΡΓ)	1639,25 ± 112,3
ΟΡΓ + K_2SO_4	1449 ± 252,7
ΟΡΓ + MgSO_4	1562 ± 184,1
ΟΡΓ + K_2SO_4 , MgSO_4	1468 ± 225,2
	497

Η ανάλυση της διασποράς και η γενική δοκιμασία του F φανερώνει ότι :

- * Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ της μορφής της Ν-ουχου λίπανσης και της θειικής λίπανσης στην συσσώρευση νιτρικών στα εσωτερικά φύλλα των φυτών του μαρουλιού ($F=0,33$ για 3 και 21 ΒΕ, $P=0,8$).
- * Μεταξύ ανόργανης και οργανικής αζωτούχου λίπανσης δεν διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ποσότητα των νιτρικών που ανιχνεύεται στα εσωτερικά φύλλα των φυτών ανεξάρτητα από την χορήγηση ή όχι θειικής λίπανσης ($F=0,04$ για 1 και 21 ΒΕ, $P=0,98$).
- * Αν και οι τιμές σε νιτρικά που βρέθηκαν στα εσωτερικά φύλλα των φυτών τα οποία δέχθηκαν και θειική λίπανση ήταν χαμηλότερες από

τα φυτά που δεν δέχθηκαν πρόσθετη θειική λίπανση, αυτές δεν ήταν στατιστικά σημαντικές ($F=1,22$ για 3 και 21 ΒΕ, $P=0,32$).

- * Η περιεκτικότητα σε νιτρικά στα εσωτερικά φύλλα των φυτών ήταν σχεδόν η μισή εκείνης των εξωτερικών φύλλων (Εικόνες 8 και 9). Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών στα εσωτερικά φύλλα των φυτών που δέχθηκαν θειική λίπανση δεν ξεπέρασαν τα 1500 mg/kg ν.β σε αντίθεση με τα εξωτερικά φύλλα όπου ξεπέρασαν τα 2400 mg/kg ν.β. Σε κάθε περίπτωση τόσο στα εσωτερικά όσο και στα εξωτερικά φύλλα, τα νιτρικά ήταν αρκετά κάτω από το όριο των 4000 mg/kg ν.β. που έχει θέσει η Ε.Ε.
- * Όπως στα εξωτερικά φύλλα έτσι και στα εσωτερικά, μεταξύ των τριών τύπων θειικών λιπασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ποσότητα των νιτρικών και συνεπώς η όποια επίδραση στην συσσώρευση νιτρικών δεν πρέπει να σχετίζεται με τον τύπο του θειικού λιπάσματος.
- * Τα παραπάνω παρουσιάζονται και γραφικά στο διάγραμμα της εικόνας 10.



ΕΙΚΟΝΑ 10: Μεταβολές στην ποσότητα των νιτρικών ανιόντων στα εσωτερικά φύλλα μαρουλιού (Looseleaf) ανάλογα με το είδος της λίπανσης (οργανικής ή ανόργανης, με προσθήκη ή όχι 20 μονάδων θείου ως θειικού καλίου ή θειικού μαγνησίου ή θειικού καλιομαγνησίου).

3.3 Προσδιορισμός S

Για προσδιορισμό των αναγκών των φυτών σε S μπορεί να μετρηθούν τα εξής:

- 1) Το ολικό S
- 2) SO_4^{2-}
- 3) Ο λόγος N/S
- 4) SO_4^{2-} /ολικό S

Το ολικό S σχετίζεται με τον εφοδιασμό σε S των φυτών. Οι κρίσιμες όμως τιμές επηρεάζονται από το τμήμα του φυτού από όπου παίρνουμε το δείγμα, από το στάδιο της αύξησης κλπ. Οι τελευταίες μέθοδοι απαιτούν 2 αναλύσεις, που αυξάνουν το κόστος και την παραλλακτικότητα. Το μειονέκτημα των 4 αυτών κριτηρίων είναι η δειγματοληψία που περιορίζεται σε βραχεία περίοδο. Για καλύτερη ανάλυση της σχέσης του S με τα άλλα θρεπτικά στοιχεία μπορεί να χρησιμοποιηθεί το σύστημα DRIS.

3.3.1 Μέθοδος μέτρησης θειικών σε φυτικούς ιστούς μαρουλιού

Η μέθοδος που θα ακολουθήσουμε στηρίζεται στην μετατροπή του θείου των φυτικών ιστών σε θειικά (SO_4^{2-})

3.3.1.1 Αντιδραστήρια

- **Οξειδωτικό μίγμα:** 2 gr. οξειδίου του αργύρου (Ag_2O) και 50 gr μονόξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3) (ποιότητα ACS)
- **Αντιδραστήριο προστασίας της στάχτης** Όξινο ανθρακικό νάτριο NaHCO_3
- **Διαλύτης στάχτης:** 1M οξικό οξύ (58 ml / lt απεσταγμένο νερό)
- **STANDARDS Θειικών:** Παρασκευάζονται από θειικό κάλιο (K_2SO_4)

3.3.1.2 Διαδικασία

- ⊕ Ζυγίζουμε $0,100 \pm 0,005$ gr. ξηρού (εντός φούρνου) φυτικών ιστών σε σκόνη (100 mesh) και την τοποθετούμε σε πορσελάνινη κάψα.
- ⊕ Προσθέτουμε $0,52 \pm 0,005$ gr οξειδωτικού μίγματος και τα αναμειγνύουμε κτυπώντας ελαφρά την κούπα στον πάγκο.

- # Προσθέτουμε $0,5 \pm 0,005 \text{ gr NaHCO}_3$ καλύπτοντας πλήρως το δείγμα.
- # Τοποθετούμε τις κάψες σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών στους 550°C για τρεις ώρες και ακολούθως τις απομακρύνουμε μέχρι να κρυώσουν.
- # Προσθέτουμε σε κάθε κάψα με προσοχή 15 ml από το διαλύτη στάχτης.
- # Για την επιτάχυνση της εξουδετέρωσης και απομάκρυνσης του CO_2 και διάλυσης της στάχτης, θερμαίνουμε της κάψες σε θερμαντική πλάκα στους 200°C για 20 λεπτά.
- # Το περιεχόμενο της κάψας αφού κρυώσει, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη με τη βοήθεια ενός χωνιού, ξεπλένοντάς την με απεσταγμένο νερό, φτάνοντας τον όγκο του διαλύματος στα 20 ml.

3.3.2 Θολομετρική μέθοδος

Ιδιότητες – χαρακτηριστικά: Τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}) καθιζάνουν μέσω οξικού οξέος με χλωριούχο βάριο (BaCl_2) προς σχηματισμό κρυστάλλων θειικού βαρίου (BaSO_2) ομοιόμορφου μεγέθους. Η απορρόφηση του φωτός από το αιώρημα του θειικού βαρίου (BaSO_2) μετράται με ένα φασματοφωτόμετρο και η συγκέντρωση των θειικών (SO_4^{2-}) προσδιορίζεται δια μέσου συγκριτικής αντιπαραβολής με μια καμπύλη αναφοράς που δημιουργείται από διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης.

Επιμολύνσεις – αποκλίσεις: Έγχρωμα ή αιωρούμενα υλικά σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να επηρεάσουν τα αποτελέσματα. Μερικά αιωρούμενα υλικά μπορεί να απομακρυνθούν από το διάλυμα με φιλτράρισμα. Αν τα παραπάνω είναι μικρά σε σύγκριση με τη συγκέντρωση των θειικών ανιόντων (SO_4^{2-}), γίνεται διόρθωση με τη χρησιμοποίηση τυφλών διαλυμάτων χωρίς τη χρήση χλωριούχου βαρίου (BaCl_2).

Πυρίτιο σε περίσσεια 500 mgr/lit προκαλεί επίδραση στα αποτελέσματα και σε νερά ή διαλύματα με μεγάλες ποσότητες οργανικών ουσιών μπορεί να μην είναι δυνατή η καθίζηση του θειικού βαρίου (BaSO_4) ικανοποιητικά.

Οι προσδιορισμοί γίνονται σε θερμοκρασία δωματίου. Διακύμανση θερμοκρασίας 10°C δεν προκαλεί σοβαρά σφάλματα.

Ελάχιστη συγκέντρωση προσδιορισμού θειικών (SO_4^{2-}): περίπου 1 ppm.

3.3.2.1 Συσκευές

1) Μαγνητικός ανάδευτήρας: Εφαρμόζεται σταθερή ταχύτητα ανάδευσης. Χρησιμοποιούνται μαγνήτες με σταθερό σχήμα και μέγεθος. Η ταχύτητα ανάδευσης δεν είναι κρίσιμη, αλλά πρέπει να είναι σταθερή σε όλες της μεταχειρίσεις

2) Φωτόμετρα

- ☛ Φασματοφωτόμετρο: Μέτρηση για τα θειικά στα 410 nm, εφοδιασμένο με φωτεινή διαδρομή των 2,5 ως 10 cm.
- ☛ Νεφελόμετρο
- ☛ Χρωμόμετρο

3) Μεζούρες των 0,2 ως 0,3 ml

3.3.2.2 Αντιδραστήρια

Ι) Ρυθμιστικά διαλύματα

- ☛ **Ρυθμιστικό διάλυμα Α:** διαλύονται 30 gr χλωριούχο μαγνήσιο ($\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$), 5 gr οξικό νάτριο ($\text{CH}_3\text{COONa} \times 3 \text{H}_2\text{O}$), 1 gr νιτρικό κάλιο (KNO_3) και 20 ml οξικό οξύ (CH_3COOH) (glacial 99%) σε 500 ml απεσταγμένο νερό και ακολούθως τροποποιείται το διάλυμα στα 1000 ml.
- ☛ **Ρυθμιστικό διάλυμα Β:** (απαραίτητο όταν η συγκέντρωση θειικών είναι < 10 ppm). Επιπλέον των παραπάνω υλικών προστίθενται και 0,111 gr θειικό νάτριο (Na_2SO_4)
- ☛ **Ρυθμιστικό διάλυμα ΕΛΟΤ:** Αντί των παραπάνω αντιδραστηρίων ο ΕΛΟΤ συνιστά το ακόλουθο ρυθμιστικό διάλυμα: Σε 300 ml απεσταγμένο νερό διαλύονται 75 ml χλωριούχου νατρίου (NaCl). Προστίθενται 30 ml πυκνό υδροχλωρικό οξύ (HCl), 100 ml αιθυλική αλκοόλη 95% ή ισοπροπυλική αλκοόλη και 50 ml γλυκερίνη. Το διάλυμα ομογενοποιείται.

II) Χλωριούχο Βάριο (BaCl_2) σε κρυστάλλους (20-30 mesh).

III) STANDARDS διαλύματα θεικών: 0,1479 gr άνυδρο Na_2SO_4 αποξηραμένο στους 140°C για δύο ώρες στα 1000 ml ή διαλύονται 10,41 ml πρότυπο διάλυμα 0,02 N H_2SO_4 στα 100 ml απεσταγμένου νερού.

3.3.2.3 Διαδικασία**I) Σχηματισμός αιωρήματος θειικού βαρίου**

- ✓ Λαμβάνεται ποσότητα 100 ml δείγματος ή μικρότερη η οποία αραιώνεται με απεσταγμένο νερό σε φιάλη των 100 ml. Το διάλυμα αυτό τοποθετείται σε κωνική φιάλη των 250 ml.
- ✓ Προστίθενται 20 ml από το ρυθμιστικό διάλυμα ή 5 ml από το ρυθμιστικό διάλυμα του ΕΛΟΤ και αναμειγνύονται με μαγνητικό αναδευτήρα.
- ✓ Ενώ γίνεται η ανάδευση με σταθερή ταχύτητα προστίθεται μια μεζούρα χλωριούχο βάριο (BaCl_2), οπότε και αρχίζει η μέτρηση του χρόνου ανάδευσης (1 λεπτό ακριβώς).

II) Υπολογισμός της θολότητας

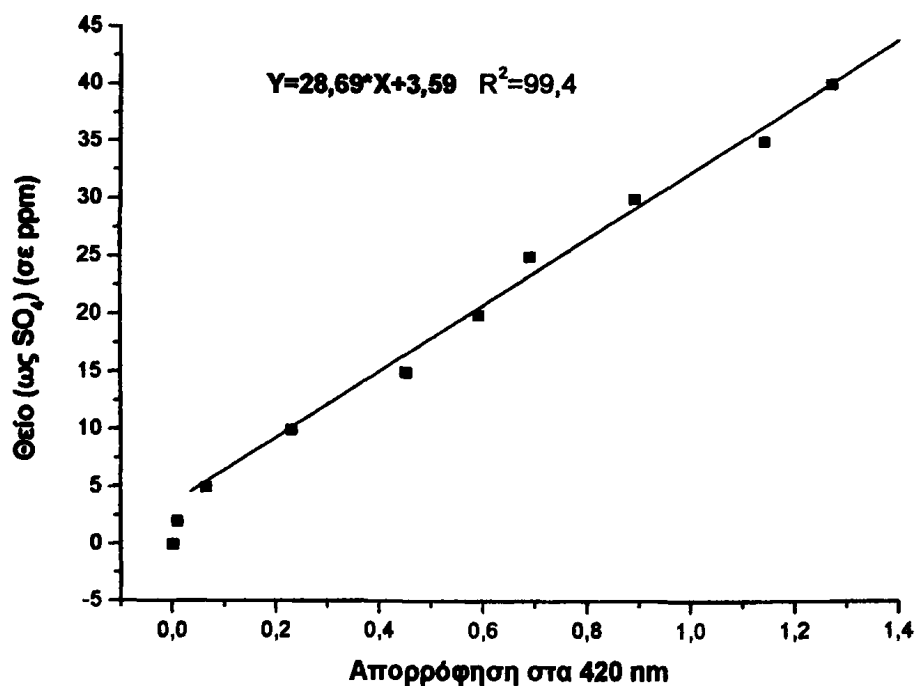
- ✓ Αμέσως μετά την ανάδευση μεταφέρεται μικρή ποσότητα (ανάλογα με το όργανο μέτρησης) στην κυψελίδα του οργάνου.
- ✓ Η θολότητα μετράται στα $5 \pm 0,5$ λεπτά αν χρησιμοποιηθεί το Α ή Β buffer ή στα 4 λεπτά αν χρησιμοποιηθεί το ρυθμιστικό διάλυμα του ΕΛΟΤ.

III) Κατασκευή της καμπύλης αναφοράς:

- ✓ Για τα STANDARDS από 0 – 40 ppm S ως θειικό ανιόν (ανά 5 ppm). Πάνω από 40 ppm η ακρίβεια περιορίζεται.
- ✓ Διόρθωση για θολά ή έγχρωμα δείγματα: Χρησιμοποιούνται τυφλά δείγματα χωρίς την προσθήκη χλωριούχου βαρίου (BaCl_2).
- ✓ Υπολογισμός : Η συγκέντρωση του θείου (υπό μορφή θεικών) προσδιορίζεται από την καμπύλη αναφοράς μετά την αφαίρεση της φαινόμενης συγκέντρωσης του «τυφλού» δείγματος πριν την προσθήκη BaCl_2 , από την φαινόμενη συγκέντρωση μετά την θόλωση. (Εξ αιτίας του γεγονότος ότι η καμπύλη αναφοράς δεν είναι ευθεία, αυτό δεν είναι ισοδύναμο με την αφαίρεση της απορρόφησης των τυφλών από την απορρόφηση του δείγματος.).

3.3.2.4 Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό του ολικού S του πειράματος

Με βάση τα πρότυπα διαλύματα SO_4^{2-} καταρτίστηκε η παρακάτω καμπύλη της εικόνας 11.



ΕΙΚΟΝΑ 11: Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό του ολικού θείου (όπως προκύπτει από τη μέτρηση των STANDARDS διαλυμάτων SO_4^{2-})

Η σχέση μεταξύ συγκέντρωσης S (εξαρτημένη μεταβλητή) και ενδείξεων του φασματοφωτόμετρου (ανεξάρτητη μεταβλητή) αποδίδεται από μια γραμμική συνάρτηση η οποία προκύπτει από την ανάλυση της παλινδρόμησης της συγκέντρωσης S πάνω στις τιμές του φασματοφωτόμετρου και είναι :

$$Y = 28,69 * X + 3,59$$

$$R^2 = 99,4 \%$$

όπου Y : Οι τιμές S σε ppm και X οι τιμές του φασματοφωτόμετρου για $X > 0,06$

για τιμές $X < 0,06$ οι συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν με αντιπαραβολή απορρόφησης-συγκέντρωσης από το διάγραμμα διασκόρπισης της εικόνας 22, διότι για τιμές απορρόφησης κάτω από 0,06 η σχέση μεταξύ απορρόφησης οργάνου και συγκέντρωσης S δεν είναι γραμμική.

Οι τιμές που προκύπτουν από την παραπάνω σχέση αφορούν την συγκέντρωση του ολικού S σε ppm στα διαλύματα τα οποία παρασκευάστηκαν από τα δείγματα των φυτών. Τα αποτελέσματα του πειράματος και η στατιστική τους επεξεργασία έγιναν ύστερα από αναγωγή σε mg S/kg νωπού βάρους.

Στον πίνακα 11 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι και τα τυπικά σφάλματα της περιεκτικότητας σε S των εξωτερικών φύλλων της κεφαλής των φυτών μαρουλιού, όπως αυτή εκφράζεται από την ποσότητα των εκχυλιζόμενων SO_4^{2-} , για τις οκτώ επεμβάσεις του πειράματος.

ΠΙΝΑΚΑΣ :11 Μέσοι όροι και τυπικά σφάλματα της συγκέντρωσης ολικού S στα εξωτερικά φύλλα φυτών μαρουλιού ανάλογα με το είδος της λίπανσης (Ανόργανης ή οργανικής μορφής, με προσθήκη ή όχι επιπλέον 20 μονάδων θείου).

ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΛΙΚΟΥ S ΣΕ mg/kgf ΝΩΠΟΥ ΒΑΡΟΥΣ
ΑΝΟΡΓΑΝΗ (ΑΝ)	179 ± 4,5
ΑΝ + K ₂ SO ₄	200,25 ± 19,1
ΑΝ + MgSO ₄	208,75 ± 17
ΑΝ + K ₂ SO ₄ . MgSO ₄	205,25 ± 19,7
ΟΡΓΑΝΙΚΗ (ΟΡΓ)	236,25 ± 39,9
ΟΡΓ + K ₂ SO ₄	255 ± 30,8
ΟΡΓ + MgSO ₄	286,5 ± 46,6
ΟΡΓ + K ₂ SO ₄ . MgSO ₄	200 ± 15,6
	67

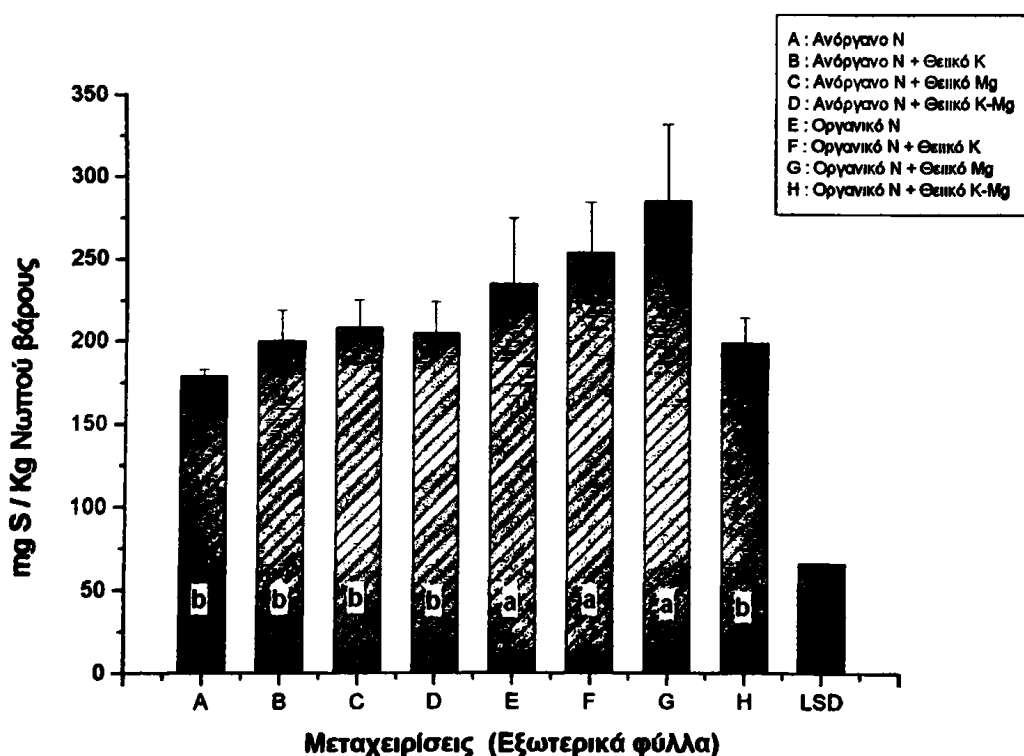
Η ανάλυση της διασποράς και η γενική δοκιμασία του F φανερώνει ότι :

- Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ της μορφής της N-ουχου λίπανσης και της θειικής λίπανσης στην ποσότητα του ολικού θείου που αφομοιώθηκε στα εξωτερικά φύλλα των φυτών του μαρουλιού (F= 1,22 για 3 και 21 BE, P=0,32).
- Μεταξύ ανόργανης και οργανικής αζωτούχου λίπανσης διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ποσότητα του ολικού θείου που

ανιχνεύεται στα εξωτερικά φύλλα των φυτών ανεξάρτητα από την χορήγηση ή όχι και θειικής λίπανσης ($F=8,14$ για 1 και 21 BE, $P=0,01$).

- Δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ποσότητα του ολικού θείου στα εξωτερικά φύλλα των φυτών μαρουλιού μεταξύ των τριών τύπων θειικών λιπασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα ($F=1,61$ για 3 και 21 BE, $P=0,22$). Συνεπώς η όποια επίδραση στην συσσώρευση ολικού θείου στα φύλλα δεν πρέπει να σχετίζεται με τον τύπο του θειικού λιπάσματος.

Τα παραπάνω παρουσιάζονται και γραφικά στο διάγραμμα της εικόνας 11.



ΕΙΚΟΝΑ 11: Μέσοι όροι και τυπικά σφάλματα της συγκέντρωσης ολικού S στα εξωτερικά φύλλα των φυτών μαρουλιού του πειράματος

Αντίστοιχα αποτελέσματα έδωσαν και τα εσωτερικά φύλλα των φυτών. Στον πίνακα 12 παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι μέσοι όροι και τα τυπικά σφάλματα της περιεκτικότητας σε S των εσωτερικών φύλλων της κεφαλής των φυτών του πειράματος.

ΠΙΝΑΚΑΣ 12: Μέσοι όροι και τυπικά σφάλματα της συγκέντρωσης ολικού S στα εσωτερικά φύλλα φυτών μαρουλιού ανάλογα με το είδος της λίπανσης (Ανόργανης ή οργανικής μορφής, με προσθήκη ή όχι επιπλέον 20 μονάδων θείου).

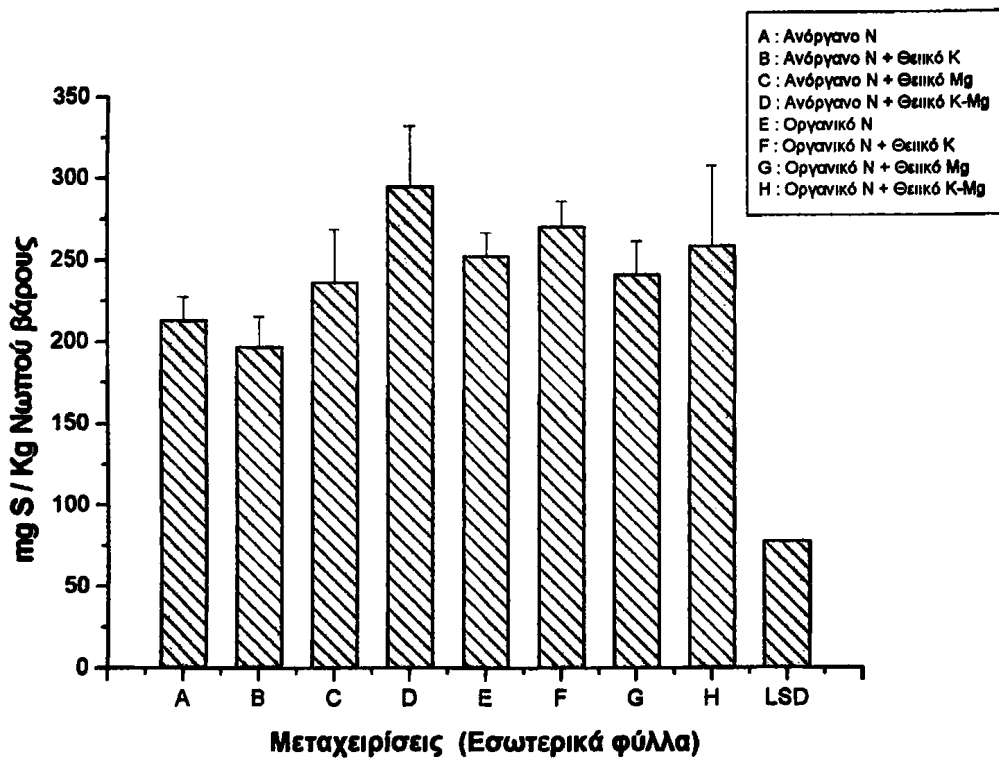
ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΟΛΙΚΟΥ S ΣΕ mg/kgg ΝΩΠΟΥ ΒΑΡΟΥΣ
ΜΟΡΓΑΝΗ (ΑΝ)	213,5 ± 14,6
ΑΝ + K ₂ SO ₄	197,25 ± 18,7
ΑΝ + MgSO ₄	237,25 ± 32,6
ΑΝ + K ₂ SO ₄ . MgSO ₄	296,25 ± 37,4
ΟΡΓΑΝΙΚΗ (ΟΡΓ)	253,5 ± 14,4
ΟΡΓ + K ₂ SO ₄	271,5 ± 15,8
ΟΡΓ + MgSO ₄	242 ± 20,8
ΟΡΓ + K ₂ SO ₄ . MgSO ₄	259,5 ± 49,7
	78

Η ανάλυση της διασποράς και η γενική δοκιμασία του F φανερώνει ότι :

- Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ της μορφής της Ν-ουχου λίπανσης και της θειικής λίπανσης στην αντίστοιχη ποσότητα του ολικού θείου που αφομοιώθηκε στα εσωτερικά φύλλα των φυτών του μαρουλιού (F= 1,59 για 3 και 21 ΒΕ, P=0,22).
- Αντίθετα με τα εξωτερικά φύλλα, μεταξύ ανόργανης και οργανικής αζωτούχου λίπανσης δεν διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ποσότητα του ολικού θείου που ανιχνεύεται στα εσωτερικά φύλλα των φυτών ανεξάρτητα από την χορήγηση ή όχι και θειικής λίπανσης (F=1,16 για 1 και 21 ΒΕ, P=0,29).
- Όπως στα εξωτερικά φύλλα έτσι και στα εσωτερικά των φυτών μαρουλιού, μεταξύ των τριών τύπων θειικών λιπασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ποσότητα του ολικού θείου που ανιχνεύθηκε (F=1,25 για 3 και 21 ΒΕ, P=0,31)
- Αντίθετα με την περίπτωση των νιτρικών όπου στα εξωτερικά φύλλα οι ποσότητες ήταν διπλάσιες εκείνης των εσωτερικών, η ποσότητες

του ολικού θείου στα εσωτερικά φύλλα ήταν σχεδόν αντίστοιχες εκείνης των εξωτερικών

Τα παραπάνω παρουσιάζονται και γραφικά στο διάγραμμα της εικόνας 13.



ΕΙΚΟΝΑ 13: Μέσοι άροι και τυπικά σφάλματα της συγκέντρωσης ολικού S στα εσωτερικά φύλλα των φυτών μαρουλιού του πειράματος

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ύστερα από πολλές δημοσιευμένες μελέτες έχει αποδειχθεί ότι η αυξημένη συγκέντρωση των νιτρικών κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις μπορεί να γίνει επικίνδυνη για την ανθρώπινη. Για τον λόγο αυτό υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για την εφαρμογή καλλιεργητικών τεχνικών οι οποίες μπορούν να περιορίζουν την συσσώρευση νιτρικών στα λαχανικά και ιδιαίτερα στα φυλλώδη, τα οποία αποτελούν και την κυριότερη πηγή πρόσληψης νιτρικών για τον άνθρωπο.

Έχει παρατηρηθεί ότι η βιοσυσσώρευση των νιτρικών ανιόντων όταν χορηγούνται ταυτόχρονα και θειικά ανιόντα μεταβάλλεται. Η πιθανή εξήγηση είναι ότι τόσο το άζωτο όσο και το θείο προσλαμβάνονται από το φυτό, κυρίως με τη μορφή ανιόντων (NO_3^- και SO_4^{2-}), που ο μηχανισμός αλληλεπίδρασής τους στις θέσεις απορρόφησης των ριζών, του κορμού και των κυττάρων των φύλλων είναι ανταγωνιστικός.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετήθηκε αν η μορφή ή ο τύπος της θειικής λίπανσης έχει επίδραση στην ενδεχόμενη ανταγωνιστική δράση των θειικών ανιόντων στην απορρόφηση και συσσώρευση των νιτρικών σε φυτά μαρουλιού.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης αυτής φαίνεται ότι η συσσώρευση νιτρικών στα φύλλα μαρουλιού είναι ανεξάρτητη από την μορφή της αζωτούχου λίπανσης (ανόργανης ή οργανικής μορφής). Αντίθετα φαίνεται ότι επηρεάζεται από την ταυτόχρονη παρουσία στο εδαφικό διάλυμα και θειικών ανιόντων. Έτσι σε συνδυασμό με την προσθήκη ή θειικού καλίου, ή θειικού μαγνησίου ή θειικού καλιο-μαγνήσιου, η ποσότητα των νιτρικών που ανιχνεύεται στα φύλλα του μαρουλιού παρουσιάζεται μειωμένη.

Επίσης όπως διαπιστώθηκε από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής, ο περιορισμός των νιτρικών δεν σχετίζεται με τον τύπο της πρόσθετης θειικής λίπανσης, αφού μεταξύ των τριών τύπων θειικών λιπασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ποσότητα των νιτρικών που συσσωρεύονται στα φύλλα των φυτών.

Όσον αφορά το ολικό S στα φύλλα δεν διαπιστώθηκαν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ των μεταχειρίσεων. Διαπιστώθηκε όμως ότι τα φυτά που δέχθηκαν οργανικής μορφής αζωτούχο λίπανση παρουσίασαν υψηλότερες τιμές σε ολικό S σε σχέση με τα φυτά που δέχθηκαν ανόργανο άζωτο.

Η ποσότητα των νιτρικών που ανιχνεύθηκε στα παλαιά φύλλα ήταν διπλάσια σε σχέση με τα νεότερα φύλλα των φυτών. Αυτό το γεγονός είναι αναμενόμενο αφού τα νεότερα φύλλα βρίσκονται στο στάδιο της ταχείας αύξησης της επιφάνειας και της ολικής τους βιομάζας. Αντίθετα η ποσότητες του ολικού θείου ήταν περίπου οι ίδιες τόσο στα νεότερα όσο και στα παλαιά φύλλα και αυτό ανεξάρτητα από το είδος της αζωτούχου λίπανσης (οργανικής ή ανόργανης μορφής).

Δεδομένου ότι η ποσότητα του ολικού θείου αποτελεί ένα καλό δείκτη της βιολογικής δραστηριότητας των φύλλων, (αφού το θείο που ανιχνεύεται είναι δεσμευμένο στην δομή των μορίων των κυτταρικών ενζύμων), μπορούμε να υποθέσουμε ότι η βιολογική δραστηριότητα των εξωτερικών φύλλων που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμά μας ήταν ανάλογη με εκείνη των εσωτερικών. Επομένως ο προσδιορισμός διπλάσιας ποσότητας νιτρικών στα εξωτερικά φύλλα φανερώνει ότι τα χυμοτόπια των κυττάρων των φύλλων καθώς αυτά ολοκληρώνουν την ανάπτυξή τους αποτελούν πλέον αποθήκες των νιτρικών, τα οποία απορροφούνται μέσω τους ριζικού συστήματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αναλογίδης Δ. Α. (1989) ' NO_3^- -N ως δείκτης διαθεσιμότητας εδαφικού αζώτου...' Πρακτικά 2^{ου} Πανελλήνιου εδαφολογικού συνεδρίου Λάρισα

Αναλογίδης Δημήτριος (2000) *Έδαφος θρεπτικά στοιχεία και φυτική παραγωγή Αθήνα*

Atkinson, D., Jackson, J. E., Sharples, R.O and Waller, W. M. (eds). 1980 Mineral nutrition of fruit trees. Butterwoths. London pp 435

Βασδέκης Ε., Καρινίδης Χ., Σάββας Δ., (2005). Επίδραση ανόργανης ή οργανικής λίπανσης στη συσσώρευση νιτρικών στα φύλλα μαρουλιού καλλιεργούμενου στο έδαφος. Πρακτικά 22ου Πανελλήνιου Επιστημονικού Συνεδρίου της Ε.Ε.Ε.Ο. (1): 483-486.

Blom-Zandstra, M., 1989. Nitrate accumulation in vegetables and its relationship to quality. Ann. Apl. Biol. 115: 553-561.

Dincer, Y., Akcay, T., Osman, T., Dogusoy, G., Nitric Oxide and Antioxidant Defense in Patients with Gastric Cancer., C Springer Science+Business Media, Inc. 2006., pp 1367-1370

Θερίος Ιωάννης (1996) *Ανόργανη θρέψη και λιπάσματα Αθήνα*

Gianquinto, G., Borin M., (1992). Nitrate content in vegetable crops as affected by soil characteristics, rate and type of fertilization. In: Scaife A. (Ed.) Proc. Second Congress of the European society of Agronomy, Warwick, 23-28/8/92, 256-257.

Kowalenko, C.G., and Van Laerhoven C.J., (1998). Total sulfur determination in plant tissue. In "Handbook of reference methods for plant analysis". (Y.P Karlra ed.) CRC Press,. Boca Raton, Florida. pp. 93-102.

Μαλισσιόβας Νικόλαος (1998) *Λιπασματολογία Σημειώσεις εργαστηρίων ΤΕΙ Ηπείρου Άρτα*

Μάνος Γ. – Παπαδόπουλος Γ. (1986) *Η επίδραση της αζωτούχου λίπανσης στη συσσώρευση νιτρικών στους ιστούς των λαχανοκομικών φυτών Περιοδικό Αγροτικά θέματα τεύχος 5*

Mitsui, T., and Kondo, T., 1999. Vegetables, High Nitrate Foods, Increased Breath Nitrous Oxide, Digestive Diseases and Sciences, Vol. 44, No. 6 (June 1999), pp. 1216 ± 1219

Macz, O., Paparozzi, E. T. and W. W. Stroup. (2001). The effect of nitrogen and sulfur applications on pot chrysanthemum production and post-harvest performance I. Leaf nitrogen and sulfur concentrations. J. Plant Nutrition 24(1):111-130

Ολύμπιος Χρίστος (1987) Γενική και ειδική λαχανοκομία Αθήνα

Ολύμπιος Χρίστος (2001) Η τεχνική της καλλιέργειας των κηπευτικών στα θερμοκήπια Αθήνα

Παύλου, Γ.Χ., Οιχαλιώτης Κ.Δ., και Καββαδίας, Β.Α., (2003). Επίδραση οργανικής και ανόργανης λίπανσης στην παραγωγή και στην συσσώρευση νιτρικών στο μαρούλι σε σχέση με την εποχή καλλιέργειας.

Πρακτικά 21ου Πανελλήνιου Επιστημονικού Συνεδρίου της Ε.Ε.Ε.Ο. (2):67-70.

Petersen, A., and Stoltze, S., 1999. Nitrate and nitrite in vegetables on the Danish market: content and intake., Food Additives and Contaminants, Vol. 16, No. 7, 291± 299

Paparozzi, E. T. (1999). Nitrogen and sulfur interaction in floricultural crops. Acta Horticulturae 481:379-383.

Σάββας Δημήτριος (1996) Σημειώσεις ειδικής Λαχανοκομίας ΤΕΙ Ηπείρου Άρτα

Σιμώνης Α. , Σετάτου Ε. (1992) Αποτελεσματικότητα Αζώτου – παράγοντες που την επηρεάζουν και τρόποι βελτίωσής της Ν. Απονιτροποίηση Περιοδικό Γεωπονικά τεύχος 340

Σιμώνης Α – Σετάτου Ε. (1995) Το πρόβλημα με τα νιτρικά Περιοδικό Γεωργική Τεχνολογία τεύχος 3

Σίωμος Αναστάσιος (2001) Νιτρικά και φυτορμόνες στα λαχανικά και μέτρα προστασίας του καταναλωτή Περιοδικό Καταναλωτικό Βήμα Τεύχος Απριλίου –Μαΐου

Steingrover, E.G., Steenhuizen, J.W., and Vander Boon, J., (1993). Effects of low light Intensities at night on nitrate accumulation in lettuce grown on a recirculating nutrient solution. Netherlands J. Agric. Sci. 41(1): 13-21.

Τσικαλός Πλούταρχος (2003) Θρέψη φυτών – Γονιμότητα εδαφών ΤΕΙ Κρήτης Ηράκλειο

Τσιτσίας Κυριάκος Λιπασματολογία ΟΕΔΒ Αθήνα 1987

Urrestarazu, M; Postigo, A; Salas, M; Sanchez, A; Carrasco, G., (1998). Nitrate accumulation reduction using chloride in the nutrient solution on lettuce growing by NFT in semiarid climate conditions. Journal of Plant Nutrition, 21 (8) pp. 1705-1714.

Περιοδικά - Εφημερίδες

Εφημερίδα Ευρωπαϊκής Ένωσης

Οδηγία Ε.Ε 194/1997,

Κανονισμοί Ε.Ε 466/2001, 563/2002, 655/2004

Ηλεκτρονικές Διευθύνσεις

www.kepka.org/Grk/info/Nutricion/nut003_005.htm

www.ipk-gatersleben.de

www.firstinfloriculture.org/pdf/2005_7_nitro_sulfur_part2.pdf

www.botany.ubc.ca/biol351/351h.htm

www.scripps.edu/~stroupe/

www.siu.edu/departments/biochem/chime_rasmol/iron_sulfur