



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

«Σύγκριση μεθόδων εκτίμησης διαθέσιμων μορφών
φωσφόρου σε τυχαιοποιημένα επιφανειακά δείγματα»

Θωμά Σπυριδούλα
Α.Μ. 12174

Επιβλέπων: Π.Ε. Μπαρούχας, Αναπληρωτής Καθηγητής

Αμαλιάδα , 2021

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	6
Πρόλογος.....	7
1.Περίληψη.....	8
ABSTRACT	9
2. Εισαγωγή	10
3. Ο Φώσφορος στο έδαφος	11
3.1 Γενικά.....	11
3.2 Μορφές φωσφόρου στο έδαφος.....	12
3.3 Απορρόφηση φωσφόρου στο έδαφος.....	15
3.4 Συγκράτηση φωσφόρου στο έδαφος.....	16
4.Φώσφορος στα φυτά	19
4.1. Πρόσληψη και μεταφορά φωσφόρου	20
4.2 Ενεργειακές αντιδράσεις των φυτών.....	22
4.3 Φωτοσύνθεση	22
4.4 Γενετική μεταφορά.....	23
4.5 Μεταφορά θρεπτικών συστατικών.....	23
4.6 Ανεπάρκεια φωσφόρου	24
5.Λιπάσματα- Λιπάνσεις	26
5.1. Γενικότερα για την λίπανση και τα λιπάσματα.....	26
5.2 Ρόλος λιπασμάτων στη γεωργία, παράγοντες καθορισμού και τρόποι προσδιορισμού λιπαντικών αναγκών	30
5.3 Οργανικά και ανόργανα λιπάσματα	33
5.4 Επιφανειακή λίπανση.....	36
5.5 Βασική λίπανση.....	40
5.6 Εξάρτηση μεταξύ επιφανειακής και βασικής λίπανσης	41
5.7Διαφυλλική λίπανση	42
5.8 Γενικά για τα φωσφορικά λιπάσματα.....	44
5.9 Σύνθεση φωσφορικών λιπασμάτων	45
5.10 Ορολογία φωσφορικών λιπασμάτων.....	49
5.11 Κατηγορίες φωσφορικών λιπασμάτων.....	50

5.12 Συμπεριφορά και αποτελεσματικότητα φωσφορικών λιπασμάτων στο έδαφος.....	53
6.Υλικά και μέθοδοι	55
6.2.Υλικά χρήσης για την διαδικασία της εκχύλισης:	56
6.3 Μεθοδολογίες για την μέτρηση φωσφόρου.....	57
6.4 Μεθοδολογία για την μέτρηση K, Ca, Na και Mg	72
6.5 Φυγοκέντρηση.....	74
6.6 Φασματοφωτόμετρο.....	75
6.7 Φλογοφωτομετρία	79
7. Βιβλιογραφική ανασκόπηση στη σύγκριση μεθόδων εκτίμησης του εδαφικού φωσφόρου στο έδαφος.....	81
7.1 Μέθοδος Olsen (NaHCO ₃).....	84
7.2 Μέθοδος Bray-1	85
7.3 Μέθοδος Mehlich-3	86
7.4 Σύγκριση Olsen, Bray-1 και Mehlich-3	87
7.5 Αποτελέσματα και συζήτηση	89
7.6 Συμπεράσματα πειράματος	93
8. Βιβλιογραφία.....	93

Πίνακας εικόνων

Εικόνα 1. Συνοπτική απεικόνιση του κύκλου του φωσφόρου στο έδαφος.	15
Εικόνα 2. Ο ρόλος και οι ιδιότητες του φωσφόρου στα φυτά. Εδώ απεικονίζεται ως παράδειγμα το καλαμπόκι. (Πηγή: https://shellsfeed.com/phosphorus-plant-roles/)	20
Εικόνα 3. Πρόσληψη φωσφόρου από τα φυτά. Από το έδαφος στο κύτταρο. (Πηγή: http://www.plantphysiol.org/content/116/2/447)	21
Εικόνα 4. Παράδειγμα έλλειψης φωσφόρου στη ντομάτα.....	25
Εικόνα 5. Παράδειγμα έλλειψης φωσφόρου στο καλαμπόκι.....	26
Εικόνα 6. Σύγκριση λειτουργίας οργανικών & ανόργανων λιπασμάτων	34
Εικόνα 7. Διασπορά χημικού λιπάσματος μέσω λιπασματοδιανομέα κατά γραμμές.	38
Εικόνα 8. Εφαρμογή υδρολίπανσης.....	39
Εικόνα 9. Προετοιμασία εδάφους για την εφαρμογή βασικής λίπανσης.	40
Εικόνα 10. Μέθοδος διαφυλλικής λίπανσης μέσω ψεκασμού.....	43
Εικόνα 11. Συλλογή και αποθήκευση δειγμάτων σε ουρομπόξ.....	56
Εικόνα 12. Παρασκευή Dilute Sulphuric Acid με τη μέθοδο Bain-Marie	59
Εικόνα 13. Ζύγιση Ascorbic Acid στη ζυγαριά ακριβείας.....	60
Εικόνα 14. Διάλυση Ascorbic Acid στον αναδευτήρα στις 500 στροφές.	60
Εικόνα 15. Ηλεκτρική πιπέτα.....	62
Εικόνα 16. Τοποθέτηση των ppm στις ογκομετρικές φιάλες.....	62
Εικόνα 17. Τοποθέτηση Tartare, Ammonium molybdate tetrahydrate, Ascorbic Acid, Sulphuric σε φιάλες των 100ml και KH_2PO_4 σε φιάλη των 1000ml.....	63
Εικόνα 18. Ζύγιση $NaHCO_3$ στη ζυγαριά ακριβείας.....	64
Εικόνα 19. Ζύγιση $NaOH$ στη ζυγαριά ακριβείας.....	65
Εικόνα 20. Διάλυση $NaHCO_3$ και $NaOH$ στον αναδευτήρα στις 500 στροφές.....	65
Εικόνα 21. Μερικές εκχυλίσσεις όξινου ανθρακικού νατρίου.	66
Εικόνα 22. Ζύγιση 2gr. εδάφους στην απλή ζυγαριά Εικόνα 23. Ογκομετρικός σωλήνας των 100ml.....	67
Εικόνα 24. Εκχυλίσματα με νερό	68
Εικόνα 25. 1ο μέρος εκχύλισης: Τοποθέτηση εκχυλίσματος χωρίς ακόμα την προσθήκη απιονισμένου νερού.....	69
Εικόνα 26. Εκχυλιστικό μέσο Bray-1 σε φιάλη των 1000ml.....	69
Εικόνα 27. Δοχείο 4lt όπου αποθηκεύσαμε το εκχυλιστικό μέσο Melich-3.	71
Εικόνα 28. Εκχυλίσσεις με την μέθοδο Melich-3.	71
Εικόνα 29. Ζύγιση εδάφους 5gr. στην ζυγαριά	73
Εικόνα 30. Εκχυλίσσεις με την μέθοδο οξικού αμμωνίου	73
Εικόνα 31. Ολοκλήρωση διαδικασίας εκχυλίσεων	74
Εικόνα 32. Φυγόκεντρος.....	75
Εικόνα 33. Φασματοφωτόμετρο.....	78
Εικόνα 34. Δείγματα που μετρήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο με βάση την LowRange-1... ..	78
Εικόνα 35. Φλογοφωτόμετρο που μετρά K, Na, Ca	81
Εικόνα 36. Φλογοφωτόμετρο όπου μετρήθηκε το Mg. Εικόνα 37. Οθόνη όπου απεικονίζεται απευθείας η μέτρηση του Mg.	81

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέπων καθηγητή μου κ. Παντελή Μπαρούχα για την πολύτιμη βοήθεια του, τον χρόνο του και τον συντονισμό για την εκπόνηση αυτής της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Θανάση Κουλόπουλο για τις συμβουλές και την στήριξη μέσα στον χώρο του εργαστηρίου και τους φοιτητές του τμήματος Αμαλιάδας για τη συλλογή δειγμάτων και στοιχείων. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους δικούς μου ανθρώπους για την ηθική υποστήριξη όλο αυτό το διάστημα των σπουδών μου, το οποίο χωρίς εκείνους δε θα ήταν το ίδιο.

Πρόλογος

Η παρούσα μελέτη εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας του Πανεπιστημίου Πατρών, το οποίο εδρεύει στην Αμαλιάδα. Η παρακάτω εργασία αφορά τη σύγκριση μεθόδων εκτίμησης φωσφόρου σε τυχαιοποιημένα επιφανειακά δείγματα από διάφορες περιοχές της Ελλάδας.

1.Περίληψη

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η σύγκριση μεθόδων εκτίμησης φωσφόρου σε διάφορα επιφανειακά δείγματα από πολλές περιοχές της Ελλάδας. Για την πραγματοποίηση της σύγκρισης μεθόδων στο φώσφορο προχωρήσαμε στις εξής μεθόδους: Εκχύλιση με όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3), εκχύλιση με νερό (H_2O), εκχύλιση με τη μέθοδο Bray-1 και Melich-3 και εκχύλιση με οξικό αμμώνιο όπου εκεί μετρήσαμε το K(Κάλιο), Na(Νάτριο), Ca(Ασβέστιο) και Mg(Μαγνήσιο). Ακόμη, θα μιλήσουμε σε ένα γενικότερο πλαίσιο για την λειτουργία του φωσφόρου στο έδαφος και τα φυτά, για τα λιπάσματα και τις λιπάνσεις, τον ρόλο, τις ιδιότητες και τις κατηγορίες τους αλλά και ειδικότερα για τα φωσφορικά λιπάσματα. Στο τέλος της εργασίας θα δούμε και θα συζητήσουμε τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα του πειράματός μας με την μορφή διαγραμμάτων.

Λέξεις- κλειδιά: φώσφορος, όξινο ανθρακικό νάτριο, Bray-1, Mehlich-3 ,έδαφος , λιπάσματα- λιπάνσεις

ABSTRACT

The aim of this study is to compare phosphorus estimation methods in various surface samples from many regions of Greece. Initially, sampling was performed by the students of our department which we then saved. To compare methods in phosphorus, we proceeded with the following methods: Extraction with sodium bicarbonate (NaHCO_3), extraction with water (H_2O), extraction by the method of Bray-1 and Mehlich-3 and extraction with ammonium acetate where we measured the K (Potassium), Na (Sodium), Ca (Calcium) and Mg (Magnesium). We will also talk in a more general context about the function of phosphorus in soil and plants, about fertilizers and fertilizations, their role, properties, and categories, and about phosphate fertilizers. At the end of the work, we will see and discuss the results and conclusions of our experiment in the form of diagrams.

Key words: phosphorus, sodium bicarbonate, Bray-1, Mehlich-3, soil, fertilizations- fertilizers .

2. Εισαγωγή

Το έδαφος είναι το ανώτατο στρώμα του φλοιού της γης, δηλαδή το καλλιεργήσιμο επιφανειακό στρώμα. Κάτω από το έδαφος υπάρχει το υπέδαφος το οποίο φτάνει στο 1,5 ως 2 μ., ως εκεί δηλαδή που προχωρούν οι ρίζες των φυτών και μπορεί να γίνει γεωργική εκμετάλλευσή του. Ουσιαστικά, είναι το στρώμα που αποτελείται από ανόργανα και οργανικά υλικά που καλύπτουν την επιφάνεια της γης, και προκύπτει από την αποσάθρωση ορυκτών και πετρωμάτων με τη συνδυασμένη δράση βιολογικών, φυσικών αλλά και χημικών παραγόντων.

Στην παρακάτω εργασία, θα μιλήσουμε για τον φώσφορο ο οποίος αποτελεί ένα από τα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία για την ανάπτυξη των φυτών και θα συγκρίνουμε μεθόδους εκχύλισης πάνω στο φώσφορο σε τυχαιοποιημένα επιφανειακά δείγματα τα οποία προέρχονται από διάφορα μέρη της Ελλάδας.

Ουσιαστικά, προχωρήσαμε σε ανάλυση του εδάφους έτσι ώστε να δούμε την περίσσεια ή την έλλειψη των θρεπτικών στοιχείων τα οποία προέρχονται από την ρίζα, η οποία απορροφά από το έδαφος όλα τα θρεπτικά στοιχεία που μπορούν να εκχυλιστούν με διαφορετικά εκχυλιστικά μέσα.

Βέβαια, δεν είναι μια εύκολη υπόθεση καθώς οι εδαφικές συνθήκες, τα διαθέσιμα θρεπτικά στοιχεία, η απορροφητική ικανότητα των ριζών και

η δειγματοληψία ποικίλλουν και μεταβάλλονται. Το πιο σημαντικό όμως είναι η εκλογή του εκχυλιστικού μέσου διότι οι διαφορετικοί διαλύτες απελευθερώνουν διαφορετικές ποσότητες του ίδιου θρεπτικού στοιχείου από το έδαφος. Περαιτέρω στοιχεία και λεπτομέρειες θα δοθούν στα παρακάτω κεφάλαια. Το περιεχόμενο της παρούσης εργασίας δεν απηχεί απαραίτητα τις απόψεις του Τμήματος ή της επιτροπής που την ενέκρινε.

3. Ο Φώσφορος στο έδαφος

3.1 Γενικά

Ο φώσφορος είναι ένα από τα 17 πιο θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη των φυτών. Οι λειτουργίες του δεν μπορούν να αντικατασταθούν ή να πραγματοποιηθούν από οποιοδήποτε άλλο θρεπτικό στοιχείο. Συνεπώς απαιτείται αρκετή παροχή φωσφόρου για βέλτιστη ολοκληρωτική ανάπτυξη. Εφόσον ο φώσφορος κατατάσσεται ως κύρια θρεπτική ουσία, αυτόματα σημαίνει ότι είναι συχνά ανεπαρκές για την παραγωγή καλλιεργειών και απαιτούνται σχετικά μεγάλες ποσότητες. Η συνολική συγκέντρωση φωσφόρου στη γεωργία ποικίλλει από 0.1 έως 0.5% (**Functions of Phosphorus in Plants (1999, No. 1)**) Οι παράγοντες που καθορίζουν την περιεκτικότητα και ποσότητα του φωσφόρου στο έδαφος είναι οι εξής:

- ✓ Τύπος μητρικού υλικού από το οποίο προέρχεται το έδαφος.
- ✓ Βαθμός θερμοκρασίας και διάβρωσης του εδάφους.
- ✓ Κλιματικές συνθήκες.

✓ Λίπανση των καλλιεργειών(**Griffith Dr. B, n.d**)

Ο φώσφορος στο έδαφος, όπως και όλα τα θρεπτικά στοιχεία, υπάρχουν στη στερεή φάση, και στο εδαφικό διάλυμα με διαφορετικές μορφές. Από τις διάφορες αυτές μορφές φωσφόρου ένα πολύ μικρό ποσοστό (περίπου 1% του ολικού φωσφόρου) είναι εύκολα αφομοιώσιμο από τα φυτά για δύο λόγους. Ο ένας είναι είτε γιατί βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα, και ο άλλος είτε γιατί μπορεί να μετακινηθεί εύκολα από τη στερεή φάση προς το εδαφικό διάλυμα. Κατά κύριο λόγο όμως, ο φώσφορος στο έδαφος είναι από μέτρια έως δύσκολα αφομοιώσιμος, ή επειδή μπορεί να είναι προσροφημένος στη στερεή φάση με ισχυρές δυνάμεις, ή επειδή υπάρχει η πιθανότητα να εμφανίζεται με τη μορφή δυσδιάλυτων φωσφορικών ενώσεων που απελευθερώνουν το φώσφορο πολύ αργά στο εδαφικό διάλυμα (**Σινάνης ,2015.**)

3.2 Μορφές φωσφόρου στο έδαφος

Οι μορφές με τις οποίες υπάρχει ο φώσφορος (P) σε στερεή φάση του εδάφους είναι οι εξής:

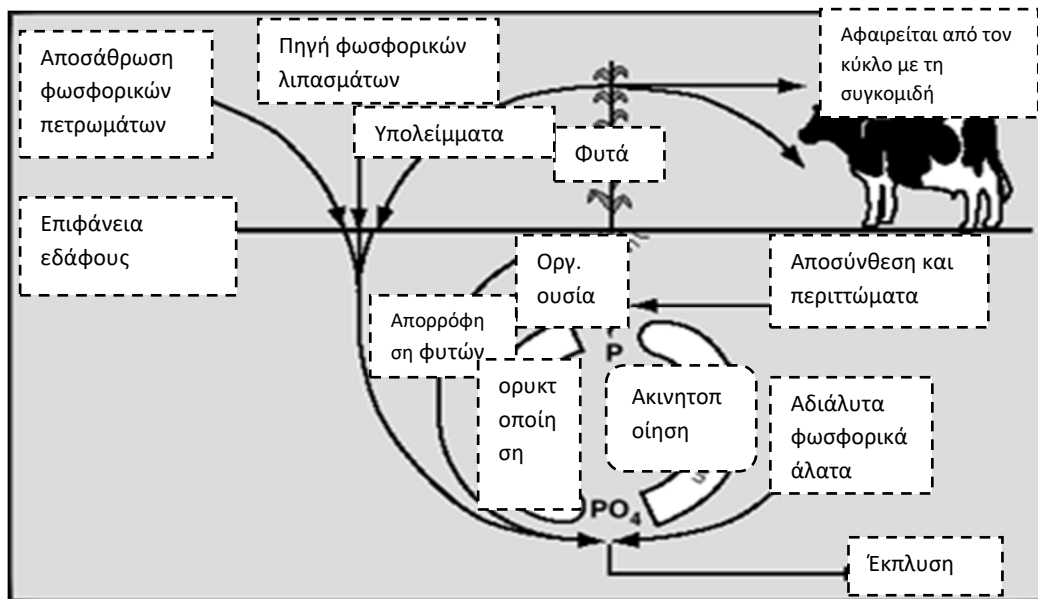
- **Οργανικός φώσφορος.** Ο οποίος αντιπροσωπεύει το 50% περίπου του φωσφόρου της στερεής φάσης. Η συνεισφορά του στη θρέψη των φυτών είναι κατά κύριο λόγο έμμεση, αφού πρέπει να υποστεί ανοργανοποίηση σε συνεργασία με τους μικροοργανισμούς του εδάφους, έτσι ώστε να εμφανιστεί στο εδαφικό διάλυμα σε προσιτή μορφή για τα φυτά. Η ανοργανοποίηση του P, μελετήθηκε σε σχέση με την αναλογία C:N:P στο έδαφος. Η άριστη αναλογία

ανάμεσα σε αυτά τα 3 στοιχεία είναι 100/10/1. Σε περίπτωση, που η σχέση C/P=200/1 ή μικρότερη τότε προκύπτει ανοργανοποίηση του οργανικού φωσφόρου. Όμως, εάν η σχέση C/P=300/1 τότε ο φώσφορος αδρανοποιείται **(Σινάνης, 2016)** Ο ρυθμός της ανοργανοποίησης του οργανικού φωσφόρου σε εύκρατες περιοχές, όπως η χώρα μας, είναι αρκετά αργός με αποτέλεσμα οι ποσότητες φωσφόρου που απελευθερώνονται να έχουν πολύ μικρή συνεισφορά στη θρέψη των φυτών. Για αυτό το λόγο, μπορεί να ισχυριστεί κανείς με πλήρη σιγουριά, ότι τα φυτά λαμβάνουν το φώσφορο κυρίως από τις ανόργανες φωσφορικές ενώσεις **(Σινάνης, 2015.)**

- **Προσροφημένος φώσφορος.** Τα συστατικά του εδάφους τα οποία είναι υπεύθυνα για την προσρόφηση των φωσφορικών ανιόντων είναι το ανθρακικό ασβέστιο, τα ορυκτά της αργίλου, και τα ελεύθερα οξείδια του σιδήρου και αργιλίου. Από τον προσροφημένο φώσφορο ελευθερώνεται με ευκολία μόνο ένα μέρος στο εδαφικό διάλυμα ώστε να γίνει διαθέσιμος στα φυτά, ενώ ο υπόλοιπος συγκρατείται ισχυρά και κατατάσσεται στον δύσκολα αφομοιώσιμο φώσφορο. Στο εδαφικό διάλυμα, η ποσότητα του φωσφόρου κυμαίνεται από 0,1-1 mg/L και η μορφή με την οποία υπάρχει σε αυτό, εξαρτάται από την τιμή του pH. Σε ένα υδατικό διάλυμα με pH μικρότερο από 2 επικρατούν αδιάστατα μόρια H_3PO_4 , σε διάλυμα με pH από 3 έως 6,5 επικρατούν τα $H_2PO_4^-$, από 7,5 έως 12 κυριαρχούν τα HPO_4^{2-} και σε διάλυμα με pH μεγαλύτερο από 12 επικρατούν τα PO_4^{3-} . Άρα,

καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι σε ένα εδαφικό διάλυμα του οποίου το pH, κυμαίνεται από 5,5 μέχρι 7,5, επικρατούν τα ιόντα H_2PO_4^- και HPO_4^{2-} (Σινάνης, 2015.)

- **Δυσδιάλυτες ανόργανες φωσφορικές ενώσεις.** Αυτού του είδους οι ενώσεις, εξαρτώνται από το pH των εδαφών. Έτσι, σε εδάφη αλκαλικής αντίδρασης, στα οποία επικρατεί το ασβέστιο, ο φώσφορος εμφανίζεται με τη μορφή φωσφορικού διασβεστίου ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ή φωσφορικού τετρασβεστίου και οκτασβεστίου ($\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ($\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Αντίθετα, στα όξινα εδάφη κυριαρχούν κυρίως τα ιόντα Fe^{3+} και Al^{3+} και ο $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Στρεγκίτης) ή $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Βαρισκίτης). Άλλα παραδείγματα δυσδιάλυτων ανόργανων φωσφορικών αλάτων είναι ο φθόριο-απατίτης ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), ο υδροξυαπατίτης ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) κ.τ.λ. Η ποσότητα φωσφόρου που λαμβάνεται από τα φυτά από τέτοιου είδους ενώσεις ρυθμίζεται κυρίως από τα ποσοστά διαλυτότητάς τους και ο φώσφορος αυτός ανήκει επίσης στην κατηγορία του δύσκολα αφομοιώσιμου φωσφόρου (Σινάνης, 2015.)



Εικόνα 1. Συνοπτική απεικόνιση του κύκλου του φωσφόρου στο έδαφος.

(Πηγή: https://www.ctahr.hawaii.edu/mauisoil/c_nutrients02.aspx)

3.3 Απορρόφηση φωσφόρου στο έδαφος

1. Ισορροπημένη θρέψη αγρού

Οι επαρκείς ποσότητες άλλων φυτικών θρεπτικών συστατικών τείνουν να αυξάνουν την απορρόφηση του φωσφόρου από το έδαφος. Η εφαρμογή αζωτούχων μορφών αζώτου με φωσφόρο αυξάνει την πρόσληψη φωσφόρου από ένα λίπασμα σε σύγκριση με την εφαρμογή του λιπάσματος φωσφόρου μόνο ή την εφαρμογή των αζωτούχων και φωσφορικών λιπασμάτων ξεχωριστά. Οι εφαρμογές θείου συχνά αυξάνουν τη διαθεσιμότητα του P σε ουδέτερα ή βασικά εδάφη, όπου ο

φωσφόρος στο έδαφος υπάρχει ως φωσφορικό ασβέστιο(**Griffith Dr. B, n.d**)

2. Θερμοκρασία εδάφους/ αερισμός/ υγρασία και συμπίεση

Η απορρόφηση του φωσφόρου από το φυτό μειώνεται λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας του εδάφους και του κακού αερισμού του. Τα πρώτα λιπάσματα που περιέχουν υδατοδιάλυτο φωσφόρο είναι πολύ πιο πιθανό να αυξήσουν την ανάπτυξη των καλλιεργειών κατά τη διάρκεια δροσερού καιρού. Η υπερβολική υγρασία του εδάφους ή η συμπίκνωση του εδάφους μειώνει την παροχή οξυγόνου στο έδαφος και μειώνει την ικανότητα των φυτικών ριζών να απορροφούν φωσφόρο του εδάφους. Η συμπίκνωση μειώνει τον αερισμό και τον πόρο στην ριζική ζώνη. Αυτό μειώνει την πρόσληψη φωσφόρου και την ανάπτυξη των φυτών. Η συμπίκνωση μειώνει επίσης τον όγκο του εδάφους που διεισδύουν οι ρίζες των φυτών, περιορίζοντας τη συνολική τους πρόσβαση στο φώσφορο του εδάφους(**Griffith Dr. B, n.d**)

3.4 Συγκράτηση φωσφόρου στο έδαφος

Ο διαλυτός φωσφόρος, μπορεί να προέρχεται είτε από λίπασμα είτε από φυσικές καιρικές συνθήκες, αντιδρά με άργιλο, σίδηρο και αλουμίνιο στο έδαφος, και μετατρέπεται εύκολα σε λιγότερο διαθέσιμες μορφές με τη διαδικασία της συγκράτησης του φωσφόρου. Λόγω αυτών των διαδικασιών συγκράτησης, ο φωσφόρος κινείται λιγότερο από μια ίντσα στα περισσότερα εδάφη, παραμένει κοντά στην τοποθεσία από την οποία προήλθε και οι καλλιέργειες απορροφούν σπάνια περισσότερο από το 20% του φωσφορικού λιπάσματος κατά την πρώτη περίοδο

καλλιέργειας μετά την εφαρμογή. Ως αποτέλεσμα, λίγος φωσφόρος εδάφους χάνεται με έκπλυση. Αυτός ο σταθερός, υπολειπόμενος φωσφόρος παραμένει στη ρίζα και θα είναι σχετικά αργά διαθέσιμος στις επόμενες καλλιέργειες. Η συγκομιδή των καλλιεργειών αλλά και η διάβρωση του εδάφους και είναι οι κυριότεροι λόγοι απώλειας φωσφόρου στο έδαφος (**Griffith Dr. B, n.d**)

Η συγκράτηση του P στο έδαφος εξαρτάται από τέσσερις διαφορετικούς παράγοντες:

1.Οργανική ουσία. Τα εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία περιέχουν σημαντικές ποσότητες οργανικού φωσφόρου που βοηθούν στην ανάπτυξη των φυτών. Εκτός από την παροχή φωσφόρου, η οργανική ουσία δρα επίσης ως χηλικός παράγοντας καθώς συνδυάζεται με σίδηρο, αποτρέποντας έτσι τον σχηματισμό αδιάλυτων φωσφορικών σιδήρου. Εφαρμογές οργανικών ουσιών όπως κοπριά, υπολείμματα φυτών ή καλλιέργειες πράσινης κοπριάς σε εδάφη με υψηλό pH, παρέχουν φωσφόρο και όξινες ενώσεις κατά την αποσύνθεση, οι οποίες αυξάνουν τη διαθεσιμότητα ορυκτών μορφών φωσφόρου στο έδαφος (**Griffith Dr. B, n.d**)

2. Χρόνος επαφής φωσφόρου με το έδαφος. Η συγκράτηση του φωσφόρου στο έδαφος αυξάνεται με το χρόνο επαφής μεταξύ διαλυτού φωσφόρου και σωματιδίων εδάφους. Κατά συνέπεια, επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερη χρήση του φωσφορικού λιπάσματος με την

εφαρμογή του λιπάσματος λίγο πριν από τη φύτευση της καλλιέργειας. Αυτή η πρακτική είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική σε εδάφη με υψηλή ικανότητα συγκράτησης φωσφόρου. Στις παράκτιες πεδιάδες, τα λιπάσματα μπορούν να εφαρμοστούν αρκετούς μήνες πριν από τη φύτευση με μικρή ή καθόλου μείωση της διαθεσιμότητας του φωσφορικού λιπάσματος στη σοδειά. Η δέσμευση λιπάσματος για καλλιέργειες σειράς είναι επίσης πολύ πιο πιθανό να αυξήσει την αποτελεσματικότητα του λιπάσματος φωσφόρου σε εδάφη υψηλής ικανότητας συγκράτησης φωσφόρου από ό, τι σε εδάφη χαμηλότερης ικανότητας (**Griffith Dr. B, n.d**)

3.ΡΗ. Η καθίζηση του φωσφόρου ως ελαφρώς διαλυτό φωσφορικό ασβέστιο συμβαίνει σε ασβεστολιθικά εδάφη με τιμές pH περίπου 8. Υπό όξινες συνθήκες, ο φωσφόρος καθιζάνει ως φωσφορικός σίδηρος(Fe) ή αλουμίνιο (Al) χαμηλής διαλυτότητας. Η μέγιστη διαθεσιμότητα φωσφόρου εμφανίζεται γενικά σε εύρος pH από 5,5 έως 7,0. Η διατήρηση του pH του εδάφους σε αυτό το εύρος ευνοεί επίσης την παρουσία ιόντων $H_2PO_4^-$, τα οποία απορροφώνται ευκολότερα από το φυτό από ότι τα ιόντα HPO_4^+ , τα οποία εμφανίζονται σε τιμές pH άνω του 7,0 (**Griffith Dr. B, n.d**)

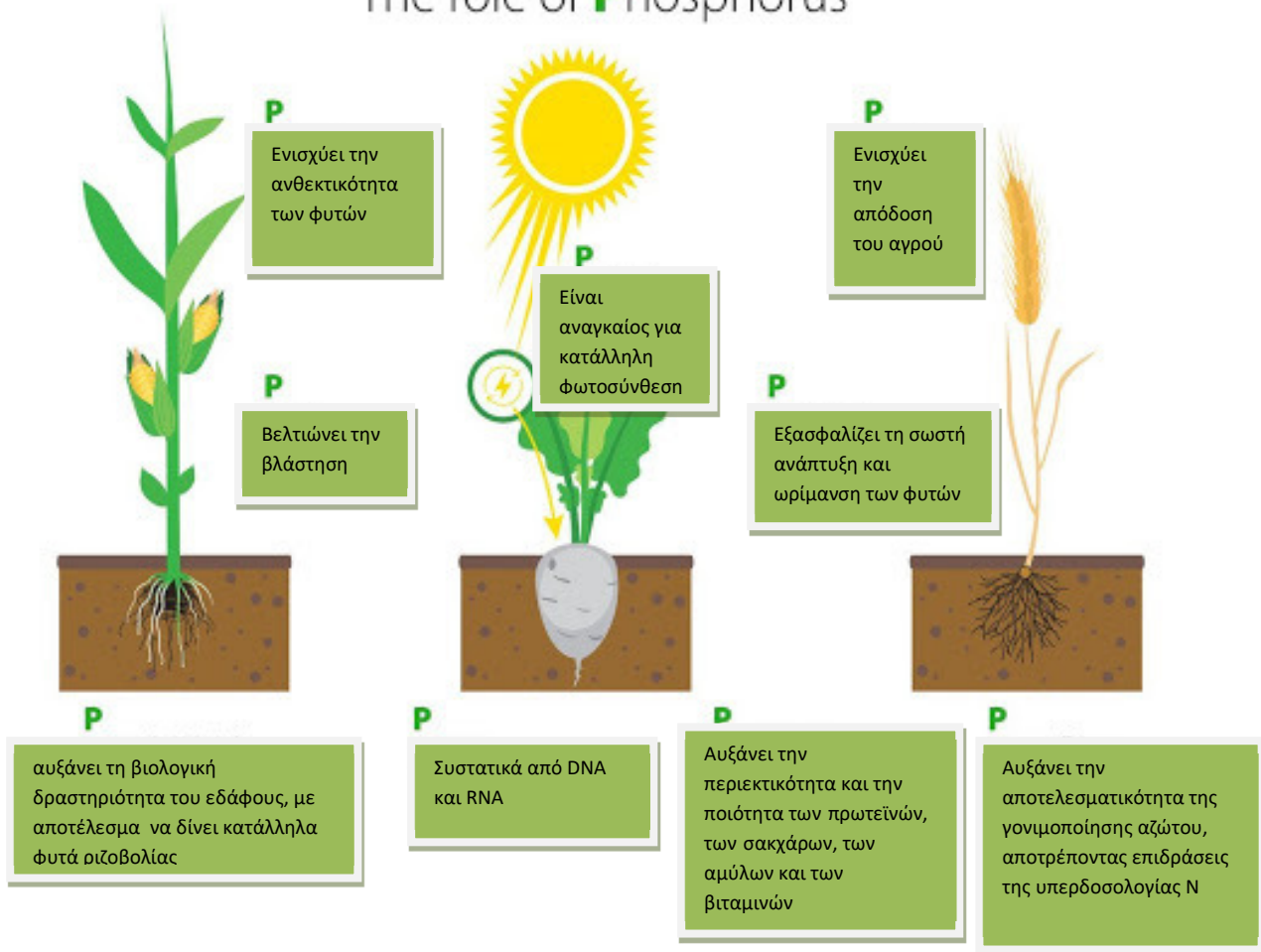
4.Ορυκτά της αργίλλου. Τα σωματίδια αργίλλου τείνουν να συγκρατούν ή να στερεώνουν τον φώσφορο στα εδάφη. Κατά συνέπεια, τα εδάφη με λεπτή υφή όπως τα αργιλώδη εδάφη έχουν μεγαλύτερη ικανότητα

στερέωσης φωσφόρου από τα αμμώδη, χονδροειδή υφή εδάφη. Οι άργιλοι τύπου 1: 1 (καολινίτης) έχουν μεγαλύτερη ικανότητα στερέωσης φωσφόρου από τους αργίλους τύπου 2: 1 (μοντμοριλονίτης, λίτης, βερμικουλίτης). Τα εδάφη που σχηματίζονται υπό υψηλές βροχοπτώσεις και υψηλές θερμοκρασίες περιέχουν μεγάλες ποσότητες καολινιτικών αργίλων, και επομένως δεσμεύουν και συγκρατούν μεγαλύτερη ποσότητα φωσφόρου. **(Θεριός, 2005)**

4. Φώσφορος στα φυτά

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, ο φωσφόρος (P) παίζει καθοριστικό ρόλο στο έδαφος και κατ' επέκταση στα φυτά, καθώς είναι ζωτικής σημασίας για την ανάπτυξη φυτών και βρίσκεται σε κάθε ζωντανό φυτικό κύτταρο. Συμμετέχει σε πολλές βασικές λειτουργίες, συμπεριλαμβανομένης της μεταφοράς της ενέργειας, της φωτοσύνθεσης του μετασχηματισμού σακχάρων και αμύλου, της κίνησης θρεπτικών στοιχείων εντός του φυτού αλλά και της μεταφοράς των γενετικών χαρακτηριστικών από τη μία γενιά στην επόμενη.

The role of **P**hosphorus



Εικόνα 2. Ο ρόλος και οι ιδιότητες του φωσφόρου στα φυτά. Εδώ απεικονίζεται ως παράδειγμα το καλαμπόκι.

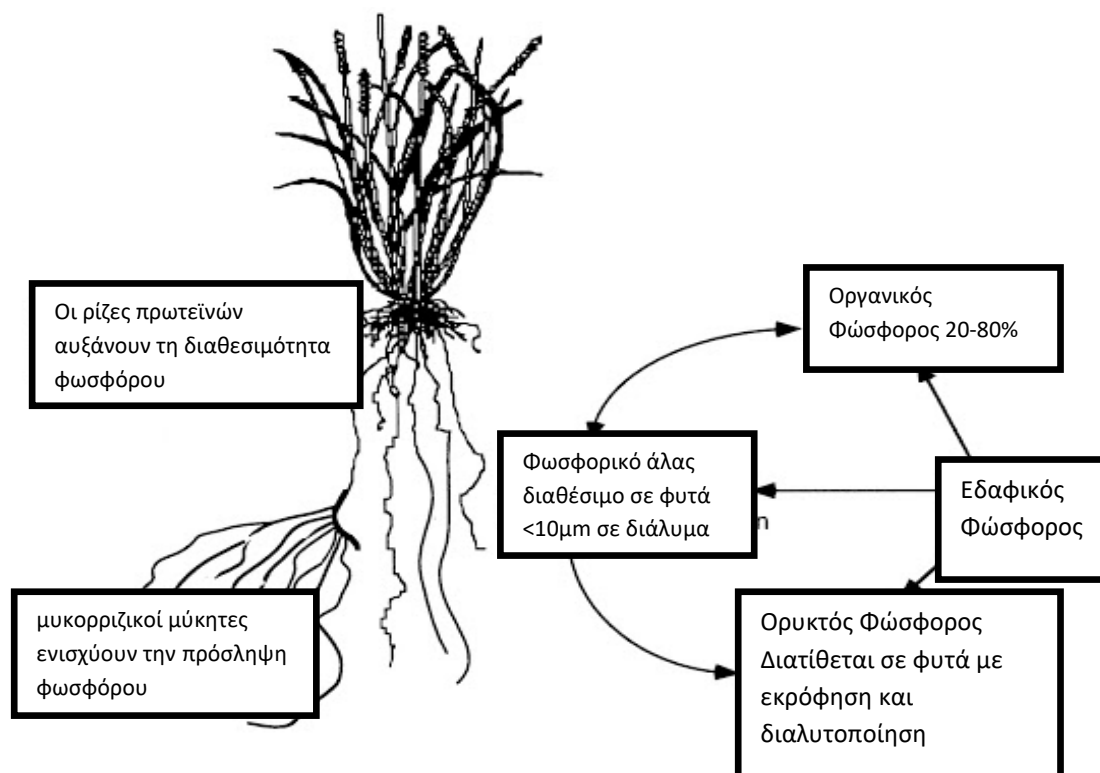
(Πηγή: <https://shellsfeed.com/phosphorus-plant-roles/>)

4.1. Πρόσληψη και μεταφορά φωσφόρου

Ο φώσφορος εισέρχεται στο φυτό μέσα από τις ρίζες και από τα πιο εξωτερικά στρώματα της ρίζας. Η πρόσληψη, διευκολύνεται από μυκορριζικούς μύκητες που αναπτύσσονται σε συνεργασία με τις ρίζες άλλων καλλιεργειών. Ο φώσφορος (P) λαμβάνεται ως κύριο ορθοφωσφορικό ιόν $H_2PO_4^-$ αλλά μερικές φορές απορροφάται ακόμη ως

δευτερογενές ορθοφωσφορικό HPO_4 . Αυτή η τελευταία μορφή αυξάνεται όσο αυξάνεται και το pH του εδάφους.

Μόλις εισαχθεί ο φώσφορος στη ρίζα του φυτού, μπορεί να αποθηκευτεί στη ρίζα ή να μεταφερθεί στα άνω τμήματα του φυτού. Μέσα από διάφορες χημικές αντιδράσεις, ενσωματώνεται σε οργανικές ενώσεις, συμπεριλαμβανόμενων των νουκλεϊκών οξέων (DNA και RNA), φωσφοπρωτεϊνών, φωσfolιπίδια, σάκχαρο, φωσφορικά άλατα, ένζυμα και πλούσιες σε ενέργεια φωσφορικές ενώσεις όπως για παράδειγμα, αδενοσίνη-τριφωσφορική (ATP). Αυτό βρίσκεται σε όλες τις οργανικές μορφές, καθώς και το ανόργανο φωσφορικό ιόν, μετακινείται σε όλο το φυτό όπου είναι διαθέσιμο για περαιτέρω αντιδράσεις (Functions of Phosphorus in Plants (1999, No. 1))



Εικόνα 3. Πρόσληψη φωσφόρου από τα φυτά. Από το έδαφος στο κύτταρο.

(Πηγή: <http://www.plantphysiol.org/content/116/2/447>)

4.2 Ενεργειακές αντιδράσεις των φυτών

Όπως προαναφέραμε, ο φώσφορος διαδραματίζει ζωτικό ρόλο σε κάθε διεργασία του φυτού που περιλαμβάνει μεταφορά ενέργειας. Φωσφορικό άλας υψηλής ενέργειας που διατηρήθηκε ως μέρος των χημικών δομών της διφωσφορικής αδενοσίνης (ADP) και του ATP, είναι η πηγή ενέργειας που οδηγεί το πλήθος των χημικών αντιδράσεων μέσα στο φυτό. Όταν ADP και ATP μεταφέρουν το φωσφορικό άλας υψηλής ενέργειας σε άλλα μόρια τότε προκύπτει φωσφορυλίωση), η οποία έχει οριστεί για πολλές βασικές διαδικασίες που θα προκύψουν(**Functions of Phosphorus in Plants (1999, No. 1)**)

4.3 Φωτοσύνθεση

Η πιο σημαντική χημική αντίδραση στη φύση είναι η φωτοσύνθεση. Χρησιμοποιεί ενεργειακό φως παρουσία της χλωροφύλλης για να συνδυάσει CO₂ και H₂O σε απλά σάκχαρα με την ενέργεια να αιχμαλωτίζεται στο ATP. Το ATP στη συνέχεια, είναι διαθέσιμο ως πηγή ενέργειας για πολλές άλλες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται εντός του φυτού και τα σάκχαρα χρησιμοποιούνται ως δομικά στοιχεία για την

παραγωγή άλλων δομικών στοιχείων και συστατικών αποθήκευσης(**Functions of Phosphorus in Plants (1999, No. 1)**)

4.4 Γενετική μεταφορά

Ο φώσφορος όντας ζωτικό συστατικό από ουσίες που αποτελούν δομικά στοιχεία γονιδίων και χρωμοσωμάτων. Είναι ένα ουσιαστικό μέρος της διαδικασίας μεταφοράς του γενετικού κώδικα, από τη μία γενιά στην επόμενη, παρέχοντας ένα «πλάνο» για όλες τις πτυχές της ανάπτυξης των φυτών. Απαιτείται αρκετή παροχή φωσφόρου για την ανάπτυξη νέων κυττάρων και για την μεταφορά του γενετικού κώδικα από το ένα κύτταρο στο άλλο καθώς δημιουργούνται παράλληλα νέα κύτταρα. Μεγάλες ποσότητες φωσφόρου βρίσκονται σε σπόρους και φρούτα όπου πιστεύεται ότι είναι απαραίτητο για σχηματισμό σπόρων και ανάπτυξη. Είναι επίσης συστατικό της φυτίνης, μια κύρια μορφή αποθήκευσης του φωσφόρου σε σπόρους. Ακόμη, 50% του συνολικού P βρίσκεται σε σπόρους όσπριων και 60-70% βρίσκεται σε δημητριακά και αποθηκεύεται ως φυτίνη ή ως στενά συνδεδεμένες ενώσεις. Όμως, σε περίπτωση ανεπάρκειας φωσφόρου μπορεί να φέρει μείωση των σπόρων σε μέγεθος, αριθμό και βιωσιμότητα(**Functions of Phosphorus in Plants (1999, No. 1)**)

4.5 Μεταφορά θρεπτικών συστατικών

Τα φυτικά κύτταρα μπορούν να συσσωρεύουν θρεπτικά συστατικά σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις απ' ότι υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα που τις περιβάλλει. Αυτό επιτρέπει στις ρίζες να εξάγουν θρεπτικά συστατικά από το έδαφος, το οποίο αποτελεί λύση σε περίπτωση που

υπάρξουν πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων. Η μετακίνηση των θρεπτικών συστατικών μέσα στο φυτό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μεταφορά μέσω των κυτταρικών μεμβρανών, η οποία απαιτεί ενέργεια για να αντισταχθεί στις δυνάμεις της όσμωσης(**Functions of Phosphorus in Plants (1999, No. 1)**)

4.6 Ανεπάρκεια φωσφόρου

Ο επαρκής φώσφορος, επιτρέπει στις διαδικασίες να περιγραφούν περισσότερο για να λειτουργούν σε βέλτιστες τιμές και η ανάπτυξη του φυτού να εξελίσσεται με κανονικό ρυθμό. Όταν ο φώσφορος είναι ανεπαρκής, παρατηρείται εντυπωσιακή μείωση της επέκτασης των φύλλων της επιφάνειας τους αλλά και των αριθμών τους. Η ανάπτυξη βλαστών επηρεάζεται περισσότερο από την ανάπτυξη της ρίζας, η οποία οδηγεί σε ανάλογη μείωση ξηρού βάρους. Ωστόσο, η ανάπτυξη των ριζών μειώνεται εξίσου από την έλλειψη φωσφόρου, οδηγώντας σε λιγότερη μάζα ριζών για να φτάσει στο νερό και στα θρεπτικά συστατικά. Γενικότερα, ο ελλιπής φώσφορος επιβραδύνει τις διαδικασίες χρήσης υδατανθράκων, ενώ η παραγωγή υδατανθράκων συνεχίζεται μέσω της φωτοσύνθεσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τη συσσώρευση υδατανθράκων και την ανάπτυξη ενός σκούρου πράσινου χρώματος στα φύλλα. Σε ορισμένα φυτά, με έλλειψη P, τα φύλλα αναπτύσσουν περίπου ένα μωβ σκούρο χρώμα (πχ. ντομάτα, καλαμπόκι). Παρόλο που ο φώσφορος κινείται εύκολα στο εσωτερικό των φυτών, όταν υπάρχει έλλειψη αυτού, ο φώσφορος μετατοπίζεται από παλαιότερους ιστούς σε ενεργούς μερισματικούς ιστούς, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται συμπτώματα ανεπάρκειας φυλλώματος που εμφανίζονται στο κάτω

τιμήμα του φυτού. Ωστόσο, τέτοια συμπτώματα δεν εμφανίζονται πολύ συχνά στον αγρό εκτός από την απώλεια απόδοσης. Άλλες επιπτώσεις στην ανεπάρκεια φωσφόρου στην ανάπτυξη των φυτών, συμπεριλαμβάνονται η καθυστερημένη ωρίμανση, μείωση ποιότητας και μειωμένη αντίσταση στις ασθένειες(**Functions of Phosphorus in Plants (1999, No. 1)**)



Εικόνα 4. Παράδειγμα έλλειψης φωσφόρου στη ντομάτα.

Πηγή: (<https://extension.umd.edu/hgic/topics/phosphorus-deficiency-vegetables>)



Εικόνα 5. Παράδειγμα έλλειψης

φωσφόρου στο καλαμπόκι

Πηγή: (https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphorus_deficiency)

5.Λιπάσματα- Λιπάνσεις

5.1. Γενικότερα για την λίπανση και τα λιπάσματα

Η λίπανση είναι μια απαραίτητη διαδικασία η οποία θα πρέπει να πραγματοποιείται σε κάθε είδους καλλιέργεια. Η λίπανση αποτελεί ουσιαστικά την προσπάθεια του γεωργού να έχει όσο το δυνατόν γίνεται καλύτερη ποιοτική αλλά και οικονομική απόδοση στις καλλιέργειες του. Συνεπώς, καταλαβαίνουμε ότι είναι μια μέθοδος που προέρχεται από εκατοντάδες χρόνια πριν χρησιμοποιώντας κοπριά και φυτικά υπολείμματα, κάτι το οποίο άλλαξε με την πάροδο του χρόνου λόγω της παγκόσμιας βιομηχανίας παραγωγής λιπασμάτων .

Λίπασμα ονομάζεται οποιοδήποτε υλικό φυσικής ή συνθετικής

προέλευσης (εκτός φυσικά από τον ασβέστη) που εφαρμόζεται σε εδάφη ή σε φυτικούς ιστούς για την παροχή ενός ή περισσότερων θρεπτικών συστατικών τα οποία είναι βασικά για την ανάπτυξη των φυτών ή για την αντιμετώπιση της ανεπάρκειας των φυτικών θρεπτικών συστατικών. Υπάρχουν πολλές πηγές λιπασμάτων, τόσο φυσικής όσο και βιομηχανικής παραγωγής. Οποιοδήποτε φυσικό ή κατασκευασμένο υλικό που περιέχει τουλάχιστον 5% ενός ή περισσότερων από τα τρία κύρια θρεπτικά συστατικά - άζωτο (N), φωσφόρο (P) ή κάλιο (K) - μπορεί να θεωρηθεί λίπασμα. Τα βιομηχανικά λιπάσματα αναφέρονται μερικές φορές ως «ορυκτά» λιπάσματα. Τα λιπάσματα περιέχουν πολλές αναλογίες βασικών στοιχείων (N, P, K, κ.λπ.) και δευτερεύοντα (Zn, Mn, Fe κ.λπ.) στοιχεία, καθώς και υπολείμματα ζωικών οργανισμών. Αυτός ο ορισμός περιλαμβάνει τόσο τα ανόργανα (ορυκτά) όσο και τα οργανικά λιπάσματα, αλλά και τα βελτιωτικά εδάφους, ασβέστη και γύψο, τα οποία μπορούν να συνεισφέρουν στην ανάπτυξη των φυτών αυξάνοντας τη διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών που βρίσκονται ήδη στο έδαφος ή αλλάζοντας ακόμη και τη φυσική δομή του εδάφους (**Chandini et al., 2019**)

Τα λιπάσματα συνήθως παρέχουν τα ακόλουθα θρεπτικά συστατικά σε διάφορες αναλογίες:

Τρία Κύρια Μακροθρεπτικά συστατικά:

- Το **Άζωτο (N)** ,είναι ένα σημαντικό συστατικό και από τις πιο σημαντικές φυτικές ουσίες καθώς συμβάλλει στην υψηλή φωτοσυνθετική δραστηριότητα και στην ανάπτυξη φύλλων, τα

οποία παρουσιάζουν έντονο σκούρο πράσινο χρώμα.

- Ο **Φώσφορος (P)**, έχει πολλαπλή δραστηριότητα όπως μεταφορά ενέργειας, ανάπτυξη ριζών, ανθέων, σπόρων, φρούτων.
- Το **Κάλιο (K)**: χρησιμεύει ως ενεργοποιητής ενζύμων που χρησιμοποιούνται στη φωτοσύνθεση και την αναπνοή, βοηθά στη διαμόρφωση καλύτερων ποιοτικών χαρακτηριστικών (γεύση, χρώμα κλπ).

Τρία δευτερεύοντα μακροθρεπτικά συστατικά:

- Το **Ασβέστιο (Ca)**, είναι απαραίτητο για την αύξηση και τη διαίρεση των κυττάρων, και έχει την ιδιότητα να μετακινείται με αργό ρυθμό.
- Το **Μαγνήσιο (Mg)**, Το μαγνήσιο είναι το πιο σημαντικό από όλα τα ιχνοστοιχεία, καθώς είναι βασικό στοιχείο του μορίου της χλωροφύλλης και της φωτοσύνθεσης. Συμμετέχει, ακόμη, σαν συνένζυμο σε όλες σχεδόν τις δράσεις μέσα στο κύτταρο και στην σύνθεση ζαχάρων, πρωτεϊνών, βιταμινών, και λιπιδίων.
- Το **Θείο (S)**, είναι ένα δομικό συστατικό ορισμένων αμινοξέων και βιταμινών και είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη και τη λειτουργία των χλωροπλαστών. Βρίσκεται στα σύμπλοκα σιδήρου-θείου των αλυσίδων μεταφοράς ηλεκτρονίων στη φωτοσύνθεση. Απαιτείται για στερέωση N_2 από όσπρια και μετατροπή νιτρικών σε αμινοξέα και μετά σε πρωτεΐνη.

Μικροθρεπτικά συστατικά

- Ο **Χαλκός (Cu)**, συμμετέχει σε αντιδράσεις σχηματισμού του οξυγόνου και αποβολής του από το φυτό. Ακόμη, παίζει ρόλο στον σχηματισμό των μελανίνων, οι οποίες είναι χρωστικές ουσίες που δίνουν την ωραία όψη του ώριμου στα φρούτα.
- Ο **Σίδηρος (Fe)**, είναι απαραίτητος για τη φωτοσύνθεση και υπάρχει ως ενζυμικός συμπαράγοντας στα φυτά.
- Το **Μαγγάνιο (Mn)**, είναι απαραίτητο για τη φωτοσύνθεση, και την ανάπτυξη ριζών των φυτών.
- Το **Μολυβδαίνιο (Mo)**, είναι ένας συμπαράγοντας για τα ένζυμα που είναι σημαντικά στην οικοδόμηση αμινοξέων και εμπλέκεται στον μεταβολισμό του αζώτου. Επίσης, αυξάνει την αντοχή σε ασθένειες.
- Ο **Ψευδάργυρος (Zn)**, απαιτείται σε μεγάλο αριθμό ενζύμων και παίζει ουσιαστικό ρόλο στη μεταγραφή του DNA.
- Το **Βόριο (B)**, έχει πολλές λειτουργίες μέσα σε ένα φυτό: επηρεάζει την άνθηση και την καρποφορία, τη βλάστηση της γύρης, την κυτταρική διαίρεση κλπ.
- Το **Πυρίτιο (Si)**, ενισχύει τα κυτταρικά τοιχώματα, βελτιώνει την άμυνα των φυτών, την υγεία και την παραγωγικότητα.
- Το **Κοβάλτιο (Co)**, είναι απαραίτητο για τη σταθεροποίηση του αζώτου από τα βακτήρια στερέωσης του αζώτου που σχετίζονται με τα όσπρια και άλλα φυτά.
- Το **Βανάδιο (V)**, μπορεί να απαιτείται από ορισμένα φυτά, αλλά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Μπορεί ακόμη να αντικαταστήσει το μολυβδαίνιο. Οπότε θεωρείται από τα λιγότερο σημαντικά

μικροθρεπτικά στοιχεία (Chandini et al., 2019)

5.2 Ρόλος λιπασμάτων στη γεωργία, παράγοντες καθορισμού και τρόποι προσδιορισμού λιπαντικών αναγκών

Ρόλος λιπασμάτων στη γεωργία

Όπως είδαμε και προηγουμένως η εφαρμογή λιπασμάτων παίζει καθοριστικό ρόλο στην ορθή και πλήρη ανάπτυξη των φυτών και στη διατήρηση γονιμότητας του εδάφους. Η σπουδαιότητα των λιπασμάτων σε όλα αυτά αναγνωρίζεται από τον 20ο αιώνα μέχρι και σήμερα διότι επιτυγχάνει:

- ✓ την συντήρηση και συμπλήρωση φυσικής γονιμότητας του εδάφους ώστε οι απαιτήσεις των καλλιεργειών να ικανοποιούνται στον μέγιστο βαθμό.
- ✓ την αναπλήρωση των θρεπτικών συστατικών που μπορεί να απομακρύνονται λόγω πιθανών φυσικοχημικών διεργασιών.
- ✓ την αποκατάσταση δυσμενών συνθηκών εδάφους σε κάθε περίπτωση
- ✓ την προστασία των φυτών από ασθένειες (Καούρης, 2002)

Τα τελευταία περίπου 30 χρόνια η κατανάλωση των λιπασμάτων έχει αυξηθεί ραγδαία διότι μαζί με την κάλυψη των αναγκών των

καλλιεργειών καλύπτονται και οι επισιτιστικές ανάγκες με αποτέλεσμα και την οικονομική ανάπτυξη ως ένα βαθμό. Βέβαια, αξίζει να σημειωθεί ότι πέρα από την κάλυψη των γεωργικών και ανθρώπινων αναγκών, η εφαρμογή λιπασμάτων στοχεύει στην αειφορία του εδάφους. Δηλαδή σκοπός είναι αυτές οι ευνοϊκές προϋποθέσεις να καλύπτουν τις σημερινές γενεές αλλά κυρίως και τις επόμενες. Να προστατεύει το περιβάλλον και να προσφέρει στους ανθρώπους καλή ποιότητα προϊόντων.

Παράγοντες καθορισμού λιπαντικών αναγκών και τρόποι προσδιορισμού λιπαντικών αναγκών

Οι παράγοντες που καθορίζουν τις λιπαντικές ανάγκες των εδαφών είναι:

- ✓ η σύσταση του εδάφους
- ✓ το pH
- ✓ η θρεπτική κατάσταση των καλλιεργειών
- ✓ οι ποικιλίες που καλλιεργούνται
- ✓ το ύψος των βροχών (παγετοί, τυχόν ιδιομορφίες κλπ(**Ρούσσοι, χ·χ**))

Τρόποι προσδιορισμού λιπαντικών αναγκών

Οι τρόποι προσδιορισμού λιπαντικών αναγκών είναι κατά κύριο λόγο δύο. Ο ένας τρόπος είναι εμπειρικά. Όταν λέμε εμπειρικά εννοούμε την ικανότητα των γεωργών να αντιλαμβάνονται:

- ✓ την ιδιομορφία της περιοχής
- ✓ τις βροχοπτώσεις
- ✓ το μήκος της βλάστησης-κατάσταση φύλλων (δηλαδή θρεπτική κατάσταση καλλιεργειών)
- ✓ μακροχρόνιες παρατηρήσεις(**Ρούσσοι, χ.χ**)

Ο άλλος τρόπος είναι με επιστημονικές μεθόδους. Πιο συγκεκριμένα:

- ✓ Πειράματα λίπανσης
- ✓ Φυλλοδιαγνωστική
- ✓ Ανάλυση εδάφους

Βέβαια, οι επιστημονικές μέθοδοι δεν ταυτίζονται ιδιαίτερα με τον εμπειρικό τρόπο. Κάθε επιστημονική μέθοδος παρουσιάζει μεν πλεονεκτήματα, όμως παρουσιάζει και αρκετά μειονεκτήματα.

- ✓ Η ανάλυση εδάφους αναδεικνύει την διαθεσιμότητα και τις μορφές θρεπτικών στοιχείων στο έδαφος και προσφέρει πληροφορίες για ορθή εφαρμογή τύπου λιπάσματος και για δέσμευση ή αλληλεπίδραση θρεπτικών στοιχείων. Παρόλα αυτά, με αυτή την μέθοδο δεν μπορούμε να ελέγξουμε την θρεπτική

κατάσταση της καλλιέργειας και πιθανές τροφοπενίες(**Ρούσσοι, χ.χ**)

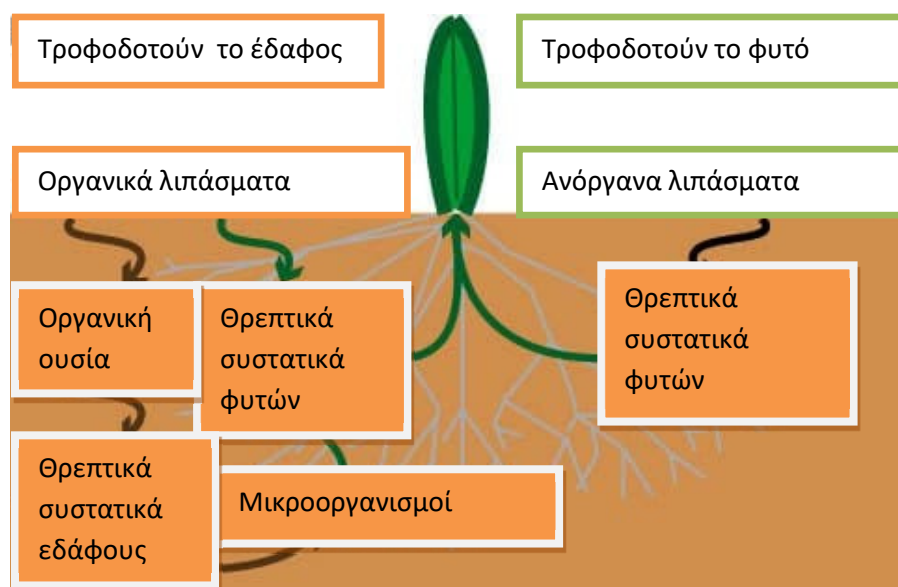
Η φυλλοδιαγνωστική έχει το πλεονέκτημα να προβλέπει και να αναγνωρίζει άμεσα τις τροφοπενίες, να προσδιορίζει την ποιότητα και ποσότητα λιπαντικών αναγκών, να ερμηνεύει τα πειράματα λίπανσης και να βγάζει τα αποτελέσματα αυτών. Όμως, παρουσιάζει μειονεκτήματα παρόμοια αλλά και διαφορές με την ανάλυση εδάφους. Δεν μπορεί να ερμηνεύσει τροφοπενίες, δεν αναγνωρίζει αλληλεπιδράσεις θρεπτικών στοιχείων σε αντίθεση με την ανάλυση εδάφους, δεν μπορεί να δώσει σωστό τύπο λιπάσματος και με βάση την ηλικία των φύλλων μεταβάλλεται η περιεκτικότητα των θρεπτικών στοιχείων (**Ρούσσοι, χ.χ**)

5.3 Οργανικά και ανόργανα λιπάσματα

Οργανικά λιπάσματα

Τα οργανικά λιπάσματα χρησιμοποιούνται από εκατοντάδες χρόνια πριν και κατατάσσονται στον φυσικό τρόπο λίπανσης. Για την ακρίβεια, τα χρησιμοποιούσαν περισσότερο ως βελτιωτικά παρά ως λιπάσματα. Προέρχονται από ζωικά περιττώματα, φυτικά υπολείμματα και ορυκτά. Κάποια παραδείγματα οργανικών λιπασμάτων είναι αναερόβια θαλάσσια αποθέματα, ασβεστόλιθοι (αποθέσεις ορυκτού κελύφους) και μερικά φωσφορικά πετρώματα (ορυκτά γκουανό). Η τύρφη, δεν προσφέρει θρεπτικά στοιχεία στα φυτά, αλλά έχει την ικανότητα να βελτιώνει τις ιδιότητες του εδάφους με αερισμό και απορρόφηση

νερού. Όμως, η κοπριά είναι αυτή η οποία αποτελεί την πιο συνηθισμένη οργανική μορφή λιπάσματος. Από την άλλη μεριά, όταν λέμε ανόργανα λιπάσματα, εννοούμε τα χημικά, συνθετικά, ή τεχνητά λιπάσματα. Κατηγοριοποιούνται σε: αζωτούχα, φωσφορικά, καλίου και ιχνοστοιχείων. Η ιδιότητα τους είναι να εμπλουτίζουν το έδαφος με όλα τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά και να δίνουν όσο το δυνατόν καλύτερη ποιότητα προϊόντων και μεγαλύτερες αποδόσεις οικονομικά αλλά και ποιοτικά. Όμως, εκτός από τις ευεργετικές τους ιδιότητες, περιλαμβάνουν τοξικές ουσίες που δημιουργούν κάποια προβλήματα τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο.



Εικόνα 6. Σύγκριση λειτουργίας οργανικών & ανόργανων λιπασμάτων

Πηγή: (<https://in.pinterest.com/pin/419257046537244293/>)

Ας δούμε τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των οργανικών και των ανόργανων λιπασμάτων.

Πλεονεκτήματα χρήσης οργανικών λιπασμάτων:

- Εκτός από την απελευθέρωση θρεπτικών ουσιών, βελτιώνουν τη δομή του εδάφους και αυξάνουν την ικανότητα του να συγκρατεί νερό και θρεπτικά συστατικά.
- Είναι ανανεώσιμα, βιοδιασπώμενα και φιλικά προς το περιβάλλον
- Πολύ λίγες πιθανότητες για συγκέντρωση χημικών ουσιών και αλάτων.
- Έχουν βραδεία λειτουργία, οπότε είναι δύσκολο να υπερλιπάνουμε και να καταστραφεί η καλλιέργεια. **(Farmacon Team, 2020)**

Μειονεκτήματα χρήσης οργανικών λιπασμάτων:

- Δεν δρουν γρήγορα
- Οι αναλογίες θρεπτικών ουσιών είναι συνήθως άγνωστες και το συνολικό ποσοστό είναι χαμηλότερο από αυτό των χημικών λιπασμάτων.
- Πρέπει να υπάρχουν μικροοργανισμοί για να διασπάσουν και να απελευθερώσουν θρεπτικά συστατικά στο έδαφος. Δεδομένου ότι χρειάζονται ζέστη και υγρασία για να λειτουργήσουν, η αποτελεσματικότητα του οργανικού λιπάσματος περιορίζεται εποχιακά. **(Farmacon Team, 2020)**

Πλεονεκτήματα χρήσης ανόργανων λιπασμάτων:

- Έχουν γρήγορη δράση και τα φυτά προσλαμβάνουν εύκολα τα θρεπτικά συστατικά.
- Περιλαμβάνουν ετικέτες με τις απαραίτητες οδηγίες και ακριβή αναλογίες που χρειάζονται.
- Αποτελούν σχετικά φθηνή λύση **(Farmacon Team, 2020)**

Μειονεκτήματα χρήσης ανόργανων λιπασμάτων:

- Προέρχονται κυρίως από μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και ορυκτά καύσιμα.
- Έχουν την τάση να εισέρχονται ή να απομακρύνονται από τα φυτά για αυτό και απαιτείται σχετικά συχνή ενίσχυση.
- Λόγω των επαναλαμβανόμενων προσθηκών συσσωρεύονται τοξίνες οι οποίες από τα φυτά μεταφέρονται στο πιάτο του καταναλωτή.
- Η συνεχόμενη χρήση χημικών λιπασμάτων, μπορεί να κάψει τα φυτά, να αλλάξει το pH του εδάφους, να αυξήσει τα παράσιτα και να διαταράξει όλο το οικοσύστημα
(Farmacon Team, 2020)

5.4 Επιφανειακή λίπανση

Επιφανειακή λίπανση εννοούμε την εφαρμογή λιπασμάτων μέσω

διασποράς τους στην επιφάνεια του εδάφους και αφορά κυρίως το άζωτο. Πραγματοποιείται μετά την εγκατάσταση της καλλιέργειας με την λογική ότι η παρουσία των σπόρων ή των φυτεμένων φυτών δεν επιτρέπει την ενσωμάτωση λιπασμάτων. Είναι μια μέθοδος η οποία προέρχεται από πολλά χρόνια πριν. Παλαιότερα, γινόταν διασπορά κοκκώδων λιπασμάτων με το χέρι επιφανειακά στο έδαφος. Έπειτα, περνώντας τα χρόνια, η μέθοδος αυτή εξελίχθηκε λόγω της εμφάνισης σύγχρονου μηχανοποιημένου εξοπλισμού. Αυτές οι μηχανές είναι ουσιαστικά γεωργικοί ελκυστήρες μέσω παρελκόμενων. Αυτά τα παρελκόμενα ονομάζονται λιπασματοδιανομείς τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως σε μεγάλες εκτάσεις. Όμως, υπάρχουν και μικρά χειροκίνητα μηχανήματα που κάνουν εξίσου την ίδια δουλειά. Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο στην επιφανειακή λίπανση είναι δύο. Ο πρώτος είναι με τον απλό χειροκίνητο λιπασματοδιανομέα όπου γίνεται διασπορά χημικών λιπασμάτων στην επιφάνεια του καλλιεργούμενου εδάφους δίπλα ακριβώς από τις γραμμές των φυτών.



Εικόνα 7. Διασπορά χημικού λιπάσματος μέσω λιπασματοδιανομέα κατά γραμμές.

Πηγή: (<https://blog.farmacon.gr/katigories/tehniki-arthrografia/threpsi-lipansi/item/1468-methodoi-lipansis-pleonektimata-meionektimata>)

Ο δεύτερος τρόπος είναι η υδρολίπανση, η οποία εφαρμόζεται στις αρδευόμενες καλλιέργειες. Πραγματοποιείται μέσω της διάλυσης υδατοδιαλυτών λιπασμάτων στο νερό άρδευσης και εφαρμόζεται περίπου από το 1950. Η υδρολίπανση, ξεκινά μετά την φύτευση και έχει την ιδιότητα να εμπλουτίζει συνέχεια τις καλλιέργειες με θρεπτικά συστατικά. Ο λόγος για τον οποίο γίνεται αυτό είναι επειδή πολλές φορές τα θρεπτικά στοιχεία απομακρύνονται είτε λόγω έκπλυσης τους στα βαθύτερα στρώματα εδάφους είτε λόγω πρόσληψης αυτών από τα φυτά. Αυτή η μέθοδος παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα τα οποία είναι:

- ✓ Ότι μπορεί να εφαρμοστεί άμεσα και με ελάχιστο εργατικό δυναμικό.
- ✓ Γρήγορο αποτέλεσμα, καθώς τα θρεπτικά στοιχεία παρέχονται σε

άμεσα αφομοιώσιμες μορφές από τα φυτά στις ρίζες τους.

- ✓ Εξαιτίας της εκτεταμένης αυτής σύγχρονης μεθοδολογίας, διατίθενται πλέον στο εμπόριο πολλά σύνθετα υδατοδιάλυτα λιπάσματα που έχουν απλή χρήση, λόγω των οδηγιών και των αναλογιών που περιλαμβάνουν οι ετικέτες τους.
- ✓ Άρα δεν είναι απαραίτητο, ο γεωργός να κάνει υπολογισμούς για το πόση ποσότητα θα προσθέσει στις καλλιέργειες του και δεν θα δυσκολευτεί να επιλέξει το σωστό λίπασμα που θα χρειαστεί.

Σχετικά με τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι σίγουρα το υψηλό κόστος και η αδυναμία προσαρμογής του προγράμματος λίπανσης του κάθε γεωργού ή κάθε αγροτικής επιχείρησης στο είδος της καλλιέργειας, στη γονιμότητα και τύπο του εδάφους κλπ.



Εικόνα 8. Εφαρμογή υδρολίπανσης

Πηγή: (<https://blog.farmacon.gr/katigories/tekniki-arthrografia/threpsi-lipansi/item/1468-methodoi-lipansis-pleonektimata-meionektimata>)

5.5 Βασική λίπανση

Βασική λίπανση είναι η ενσωμάτωση των λιπασμάτων στο έδαφος πριν την φύτευση των καλλιεργούμενων φυτών ή πριν την σπορά. Η ενσωμάτωση των λιπασμάτων, γίνεται με φρέζα που πραγματοποιείται στα πλαίσια της κατεργασίας του εδάφους. Οι στόχοι της χρήσης της φρέζας είναι η απομάκρυνση των φυτικών και χημικών υπολειμμάτων από τυχόν προηγούμενες καλλιέργειες, των πετρών, και των βράχων. Το «φρεζάρισμα», η ισοπέδωση του εδάφους και το σωστό σύστημα άρδευσης είναι οι απαραίτητες προϋποθέσεις για την πραγματοποίηση της βασικής λίπανσης. Οι ποσότητες λιπασμάτων που πρέπει να ρίχνουμε με βάση αυτή την μέθοδο καθορίζεται από: την εδαφολογική ανάλυση, το φυτό και την ποικιλία που καλλιεργείται και την διάρκεια του καλλιεργητικού κύκλου των φυτών.



Εικόνα 9. Προετοιμασία εδάφους για την εφαρμογή βασικής λίπανσης.

Πηγή: (<https://blog.farmacon.gr/katigories/tehniki-arthrografia/kalliergitikes-praktikes/item/1785-katergasia-tou-edafous-poso-mas-kostizei-einai-aporaititi-kai-pos-boroyme-na-ti-meiosoume>)

Το βασικότερο πλεονέκτημα της βασικής λίπανσης είναι ότι το λίπασμα αναμειγνύεται με ομοιόμορφο τρόπο με το έδαφος σε όλο το ριζόστρωμα των φυτών. Άρα, τα θρεπτικά στοιχεία μοιράζονται εξίσου σε όλο το βάθος του ενεργού ριζοστρώματος. Όμως, υπάρχουν δύο πολύ σημαντικά μειονεκτήματα. Το ένα είναι ότι τα ευδιάλυτα λιπάσματα κινδυνεύουν περισσότερο σε σχέση με τα δυσδιάλυτα, να εκπλυστούν σε βαθύτερα στρώματα εδάφους, όπου δε φτάνει το ενεργό ριζικό σύστημα. Το άλλο μειονέκτημα είναι ότι η κάλυψη ενός μεγάλου μέρους ή και όλων των αναγκών μιας καλλιέργειας σε ένα θρεπτικό στοιχείο μπορεί να προκαλέσει στα φυτά προβλήματα έκθεσης σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις αυτού του στοιχείου, ιδιαίτερα κατά την αρχή της ανάπτυξης τους.

5.6 Εξάρτηση μεταξύ επιφανειακής και βασικής λίπανσης

Η εξάρτηση μεταξύ επιφανειακής και βασικής λίπανσης είναι αρκετά σημαντική. Όταν, πραγματοποιείται υδρολίπανση, η σημαντικότητα της βασικής λίπανσης μειώνεται αρκετά κυρίως όσον αφορά το άζωτο, το κάλιο και το μαγνήσιο.

Ακόμη, αξίζει να αναφέρουμε ότι υπάρχουν και περιπτώσεις όπως αυτή της εδαφολογικής ανάλυσης που αποδεικνύει ότι το έδαφος περιέχει σημαντικά χαρακτηριστικά, όπως υπολείμματα και μια ικανοποιητική ποσότητα θρεπτικών στοιχείων από προηγούμενη καλλιέργεια. Στη

περίπτωση αυτή, η βασική λίπανση μπορεί να περιοριστεί μόνο στη προσθήκη φωσφόρου ή και να παραληφθεί. Παρόλα αυτά, δεν σημαίνει ότι μπορεί να παραληφθεί η υδρολίπανση. Πρέπει απαραίτητα να ξεκινά μετά την μεταφύτευση και να πραγματοποιείται ταυτόχρονα με κάθε πότισμα. Αντίθετα, αν τα αποτελέσματα εδαφολογικής ανάλυσης δείξουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών στοιχείων ή ακόμα και αν δεν γίνει εδαφολογική ανάλυση, απαιτείται να εφαρμόζεται βασική λίπανση ακόμα και αν πραγματοποιείται τακτικά επιφανειακή λίπανση. Επομένως, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μεγάλη αλληλεπίδραση ανάμεσα σε βασική και επιφανειακή λίπανση αλλά η βασική πάντοτε παίζει τον πρωταρχικό και καθοριστικό ρόλο.

5.7 Διαφυλλική λίπανση

Διαφυλλική λίπανση είναι η εφαρμογή υδατοδιάλυτων χημικών λιπασμάτων στις καλλιέργειες. Πραγματοποιείται μέσω του ψεκασμού και αποτελεί την πιο συνηθισμένη μορφή εφαρμογής λιπασμάτων καθώς εφαρμόζεται σε όλα τα μέρη του φυτού. Η χρήση του στοχεύει στην αντιμετώπιση της «τοπικής» έλλειψης κάποιου ιχνοστοιχείου σε κάποιο μέρος του φυτού ή στον καρπό και στην αντιμετώπιση προβλήματος θρέψης που οφείλεται στην οξύτητα (pH) του εδάφους και όχι σε κάποια τροφopenία. Συνήθως, τέτοια προβλήματα αντιμετωπίζουμε στα κηπευτικά όπου η εφαρμογή της διαφυλλικής λίπανσης δεν είναι πάντα τόσο εφικτή λόγω της μορφολογίας τους.

Η διαφυλλική λίπανση, όπως προαναφέρθηκε πραγματοποιείται με τον

ψεκασμό, όπου εισέρχονται τα θρεπτικά στοιχεία στο εσωτερικό των φυτικών ιστών μέσω της εφυμενίδας. Όμως, εξαιτίας αυτής ύπαρξης της κηρώδους επίστρωσης που έχει η εφυμενίδα, οι μη πολικές ενώσεις κινούνται ευκολότερα μέσω των μεσοκυττάρων χώρων σε σχέση με τις πολικές ενώσεις.

Αντίθετα, τα ανόργανα λιπάσματα επειδή είναι άλατα τα οποία στο νερό απαντώνται ως ιόντα, τα θρεπτικά στοιχεία δεν έχουν εύκολη πρόσβαση στο εσωτερικό του φυτού ή του καρπού. Επομένως, μόνο μία μικρή ποσότητα από τα θρεπτικά στοιχεία που εφαρμόζονται με αυτόν τον τρόπο εισέρχεται και απορροφάται από τον φυτικό ιστό. Για αυτόν ακριβώς τον λόγο οι εφαρμογές ψεκασμών έχουν άμεσο και γρήγορο αποτέλεσμα για την αντιμετώπιση τροφοπενιών, ιχνοστοιχείων αλλά όχι μακροστοιχείων.



Εικόνα 10. Μέθοδος διαφυλλικής λίπανσης μέσω ψεκασμού.

Πηγή: (<https://www.agronews.gr/earines-kalliergeies/183698/via-via-ta-stadia-tis-diafullikis-lipansis/>)

Ακόμη, για να είναι ο τρόπος δράσης αποτελεσματικός είναι αναγκαίο να λάβουμε σοβαρά υπόψη τον χρόνο πραγματοποίησης του ψεκασμού και την συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων. Η εφαρμογή των λιπασμάτων μέσω ψεκασμών θα πρέπει να γίνεται τις πρώτες σχετικά πρωινές ώρες σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας της ατμόσφαιρας χωρίς υψηλές θερμοκρασίες, όπου τα στομάτια των φυτών παραμένουν ανοιχτά, έτσι ώστε το ψεκαστικό διάλυμα να παραμείνει όσο περισσότερο γίνεται σε υγρή μορφή στην επιφάνεια των φύλλων και να μην εξατμιστεί. Σε περίπτωση που, ο ψεκασμός γίνει σε μεσημεριανή ώρα ή αν το ψεκαστικό υγρό εξατμιστεί, τότε τα θρεπτικά στοιχεία δεν μπορούν να εισέλθουν και να δράσουν στο εσωτερικό των φυτών. Σχετικά με τις συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων, είναι απαραίτητες οι συχνές εφαρμογές επειδή εισέρχεται και απορροφάται μόνο ένα μικρό ποσοστό θρεπτικών στοιχείων. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να προσέχουμε να μην έχουμε πάρα πολύ υψηλές συγκεντρώσεις λιπασμάτων γιατί διαφορετικά, θα προκληθεί τοξικότητα στα φυτά. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ουρία ή το αμμωνιακό άζωτο (NH_4^+) που χαρακτηρίζονται μερικές φορές ως «επιβλαβή» σε σχέση με την πρόκληση τοξικότητας.

5.8 Γενικά για τα φωσφορικά λιπάσματα

Τα φωσφορικά λιπάσματα, αποτελούν μια από τις πιο απαραίτητες κατηγορίες λιπασμάτων στην θρέψη και αύξηση των αποδόσεων των

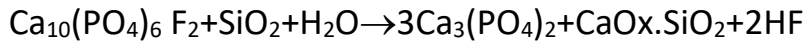
καλλιεργειών. Όπως είδαμε και προηγουμένως, ο φώσφορος αποτελεί σημαντικό παράγοντα καθώς συμβάλλει στην ανάπτυξη του ριζικού συστήματος και στην αύξηση μεγέθους των καρπών. Αναλόγως λοιπόν, και τα φωσφορικά λιπάσματα παίζουν καθοριστικό ρόλο, καθώς δίνουν μεγάλες αποδόσεις. Ο φώσφορος, βρίσκεται σε φωσφορικά πετρώματα, όπως ο απατίτης, ο οποίος περιέχει φθόριο, ασβέστιο ή χλώριο. Επομένως, από αυτά προκύπτει η σύνθεση των φωσφορικών λιπασμάτων και κατ' επέκταση οι ορολογίες και οι κατηγοριοποιήσεις τους. Ο χρόνος και το ποσοστό αποτελεσματικότητας εξαρτάται από τις ιδιότητες του εδάφους, τον τύπο καλλιέργειας, την διαθεσιμότητα και ποσότητα φωσφόρου κλπ.

5.9 Σύνθεση φωσφορικών λιπασμάτων

Εφόσον, ο φώσφορος βρίσκεται σε φωσφορικά πετρώματα που περιλαμβάνει επίσης φθόριο (F), ασβέστιο (Ca)ή χλώριο (Cl), τότε από αυτά τα πετρώματα μπορούν να ληφθούν φωσφορικά λιπάσματα με τους παρακάτω τρόπους:

1. Αφαίρεση φθορίου (F) από τους φωσφορίτες

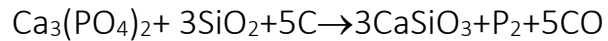
Όταν η θερμοκρασία των φωσφορικών πετρωμάτων κυμαίνεται περίπου στους 1500-1600°C το φθόριο απομακρύνεται, και παραμένει το φωσφορικό ασβέστιο, το οποίο είναι σε μεγαλύτερη διαθεσιμότητα απ'ότι στα αρχικά πετρώματα. Η αντίδραση η οποία πιστεύεται ότι πραγματοποιείται είναι η εξής:



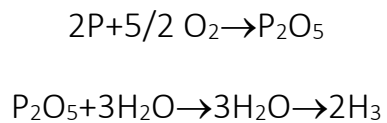
(Θεριός,2005)

2. Σύνθεση στοιχειακού φωσφόρου (P)

Εάν τα φωσφορικά πετρώματα θερμανθούν σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 1400°C με την παρουσία πυριτίου (Si) και άνθρακα (C) ,σε αναγωγική ατμόσφαιρα, τότε ο στοιχειακός φώσφορος σχηματίζεται με βάση την παρακάτω αντίδραση:



Οστοιχειακός φώσφορος παραμένει σε υγρή κατάσταση, μέχρι να χρησιμοποιηθεί για σύνθεση φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) όπως παρακάτω:

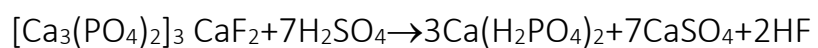


Οι μεγαλύτερες ποσότητες φωσφορικών λιπασμάτων κατασκευάζονται

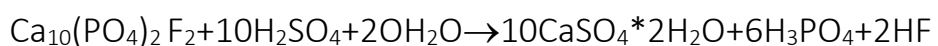
με την επίδραση οξέων (νιτρικό, φωσφορικό, θειικό) πάνω σε φωσφορικά πετρώματα. **(Θεριός, 2005)**

3.Πώς παρασκευάζονται τα υπερφωσφορικά λιπάσματα.

Η παρασκευή των υπερφωσφορικών λιπασμάτων πραγματοποιείται με την επίδραση του θειικού οξέος (H₂SO₄) σε φωσφορικά πετρώματα ως εξής:

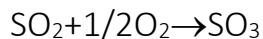
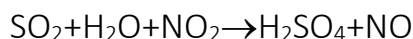
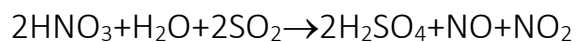


Με αυτή την αντίδραση, σχηματίζεται υδροδιαλυτό μονοασβέστιο, γύψος και αέριο HF(υδροφθορικό οξύ). Με την επίδραση που ασκεί το θειικό οξύ στον απατίτη παρασκευάζεται φωσφορικό οξύ με βάση την παρακάτω αντίδραση.**(Θεριός, 2005)**

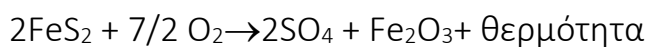


Το θειικό οξύ, το οποίο κατά 60% καταναλώνεται στη λιπασματοβιομηχανία συντίθεται ως εξής:

Καύση θείου (S) και παραγωγή SO₂ → S+O₂ → SO₂. Μετά, το διοξείδιο του θείου (SO₂) οξειδώνεται οξείδιο του θείου (SO₃) με την βοήθεια του διοξειδίου του αζώτου (NO₂). **(Θεριός, 2005)**



Το διοξείδιο του θείου (SO_2) μπορεί ακόμα να προέλθει από το θειούχο σίδηρο (FeS_2):



4.Υπολογισμός της περιεκτικότητας (P) φωσφόρου στα λιπάσματα

Ο φώσφορος εκφράζεται ως πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5). Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια να αντικατασταθεί με τον % P.

Παράδειγμα

Σύσταση λίπανσης με φώσφορο εκφρασμένο σε πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5) 32 μονάδες / στρέμμα.

Συνιστώμενο λίπασμα τριπλό υπερφωσφορικό 0 – 46 – 0.

Οι 32 μονάδες (P) αντιστοιχούν σε 32 κιλά.

Στο λίπασμα 0 – 46 – 0 το ποσοστό 46% αναφέρεται στο πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5). Άρα, θα πρέπει να υπολογισθεί η περιεκτικότητα του λιπάσματος σε φώσφορο $46 \times 0,436 = 20,056$ (0,436 → ο συντελεστής μετατροπής του πεντοξειδίου του φωσφόρου σε φώσφορο).

Στα 100 κιλά του λιπάσματος 0 – 46 – 0 περιέχονται 20,056 κιλά (P)

Σε πόσα κιλά του λιπάσματος 0 – 46 – 0 περιέχονται 32 κιλά (P);

$$X = (100 \times 32) : 20,056 = 159,55 \text{ κιλά}$$

(Θεριός,2005)

5.10 Ορολογία φωσφορικών λιπασμάτων

Οι βασικότεροι όροι που συναντώνται συχνά σχετικά με τα φωσφορικά λιπάσματα είναι τέσσερις.

- **Υδατοδιαλυτός φώσφορος.** Για τον καθορισμό του υδατοδιάλυτου φωσφόρου εκχυλίζεται ένα μικρό δείγμα του προς ανάλυση λιπάσματος με νερό για συγκεκριμένο χρόνο. Έπειτα, ακολουθεί διήθηση και προσδιορίζει την ποσότητα φωσφόρου που περιέχει το διήθημα. Άρα, η περιεκτικότητα (P) % του βάρους του δείγματος απεικονίζει τον υδατοδιάλυτο φώσφορο.
- **Κιτροδιαλυτός φώσφορος.** Μετά τη διήθηση, παραμένουν κάποια υπολείμματα. Σε αυτά, προστίθεται 1N κιτρικό αμμώνιο. Ο φώσφορος του διηθήματος μετριέται και το ποσόν που περιέχεται % του ολικού βάρους του δείγματος, αποτελεί τον κιτροδιαλυτό φώσφορο.
- **Διαθέσιμος φώσφορος.** Προκύπτει από το άθροισμα του υδατοδιαλυτού και κιτροδιαλυτού φωσφόρου.
- **Ολικός φώσφορος.** Προκύπτει από το άθροισμα διαθέσιμου και του αδιάλυτου σε κιτρικό αμμώνιο φωσφόρου(Θεριός, 2005)

5.11 Κατηγορίες φωσφορικών λιπασμάτων

Τα περισσότερα φωσφορικά λιπάσματα προέρχονται από την επίδραση οξέος. Αυτά είναι : φωσφορικό οξύ, υπερφωσφορικό οξύ, φωσφορική αμμωνία, νιτροφωσφορικά και άλλα νέα φωσφορικά.

Φωσφορικό οξύ: Προέρχεται από την επίδραση του θειικού οξέος (H_2SO_4) σε φωσφορικά πετρώματα ή αλλιώς με καύση φωσφόρου και σχηματισμό πεντοξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5) το οποίο μετά αντιδρά με νερό (H_2O). Βέβαια, ο πρώτος τρόπος με το θειικό οξύ είναι ο πιο σημαντικός. Στη γεωργία, χρησιμοποιείται για την παραγωγή υπερφωσφορικών, και όταν εξουδετερωθεί με αμμωνία παράγονται φωσφορική αμμωνία αλλά και υγρά λιπάσματα. Οι τρόποι προσθήκης τους στο έδαφος είναι είτε με έγχυση είτε με νερό άρδευσης, κυρίως σε ασβεστούχα και αλκαλικά εδάφη(Θεριός,2005)

Υπερφωσφορικό οξύ: Περιέχει 33-37% φώσφορο (αλλά κατά βάση 31%), 76,85% πεντοξείδιο του φωσφόρου, ή 24% όταν ο φώσφορος προέρχεται από αντίδραση $P_2O_5 + H_2SO_4$. Ουσιαστικά προκύπτει, με αφαίρεση του νερού (H_2O) από φωσφορικό οξύ. Χρησιμοποιείται για την παρασκευή υγρών λιπασμάτων και πολυφωσφορικών με αμμώνιο (NH_4^+) και ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}) (Θεριός,2005)

Φωσφορική αμμωνία: Παράγεται με αντίδραση της αμμωνίας με φωσφορικό οξύ ή με μίγμα θειικού οξέος και φωσφορικού οξέος ($H_2SO_4+H_3PO_4$). Τα πιο χρήσιμα λιπάσματα σε αυτή την κατηγορία είναι:

→το φωσφορικό μονοαμμώνιο

→το φωσφορικό διαμμώνιο

→και το φωσφορικό-θειικό αμμώνιο (16-20-0) 8,6% φώσφορο.

Το φωσφορικό μονοαμμώνιο περιέχει 16% (N) άζωτο και 61% πεντοξείδια του φωσφόρου(P_2O_5) (26% φώσφορο). Έχει τον τύπο 16-61-0) Άλλος τύπος φωσφορικού μονοαμμωνίου είναι 11-48-0 το οποίο περιέχει 21% φώσφορο. Το φωσφορικό διαμμώνιο έχει τον τύπο 21-53-0 με 23% φώσφορο. Άλλος τύπος φωσφορικού διαμμωνίου είναι το 16-48-0 με περιεκτικότητα 21% φώσφορου και το 18-46-0 με 20% φώσφορο. Η φωσφορική αμμωνία είναι 100%υδατοδιαλυτή και προκαλεί οξίνιση του εδάφους, εξαιτίας της παρουσίας κατιόντος του αμμωνίου NH_4 που περιέχει. Κυκλοφορεί κυρίως σε κρυσταλλική μορφή, ή σε μορφή κόκκων(Θερίος,2005)

Νιτροφωσφορικά λιπάσματα:

Δημιουργούνται με αντίδραση του νιτρικού οξέος (HNO_3) με φωσφορικά πετρώματα. Ένα από τα προϊόντα είναι το νιτρικό ασβέστιο το οποίο είναι αρκετά υγροσκοπικό. Όταν προστεθεί θειικό οξύ (H_2SO_4) ή νιτρικό οξύ (HNO_3) ή θειικά άλατα τότε το νιτρικό ασβέστιο $Ca(NO_3)_2$ μετατρέπεται σε φωσφορικό ασβέστιο ή θειικό ασβέστιο. Η αναλογία

αζώτου/πεντοξείδιο του φωσφόρου (N/P_2O_5) των λιπασμάτων που δημιουργούνται, ποικίλει από 1:1 μέχρι 1:3. Τα παραπάνω λιπάσματα είναι πολύ καλές πηγές φωσφόρου και είναι αρκετά αποτελεσματικά σε όξινα εδάφη και σε καλλιέργειες με μικρή βλαστική περίοδο(Θεριός,2005)

Αμμωνιοθέντα υπερφωσφορικά λιπάσματα:

Παρασκευάζονται με αντίδραση της άνυδρης ή υγρής αμμωνίας σε διπλά ή τριπλά υπερφωσφορικά.

Οργανοφωσφορικά με ασβέστιο (Ca):

Τα πιο συνηθισμένα λιπάσματα με ορθοφωσφορικό ασβέστιο είναι:

- τα υπερφωσφορικά με 7-9% φώσφορο & με 16-22% P_2O_5
- τα τριπλά υπερφωσφορικά με 19-23% φώσφορο & 45-52% P_2O_5
- τα εμπλουτισμένα υπερφωσφορικά με 11-13% φώσφορο & 25-30% P_2O_5
- και τα αμμωνιοθέντα υπερφωσφορικά.

Τα υπερφωσφορικά δεν επηρεάζουν το pH του εδάφους, σε αντίθεση με το φωσφορικό οξύ ή αυτά που περιέχουν κατιόντα αμμωνίου (NH_4^+). Τα αμμωνιοθέντα υπερφωσφορικά «οξινίζουν» σε μικρό βαθμό το έδαφος. Τα πιο συνηθισμένα υπερφωσφορικά παράγονται με την αντίδραση θεικού οξέος (H_2SO_4) με φωσφορικά πετρώματα(π.χ. απατίτης). Το προϊόν που είναι μίγμα φωσφορικού μονοασβεστίου και γύψου περιέχει

7- 9,5% φώσφορο ($16-22\%P_2O_5$) από το οποίο το 90% είναι υδατοδιαλυτός και συνήθως διαθέσιμος. Επίσης περιέχει 8- 10% θείο ως θειικό ασβέστιο ($CaSO_4$). Εξαιτίας της μικρής περιεκτικότητας του σε φώσφορο και του υψηλού κόστους μεταφοράς τείνει να αντικατασταθεί από πιο πυκνά υπερφωσφορικά λιπάσματα. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή των μικτών λιπασμάτων που περιέχουν άζωτο, φώσφορο και κάλιο. Το τριπλό υπερφωσφορικό περιέχει 19-23% φώσφορο (44-52% φώσφορο) από τον οποίο το 95-98% είναι αδιάλυτος και διαθέσιμος. Περιέχει κυρίως φωσφορικό μονοασβέστιο και παράγεται με αντίδραση φωσφορικού οξέος πάνω σε φωσφορικά πετρώματα. Είναι εξαιρετικό φωσφορικό λίπασμα και αρκετά οικονομικό από άποψη μεταφοράς και αποθήκευσης. Παράγεται σε μορφή σκόνης ή κόκκων. Τα εμπλουτισμένα υπερφωσφορικά παράγονται με επίδραση φωσφορικού και θειικού οξέος (H_2SO_4) πάνω σε φωσφορικά πετρώματα. Περιέχουν 11-13% φώσφορο ($25-30\%P_2O_5$) από τον οποίο το 95% είναι υδατοδιαλυτός και διαθέσιμος. Τα ανωτέρω λιπάσματα είναι μίγμα φωσφορικού μονοασβεστίου και θειικού ασβεστίου ($CaSO_4$) (Θερίος,2005)

5.12 Συμπεριφορά και αποτελεσματικότητα φωσφορικών λιπασμάτων στο έδαφος

Φωσφορικό μονοασβέστιο (CaH_2PO_4)

Όταν στο έδαφος προστίθεται φωσφορικό μονοασβέστιο, τότε ύστερα από την ενυδάτωση του κόκκου δημιουργείται κορεσμένο διάλυμα

φωσφορικού μονοασβεστίου και φωσφορικού διασβεστίου και παραμένει ένα μέρος από φωσφορικό διασβέστιο στο πρωταρχικό τεμαχίδιο. Το κορεσμένο διάλυμα έχει οξύτητα ($\text{pH} = 1,8$) και διαχέεται από τον κόκκο προς τα έξω. Στα όξινα εδάφη αντιδρά με σίδηρο (Fe), αλουμίνιο (Al), μαγνήσιο (Mg) και σχηματίζει φωσφορική ένωση η οποία καθιζάνει. Στα ασβεστώδη εδάφη καθιζάνει φωσφορικό διασβέστιο. Επίσης υπάρχει πιθανότητα σχηματισμού υδροξυαπατίτη(Θεριός,2005)

Φωσφορικό διασβέστιο($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Σε περίπτωση που το λίπασμα έχει υψηλή συγκέντρωση από το αδιάλυτο φωσφορικό διασβέστιο σε νερό, δεν εμφανίζεται στο εδαφικό διάλυμα και μειώνεται η διαθεσιμότητά του , ειδικά σε εδάφη με πολλή περιεκτικότητα ασβεστίου(Θεριός,2005)

Φωσφορική αμμωνία($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)

Ύστερα από ενυδάτωση απελευθερώνεται φωσφορικό μονοασβέστιο, χωρίς να απομένουν κατάλοιπα από φωσφορικό διασβέστιο. Η ενεργή οξύτητα του κορεσμένου διαλύματος του φωσφορικού διαμμωνίου είναι 3 ενώ του φωσφορικού μονό-αμμωνίου είναι 4.

Όσον αφορά, την αποτελεσματικότητα των φωσφορικών λιπασμάτων στο έδαφος θα πρέπει να γίνεται σωστή τοποθέτηση αυτών κοντά στις ρίζες και να υπάρχει ιδιαίτερη προσοχή στην ποσότητα λιπάσματος διότι εάν δίνονται μικρές ποσότητες φωσφόρου, τότε η διαλυτότητα του στο νερό είναι καθοριστικός παράγοντας.

Άλλοι παράγοντες είναι το μέγεθος του κόκκου και η εδαφική υγρασία. Το μέγεθος, ο τύπος του κόκκου του λιπάσματος αλλά και ο τρόπος με τον οποίο κατανέμεται στο έδαφος ασκεί σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα των φωσφορικών λιπασμάτων. Το μέγεθος των κόκκων μπορούμε να πούμε ότι είναι ικανοποιητικό στο εύρος των 12-50 mesh αλλά πλέον κυμαίνεται στα 8-12 mesh (η ένδειξη mesh απεικονίζει το εύρος του βρόγχου (ανοίγματος) και χρησιμοποιείται σαν μονάδα μέτρο του μεγέθους των κόκκων). Τα κοκκώδη υλικά προτιμώνται περισσότερο από τα κονιοποιημένα λιπάσματα, λόγω μεγαλύτερης ευκολίας και οικονομίας στο χειρισμό και στη μεταφορά τους. Τέλος σε σχέση με την εδαφική υγρασία, αν το εδαφικό νερό βρίσκεται στην υδατοϊκανότητα, ο φώσφορος αναμένεται να κινηθεί έξω από τους κόκκους εντός 24 ωρών. Ακόμη και σε εδάφη με 2-4% υγρασία, περίπου το 20-50% από τον υδατοδιάλυτο φώσφορο διαχέεται έξω από τον κόκκο του λιπάσματος(Θεριός, 2005)

6.Υλικά και μέθοδοι

6.1.Προέλευση των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν

Για την πραγματοποίηση του πειράματος μας, συλλέξαμε 78 δείγματα. Τα δείγματα αυτά προέρχονται από αρκετά μέρη της Ελλάδας. Κατά μεγαλύτερο ποσοστό η προέλευση τους είναι από την Αχαΐα και την Ηλεία. Όμως υπάρχουν και δείγματα από την Κρήτη (πιο συγκεκριμένα

από το Ηράκλειο και τα Χανιά), την Αττική, την Εύβοια, την Θήβα, την Κοζάνη, την Κάλυμνο, την Λήμνο αλλά και την Αιτωλοακαρνανία. Μετά τη διαδικασία της δειγματοληψίας, τα δείγματα εδαφών αποθηκεύτηκαν σε συσκευασίες ουρομπόξ .



Εικόνα 11. Συλλογή και αποθήκευση δειγμάτων σε ουρομπόξ.

6.2.Υλικά χρήσης για την διαδικασία της εκχύλισης:

- Μικρά πλαστικά μπουκαλάκια
- Πλαστικά χωνιά
- Ζυγαριά για το κατάλληλο ζύγισμα εδάφους που απαιτεί κάθε μέθοδος
- Ζυγαριά ακριβείας για την ακριβή μέτρηση των χημικών ουσιών.
- Αναδευτήρας και μαγνήτης για την διάλυση των ουσιών.
- Ποτήρια ζέσεως
- Υδροβολέας

- Μηχανικός ανακινητήρας
- Φυγόκεντρος
- Γυάλινες φιάλες των 50 ,100 και 1000ml
- Διηθητικό χαρτί
- Γυάλινα χωνιά
- Απιονισμένο νερό
- Πλαστικά φιαλίδια των 10ml για την αποθήκευση και συντήρηση των εκχυλίσεων στο ψυγείο
- Ηλεκτρικές και γυάλινες πιπέττες
- Ανακινητήρας που χρησιμοποιείται αποκλειστικά για ανακίνηση φιαλιδίων
- Φλογοφωτόμετρο
- Φασματοφωτόμετρο
- Στατό

6.3 Μεθοδολογίες για την μέτρηση φωσφόρου.

Αρχικά παρασκευάστηκαν τα εξής stock διαλύματα:

Κατασκευάστηκε αρχικά το διάλυμα:

❖ **Potassium antimonyl tartrate trihydrate**

Σε αυτό διαλύονται 0.2728 g $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ σε 50ml απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 100ml. Το διάλυμα διατηρείται σε γυάλινη φιάλη αντιδραστηρίου μεταξύ 2 – 8°C.

- ❖ Έπειτα παρασκευάστηκε το διάλυμα **Ammonium molybdate tetrahydrate**.

Σε αυτό διαλύονται 4.0g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ σε 100ml απιονισμένο νερό. Το διάλυμα διατηρείται σε γυάλινη φιάλη.

- ❖ Ακόμη παρασκευάσαμε διάλυμα **Dilute Sulphuric acid** και πολύ αργά προστίθενται 35ml πυκνού H_2SO_4 σε τελικό όγκο 250ml απιονισμένου νερού.
- ❖ Τέλος, έχουμε το διάλυμα **Ascorbic Acid**.

Σε αυτό διαλύονται 1.76g AscorbicAcid σε 100ml απιονισμένου νερού. Το διάλυμα είναι σταθερό για 5 ημέρες όταν διατηρείται σε γυάλινη φιάλη αντιδραστηρίου στο ψυγείο μεταξύ 2 – 8°C.

Αφού δημιουργήθηκαν τα παραπάνω διαλύματα παρασκευάστηκαν διαλύματα αναφοράς (standards) έτσι ώστε να διαμορφωθούν καμπύλες βαθμονόμησης.

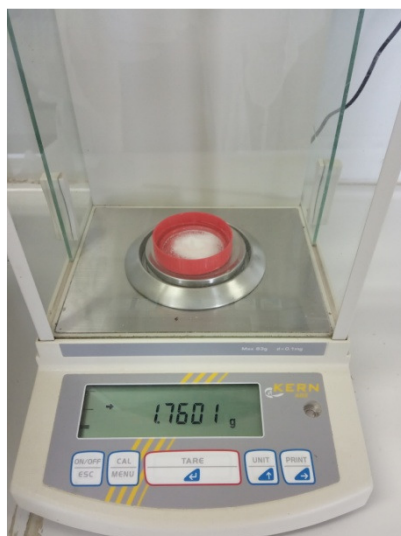
Κάθε μέρα κατασκευάστηκε νέο ασκορβικό το οποίο βοηθά στην καλύτερη διατήρηση ποιότητας του υλικού, ενώ τα άλλα διαλύματα διατηρήθηκαν στο ψυγείο και κατασκευάζαμε νέα αφού τελείωναν.

Παίρνουμε και ζυγίζουμε στη ζυγαριά ακριβείας 1.76g ασκορβικό οξύ. Αφού ζυγίσουμε παίρνουμε ποτήρι ζέσεως, τοποθετούμε μαγνήτη και προσθέτουμε απιονισμένο νερό μέχρι το 15-20. Έπειτα, ρίχνουμε μέσα όσο ασκορβικό ζυγίσαμε και για να πέσει όλο το υλικό μέσα προσθέτουμε λίγο απιονισμένο νερό. Βάζουμε σε λειτουργία τον

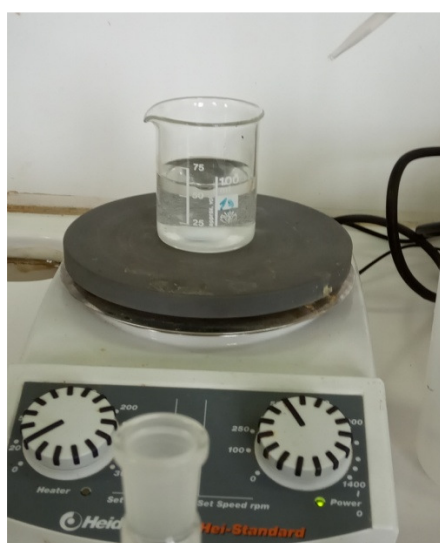
αναδευτήρα στις 500 στροφές έτσι ώστε να διαλυθεί η ουσία τελείως. Έπειτα το χύνουμε σε ογκομετρική φιάλη των 100ml και γεμίζουμε με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή. Το ίδιο ισχύει και για τα υπόλοιπα διαλύματα. Ζυγίζουμε ακριβώς την σωστή ποσότητα και βάζουμε απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή.



Εικόνα 12. Παρασκευή Dilute Sulphuric Acid με τη μέθοδο Bain-Marie



Εικόνα 13. Ζύγιση Ascorbic Acid στη ζυγαριά ακριβείας.



Εικόνα 14. Διάλυση Ascorbic Acid στον αναδευτήρα στις 500 στροφές.

Αρχικά φτιάχνουμε την καμπύλη βαθμονόμησης High Range (0.0-20.0 ppm). Χρησιμοποιούμε φωσφορικό διάλυμα αναφοράς 1000 μg P/ml (High Range)

0.4390 gr KH_2PO_4 φέρονται σε ογκομετρική φιάλη 100ml. Το διάλυμα περιέχει 1000μgr P/ml (1000ppm P) και αποτελεί διάλυμα αναφοράς. Για τα διαλύματα καμπύλης βαθμονόμησης (High Range, **0.0 – 20.0ppm**) παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα φωσφόρου συγκέντρωσης **2, 5, 10** και **20ppm** με την προσθήκη **0.2, 0.5, 1.0** και **2.0ml** αντίστοιχα, φωσφορικού διαλύματος αναφοράς συγκέντρωσης 1000 μgr P/ml, σε τελικό όγκο 100 ml. Χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα φωσφόρου συγκέντρωσης 2, 5, 10 και 20 ppm ως δείγματα. Να σημειωθεί ότι πάντα βάζουμε αποσταγμένο νερό ώστε να χρησιμοποιηθεί ως Blank (0 ppm).

Έπειτα ακολουθεί η καμπύλη βαθμονόμησης **Low Range I**.(0-2.00ppm).

Χρησιμοποιούμε φωσφορικό διάλυμα αναφοράς 100 μgr P/ml (Low Range).0.4390 gr KH_2PO_4 φέρονται σε ογκομετρική φιάλη 1000ml. Το διάλυμα περιέχει 100μgr P/ml (100 ppm P) και αποτελεί διάλυμα αναφοράς. Για τα διαλύματα καμπύλης βαθμονόμησης Low Range I (**0.0 – 2.0 ppm**) παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα φωσφόρου συγκέντρωσης **0.2, 0.5, 1.0** και **2.0ppm** με την προσθήκη **0.2, 0.5, 1.0** και **2.0ml** αντίστοιχα, φωσφορικού διαλύματος αναφοράς συγκέντρωσης 100 μgr P/ml, σε τελικό όγκο 100 ml. Επιπλέον για την καμπύλη βαθμονόμησης Low Range I χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα φωσφόρου συγκέντρωσης **0.2, 0.5, 1.0** και **2.0ppm** ως δείγματα και αποσταγμένο νερό που χρησιμοποιείται ως Blank (0 ppm).



Εικόνα 15. Ηλεκτρική πιπέτα



Εικόνα 16. Τοποθέτηση των ppm στις ογκομετρικές φιάλες.



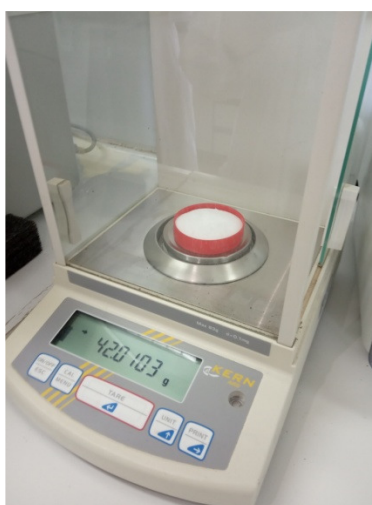
Εικόνα 17. Τοποθέτηση Tartare, Ammonium molybdate tetrahydrate, Ascorbic Acid, Sulphuric σε φιάλες των 100ml και KH_2PO_4 σε φιάλη των 1000ml.

Για να βγούν τα αποτελέσματα των καμπυλών βαθμονόμησης, τα δείγματα τοποθετούνται στο Φασματοφωτόμετρο με μήκος κύματος **882λ** και μετά στο ψυγείο.

*Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε σε όλες τις μεθοδολογίες που χρησιμοποιήσαμε εκτός από εκείνη με το οξικό αμμώνιο. Ας ξεκινήσουμε με την πρώτη μέθοδο.

Μέθοδος OLSEN (NaHCO_3)

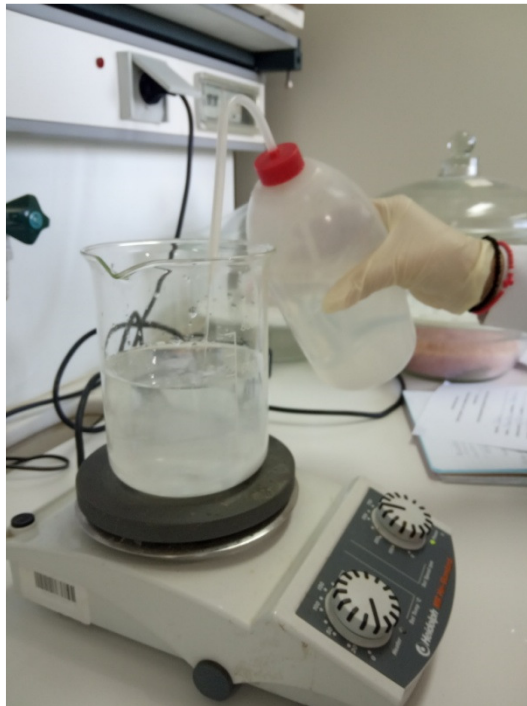
Ζυγίζουμε στη ζυγαριά ακριβείας 42,01gr όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3) και 0,77gr υδροξείδιο του νατρίου (NaOH). Χρησιμοποιούμε δύο διαφορετικά καπάκια από ουρομπόξ και χρησιμοποιούμε σπάτουλα έτσι ώστε να έχουμε απόλυτη ακρίβεια. Είναι πολύ σημαντικό να καθαρίζουμε καλά την σπάτουλα που χρησιμοποιούμε έτσι ώστε να μην επιμολύνουμε το δοχείο με την άλλη ουσία. Έπειτα, αφού ζυγίσουμε τις ουσίες, ρίχνουμε πρώτα την πρώτη (NaHCO_3) τοποθετώντας μαγνήτη μαζί με απιονισμένο νερό περίπου στα 400-500ml σε αναδευτήρα στις 500 στροφές για να αλλοιωθεί καλύτερα. Μετά, ρίχνουμε και την άλλη ουσία (NaOH), προσθέτουμε λίγο ακόμα απιονισμένο νερό και αυξάνουμε στις 600 στροφές. Μόλις το διάλυμα διαλυθεί καλά το αδειάζουμε σε 1000αρα φιάλη με τη βοήθεια ενός χωνιού και προσθέτουμε απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή. Τέλος επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία έτσι ώστε να έχουμε 2lt. Μόλις φτιάξουμε το διάλυμα, ξεκινάμε την διαδικασία της εκχύλισης.



Εικόνα 18. Ζύγιση NaHCO_3 στη ζυγαριά ακριβείας.



Εικόνα 19. Ζύγιση NaOH στη ζυγαριά ακριβείας



Εικόνα 20. Διάλυση NaHCO₃ και NaOH στον αναδευτήρα στις 500 στροφές.

Για να πραγματοποιηθεί η εκχύλιση ζυγίστηκαν 2 γρ. έδαφος τα οποία τοποθετήθηκαν σε μικρά πλαστικά μπουκαλάκια, έπειτα προσθέσαμε 4 δόσεις Olsen, κουμπώνουμε και τα βάζουμε στον ανακινητήρα για 30 λεπτά. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία βγάζουμε τα καπάκια τα βάζουμε για 2 λεπτά στη φυγόκεντρο (ανά 4 δείγματα) και μετά παίρνουμε τα δείγματα μας, τα αδειάζουμε σε φιάλη 100 ml και προσθέτουμε απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.



Εικόνα 21. Μερικές εκχυλίσσεις όξινου ανθρακικού νατρίου.

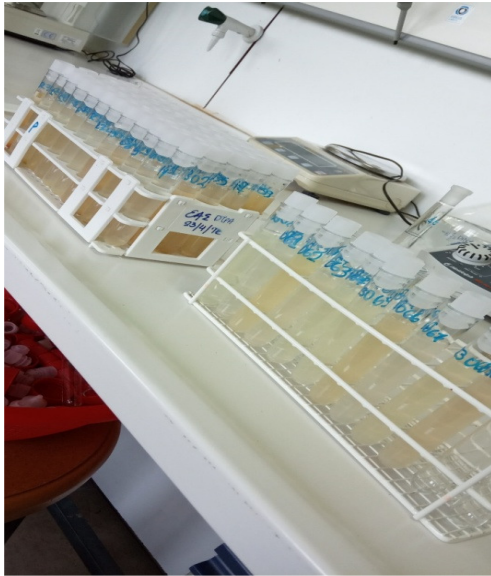
Μέθοδος με νερό (H₂O)

Για να πραγματοποιηθεί αυτή η εκχύλιση ζυγίστηκαν 2 γρ. έδαφος τα οποία τοποθετήθηκαν σε μικρά πλαστικά μπουκαλάκια, έπειτα προσθέσαμε 40 ml νερό όπου για την ακριβή μέτρηση του

χρησιμοποιήσαμε ογκομετρικό κύλινδρο των 100ml. Μετά, κουμπώνουμε και τα βάζουμε στον αναδευτήρα για 30 λεπτά. Αφού τελειώσει αυτή η διαδικασία αφαιρούμε τα καπάκια και τα βάζουμε στη φυγόκεντρο (ανά 4 ή ανά 2 δείγματα) και μετά παίρνουμε τα δείγματα μας, τα αδειάζουμε σε φιάλη των 50ml και προσθέτουμε απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή.



Εικόνα 22. Ζύγιση 2γρ. εδάφους στην απλή ζυγαριά Εικόνα 23. Ογκομετρικός σωλήνας των 100ml



Εικόνα 24. Εκχυλίσματα με νερό

Μέθοδος Bray-1

Για την πραγματοποίηση αυτής της εκχύλισης ζυγίζονται 2 γρ εδάφους και προσθέτουμε 20ml εκχυλιστικού μέσου. Για να παρασκευαστεί αυτό το διάλυμα, διαλύονται 2,22gr φθοριούχου αμμωνίου /Ammonium Fluoride (NH_4F) σε απιονισμένο νερό και φέρεται σε ογκομετρική φιάλη 2 λίτρων. Προσθέτουμε 5ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος, στην επαγωγή προσεκτικά με τη χρήση γυάλινης πιπέτας. Στην προκειμένη περίπτωση, βάλαμε 1,11 σε 1 λίτρο επί 2 φορές έτσι ώστε να έχουμε ακριβώς τη δοσολογία που θέλουμε. Μόλις τοποθετήσουμε το εκχυλιστικό μέσο, κουμπώνουμε και τα βάζουμε στον αναδευτήρα για 5 λεπτά. Έπειτα τα βάζουμε στη φυγόκεντρο για 2 λεπτά στα 1500rpm και μόλις τα βγάλουμε τα αδειάζουμε σε φιάλες των 50ml και γεμίζουμε με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή.



Εικόνα 25. 1ο μέρος εκχύλισης: Τοποθέτηση εκχυλίσματος χωρίς ακόμα την προσθήκη απιονισμένου νερού



Εικόνα 26. Εκχυλιστικό μέσο Bray-1 σε φιάλη των 1000ml.

Μέθοδος Melich-3

Για την πραγματοποίηση αυτής της εκχύλισης ζυγίζονται 2 γρ. έδαφος και παίρνουμε 20 ml από το εκχυλιστικό μέσο. Για την παρασκευή αυτού του εκχυλιστικού μέσου χρησιμοποιήσαμε:

- 80,05 gr Ammonium nitrate (NH_3NO_3)
- 37.04 gr Ammonium fluoride (NH_4F)
- 63.02 gr Nitric Acid (HNO_3)
- 292.25 gr Ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA), (HOOCCH_2
 $2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})$)
- 60.05 gr Acetic acid

Μόλις τοποθετήσουμε το εκχυλιστικό μέσο, κουμπώνουμε και τα βάζουμε στον αναδευτήρα για 5 λεπτά. Έπειτα, βγάζουμε τα καπάκια και τα βάζουμε στη φυγόκεντρο για 2 λεπτά στα 1500rpm και μόλις τα βγάλουμε τα αδειάζουμε σε φιάλες των 50ml και γεμίζουμε με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή.



Εικόνα 27. Δοχείο 4lt όπου αποθηκεύσαμε το εκχυλιστικό μέσο Melich-3.



Εικόνα 28. Εκχυλίσεις με την μέθοδο Melich-3.

6.4 Μεθοδολογία για την μέτρηση K, Ca, Na και Mg

Μέθοδος με οξικό αμμώνιο ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)

Για την πραγματοποίηση αυτής της εκχύλισης , ζυγίστηκαν 5γρ. έδαφος, τα οποία τοποθετήθηκαν σε μικρά πλαστικά μπουκαλάκια, έπειτα προσθέσαμε 99ml (3*33ml) οξικού αμμωνίου. Έπειτα, κουμπώνουμε και τα βάζουμε στον αναδευτήρα για 15'. Αφού τα βγάλουμε, αφαιρούμε τα καπάκια και τα βάζουμε για φυγοκέντρηση (ανά 2 ή ανά 4 δείγματα) στα 1500rpm για 2'. Μόλις τελειώσει η φυγοκέντρηση, παίρνουμε τα δείγματα μας και τα αδειάζουμε σε φιάλη των 100ml και προσθέτουμε απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή. Η μέθοδος του οξικού αμμωνίου μας βοηθά στο να μετρήσουμε Ca, K, Na και Mg. Για να γίνει αυτό είναι απαραίτητη η χρήση του φλογοφωτόμετρου. Αρχικά φτιάχνουμε standard (διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης)των 10ppm για το Na και standard των 100ppm για το K και το Ca. Έπειτα, ανοίγουμε την φιάλη, πατάμε το κουμπί από πίσω και αφήνουμε το μηχάνημα να ζεσταθεί για 15 λεπτά και βάζουμε πάντα απιονισμένο νερό στο ρουφηχτήρι (μικρό ποτήρι ζέσεως) . Μετά με το κουμπί fine, ρυθμίζουμε όταν μπαίνει το στάνταρ ή το quality και με το blank ρυθμίζουμε όταν είναι εκτός από τα standard η τιμή για να μας δείξει μηδέν. Κάθε 12 δείγματα είναι απαραίτητο να βάζουμε το standart ή το quality έτσι ώστε να μην ξεφύγουν οι τιμές αλλιώς θα πρέπει να επαναληφτούν τα δείγματα.



Εικόνα 29. Ζύγιση εδάφους 5γρ. στην ζυγαριά



Εικόνα 30. Εκχυλίσεις με την μέθοδο οξικού αμμωνίου



Εικόνα 31. Ολοκλήρωση διαδικασίας εκχυλίσεων

6.5 Φυγοκέντρηση

Με την φυγοκέντρηση, επιτυγχάνεται η λήψη του εκχυλίσματος και όλο το υπόλοιπο έδαφος κατακάθεται στον πάτο από το πλαστικό μπουκαλάκι. Παίρνουμε το εκχύλισμα και το τοποθετούμε σε γυάλινη φιάλη όπου βάζουμε χωνί και διηθητικό χαρτί έτσι ώστε να μην πέσουν υπολείμματα εδάφους (κόκκοι, τριχίδια κλπ) μέσα στη φιάλη. Τοποθετούμε τα δείγματα μας χωρίς το κούμπωμα τους ανά 4 ή ανά 2 δείγματα. Όταν είναι 2 τα δείγματα τα βάζουμε πάντα απέναντι το ένα από το άλλο και ποτέ δίπλα-δίπλα.



Εικόνα 32. Φυγόκεντρος

6.6 Φασματοφωτόμετρο

Το φασματοφωτόμετρο είναι η εξέλιξη του χρωματοφωτόμετρου. Αποτελεί το πιο διαδεδομένο όργανο των βιοχημικών εργαστηρίων. Χρησιμοποιείται για την μέτρηση της συγκέντρωσης ουσιών μέσα σε ένα υγρό. Ουσιαστικά αποτελείται από τέσσερα μέρη: α)την λυχνία παραγωγής φωτός β)το όργανο παραγωγής μονοχρωματικής ακτινοβολίας γ)τις κυψελίδες δ) το φωτοκύτταρο (ανιχνευτής φωτός). Η μονοχρωματική ακτινοβολία μας ενδιαφέρει αρκετά καθώς αποτελείται από ηλεκτρομαγνητικά κύματα μόνο μιας συχνότητας (άρα ένα μόνο χρώμα). Σε αυτή τοποθετείται το δείγμα που προορίζεται για μέτρηση

και μετρά την ακτινοβολία αλλά δεν απορροφάται από το δείγμα. Το μήκος κύματος που χρησιμοποιείται είναι αυτό που μας δίνει την διαφορά μεταξύ της απορρόφησης φωτός από το δείγμα και από τον διαλύτη.

Εφόσον, η φασματοφωτομετρία προκύπτει από την εξέλιξη της χρωματομετρίας, σημαίνει ότι συνδυάζονται μεταξύ τους. Η χρωματομετρία βοηθά στον καθορισμό της συγκέντρωσης ενός στοιχείου όταν αυτό μπορεί να αντιδράσει και να δώσει χρώμα. Η αντίδραση αυτή οφείλει να έχει αποτέλεσμα και να απεικονίζεται από γραμμική σχέση. Όταν έχουμε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ή υπερβολικά χαμηλές συγκεντρώσεις παρατηρείται απόκλιση από την γραμμική καμπύλη. Για να αποφεύγουμε τις αποκλίσεις, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιούμε διαλύματα αναφοράς, τα οποία καθορίζουν την καμπύλη στην οποία θα πρέπει να αντιστοιχούν τα δείγματα που πρόκειται να μετρηθούν.

Επομένως, η μέθοδος της φασματοφωτομετρίας, στηρίζεται στην ιδιότητα χρωματισμένων ουσιών να απορροφούν ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος. Η ένταση της απορρόφησης είναι συνάρτηση της έντασης του χρώματος και κατ'επέκταση και της συγκέντρωσης του στοιχείου ή της ένωσης που έδωσε το χρώμα. Οι παραπάνω αλληλεπιδράσεις περιγράφονται από τον **νόμο των Lambert-Beer**:

$$\log I/I_0 = \epsilon b C = A$$

Επεξήγηση:

(I) = ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας

(I₀)= ένταση εξερχόμενης ακτινοβολίας

(e)= μοριακός συντελεστής απορρόφησης

(b)= μήκος διαλύματος

(C)= συγκέντρωση διαλύματος

(A)= απορρόφηση

Ο νόμος των **Lambert-Beer** ισχύει με βάση τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Η απορρόφηση είναι ο μοναδικός μηχανισμός αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη διαλυμένη ουσία.
 - Τα απορροφούντα μόρια της ουσίας δρουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο.
 - Η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική.
 - Ο διαχωρισμός του όγκου του διαλύματος είναι ομοιόμορφος.
- ✓ Εν κατακλείδι, συμπεραίνουμε ότι η χρήση του φασματοφωτόμετρου είναι ένας εύκολος και γρήγορος τρόπος για την μέτρηση των απορροφήσεων των δειγμάτων μας λόγω της απλότητας χειρισμού , της ταχείας αυτοματοποίησης αλλά και της δυνατότητας διατήρησης του δείγματος μετά την χρήση **(Σινάνης,2015)**



Εικόνα 33. Φασματοφωτόμετρο



Εικόνα 34. Δείγματα που μετρήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο με βάση την LowRange-1.

6.7 Φλογοφωτομετρία

Η φλογοφωτομετρία ως αναλυτική μέθοδος εφαρμόστηκε κατά τη δεκαετία 1950-60 και συνεχίζει έως σήμερα. Με αυτή τη μέθοδο μετρήσαμε το K, Na, Ca και Mg. Η φλογοφωτομετρία ως διαγνωστική μέθοδος στηρίζεται στην εκπομπή συγκεκριμένου μήκους κύματος, από τα άτομα ενός στοιχείου όταν αποδιεγείρονται. Η ένταση της ακτινοβολίας είναι συνάρτηση του αριθμού των ατόμων που εκπέμπουν ακτινοβολία. Το μήκος κύματος (χρώμα) απεικονίζει το ποιοτικό στοιχείο δηλαδή σε ποιο στοιχείο οφείλεται η ακτινοβολία και η ένταση της ακτινοβολίας απεικονίζεται ως ποσοτικό στοιχείο δηλαδή ποιά είναι η συγκέντρωση του στοιχείου αυτού.

Το δείγμα πρέπει να εισάγεται στην φλόγα πάντα με την μορφή διαλύματος κάτι το οποίο βοηθά στο να πραγματοποιούνται εύκολα ποσοτικές και ποιοτικές μετρήσεις. Όταν ένα διάλυμα, περιέχει κατιόντα εισέρχεται μέσα σε φλόγα υψηλής θερμοκρασίας. Τότε, ο διαλύτης εξατμίζεται αφήνοντας το άλας. Το άλας έρχεται στην βασική του κατάσταση η οποία είναι σε αέρια μορφή αφού διασπάται σε ελεύθερα άτομα. Κάποια από αυτά τα άτομα απορροφούν ενέργεια από την φλόγα και εμφανίζονται σε μεγαλύτερη ηλεκτρονική στοιβάδα. Όταν τα άτομα επιστρέφουν στην βασική στοιβάδα εκπέμπουν φωτόνια συγκεκριμένου μήκους κύματος τα οποία αναγνωρίζονται με ανιχνευτή. Η φλογοφωτομετρία για να διαχωρίσει το φως σε διαφορετικά μήκη κύματος χρησιμοποιεί ένα πρίσμα. Ένας φωτοπολλαπλασιαστής, λοιπόν,

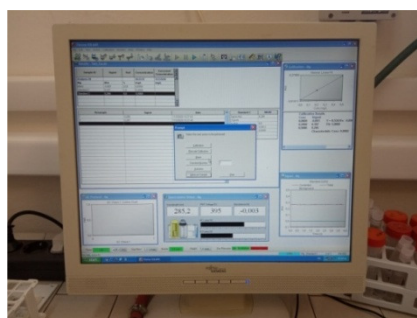
είναι ικανός να μετατρέπει την ενέργεια φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο καταγράφεται σε μικρομετρητή **(Θεριός,2005)**

Η φλογοφωτομετρία είναι απλή και εύκολη σχετικά μέθοδος η οποία πρέπει πάντα να αντιμετωπίζεται με προσοχή και συγκέντρωση. Ουσιαστικά, δίνει κάποιες γραμμές των στοιχείων εξαιτίας της μικρότερης ενέργειας της φλόγας σε σχέση με την ατομική απορρόφηση. Βέβαια απαιτεί μεγάλη προσοχή λόγω της φλόγας αλλά και της μπουκάλας αερίου. Πρέπει να έχουμε τον απόλυτο έλεγχο της φλόγας καθώς είναι πιθανό για λίγο να ξεφύγει σε περίπτωση που ένα δείγμα έχει υψηλή συγκέντρωση και φυσικά είναι απαραίτητο να κλείνουμε στο τέλος την μπουκάλα αερίου.

Τέλος, για την σωστή και ακριβή μέτρηση των δειγμάτων, πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη κάποιοι παράμετροι. Αυτοί είναι το προπάνιο και ο αέρας τα οποία δίνουν την θερμοκρασία της φλόγας. Όσο σταθερή είναι αυτή άλλο τόσο σταθερά πρέπει να είναι τα πρότυπα διαλύματα (standard) και τα δείγματα ώστε να αποφύγουμε κάθε πιθανότητα λάθους. Τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιούμε για την βαθμονόμηση του οργάνου πρέπει να γίνεται συγχρόνως με την ανάλυση.



Εικόνα 35. Φλογοφωτόμετρο που μετρά K,Na,Ca



Εικόνα 36. Φλογοφωτόμετρο όπου μετρήθηκε το Mg. Εικόνα 37. Οθόνη όπου απεικονίζεται απευθείας η μέτρηση του Mg.

7. Βιβλιογραφική ανασκόπηση στη σύγκριση μεθόδων εκτίμησης του εδαφικού φωσφόρου στο έδαφος.

Ο φωσφόρος (P) είναι βασικό στοιχείο για όλα τα φυτά. Τα φυτά αναπτύσσονται αργά με χαμηλά επίπεδα P στο έδαφος. Ωστόσο, για

γεωργικούς σκοπούς παραγωγής, το έδαφος είναι απαραίτητο να παρέχει επαρκή συγκέντρωση P για βέλτιστη ανάπτυξη των φυτών. Ενώ αυτός ο στόχος εκπληρώνεται εύκολα, είναι δύσκολο να προσδιοριστεί εάν ο εδαφικός P είναι αρκετός για την καλύτερη απόδοση της φυτικής παραγωγής. Συνεπώς, έχει καταβληθεί μεγάλη προσπάθεια για την ανάπτυξη δοκιμαστικών τεστ εδάφους που καθορίζουν τη συγκέντρωση του διαθέσιμου φωσφόρου στα φυτά ,και αποδεικνύουν εάν η συγκέντρωση είναι επαρκής ή όχι για την βέλτιστη ανάπτυξη των καλλιεργειών.

Τα δοκιμαστικά τεστ εδάφους δραστηριοποιούνται για σχεδόν 150 χρόνια. Τα τεστ αυτά και οι βελτιώσεις ως προς τη χρήση του εδάφους αναπτύχθηκαν τη δεκαετία του 1940. Τα εδαφικά τεστ, έχουν αυξηθεί σημαντικά, ειδικά τα τελευταία χρόνια. Οι εδαφικές δοκιμές φωσφόρου, οι οποίες χρησιμοποιούνται σήμερα παρέχουν μια ένδειξη του επιπέδου του εδαφικού φωσφόρου που είναι διαθέσιμο στα φυτά. Οι δοκιμές , βέβαια, δεν προσδιορίζουν τη συνολική και πραγματική συγκέντρωση διαθέσιμου P στο έδαφος αλλά παρέχουν ένα δείκτη μέτρησης φωσφόρου που μπορεί να ληφθεί από το φυτό και προσδιορίζουν τις λιπαντικές ανάγκες. Για να θεωρηθεί ένα εδαφικό δοκιμαστικό τεστ αξιόπιστο, απαιτούνται πολλά χρόνια έρευνας .

(Watson&Mullen 2021)

Ανάπτυξη δοκιμής εδαφικού φωσφόρου

Μια χρήσιμη δοκιμή P εδάφους απαιτεί δοκιμές που πρέπει να πραγματοποιούνται εγκαίρως και με ακρίβεια.

Κατά συνέπεια, συγκεκριμένα χημικά διαλύματα, γνωστά ως εκχυλιστικά, χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή P από το έδαφος. Η ανάπτυξη των δοκιμών απαιτεί δύο φάσεις έρευνας - μια φάση συσχέτισης και μια φάση βαθμονόμησης. Δεδομένου ότι ο προσδιορισμός της συνολικής ποσότητας P στο έδαφος δεν έχει νόημα για ένα αναπτυσσόμενο φυτό, συσχετισμός μεταξύ της ποσότητας του P που εξάγεται από το χημικό εκχυλιστικό και την ποσότητα του P που έχει ληφθεί από το ίδιο το φυτό είναι απαραίτητο. Η ποσότητα του P είναι γνωστή ως διαθέσιμος P στα φυτά, και όσο καλύτερη είναι η συσχέτιση, τόσο καλύτερη είναι η δοκιμή. Κατά την ανάπτυξη των δοκιμών P εδάφους, γίνονται συσχετίσεις μεταξύ του P που εξήχθησε και της πρόσληψης από το φυτό. Το εκχυλιστικό που δείχνει την υψηλότερη συσχέτιση είναι συνήθως αυτό που επιλέχθηκε για τη δοκιμή και δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Ιδανικά, πολλά διαφορετικά εδάφη πρέπει να χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του καλύτερου εκχυλιστικού.

Τα εδάφη μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως ανεπαρκής ή επαρκής σε διαθέσιμο P στα φυτά ανάλογα με το πώς η απόκριση της καλλιέργειας σχετίζεται με τη συγκέντρωση P στο εκχύλισμα δοκιμαστικού τεστ εδάφους. Για να γίνει αυτό, το δοκιμαστικό τεστ επιπέδου P συσχετίζεται με τη σχετική απόδοση της καλλιέργειας (εκφράζεται ως επί τοις εκατό της μέγιστης απόδοσης) για τον προσδιορισμό της ικανότητας του εκχυλιστικού για να συσχετίσει τη συγκέντρωση θρεπτικών ουσιών με τη παραγωγικότητα συγκομιδής.

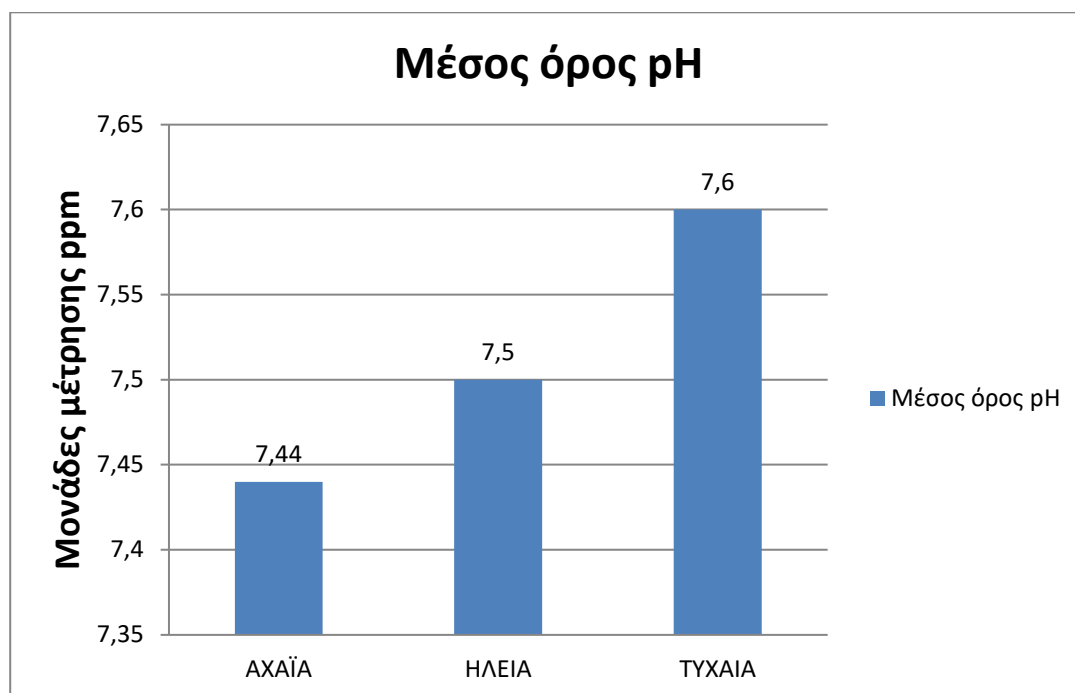
Κάθε μέθοδος δίνει διαφορετικά αποτελέσματα λόγω διαφορετικών χαρακτηριστικών του διαλύματος εκχύλισης (**Watson&Mullen 2021**).

Στο παρόν πείραμα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Olsen , Bray-1, Mehlich-3 και H₂O.

7.1 Μέθοδος Olsen (NaHCO₃)

Αυτή η μέθοδος ξεκίνησε το 1954(Sims, 2000). Σε γενικές γραμμές χρησιμοποιείται για ασβεστολιθικά εδάφη αλλά έχει αποδειχθεί από μελέτες ότι δίνει αποτελέσματα και για μη ασβεστούχα εδάφη (κυρίως αλκαλικά) Χρησιμοποιεί ένα αλκαλικό εκχυλιστικό(NaHCO₃), προκαλώντας κατ' αυτόν τον τρόπο διαφορετικές διαδικασίες εκρόφησης και διάλυσης στο μείγμα εκχυλιστικού εδάφους και πιθανώς προκαλεί μεγαλύτερη συμβολή των ασταθών οργανικών κλασμάτων P. Μία σημαντική ιδιότητα αυτής της εκχύλισης είναι ότι δίνει την ένδειξη ισορροπίας μεταξύ εδάφους και διαλύματος εκχύλισης αλλά δεν δίνει τη συνολική ποσότητα διαθέσιμου Ρ στα φυτά .Δίνει ουσιαστικά αξιόπιστα αποτελέσματα σε ασβεστούχα αλκαλικά εδάφη αλλά και σε όξινα εδάφη. Στο έδαφος τα HCO₃ ιόντα αντικαθιστούν στη στερεή φάση τα φωσφορικά ανιόντα που μεταφέρονται στο εδαφικό διάλυμα. Η συγκέντρωση των CO₃²⁻ ιόντων παίρνει τη μεγαλύτερη τιμή, όταν το pH στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνεται στο 8,5. Τα CO₃²⁻ και τα Ca²⁺ ιόντα αντιδρούν, με αποτέλεσμα το σχηματισμό δυσδιάλυτου CaCO₃ , οπότε μειώνεται η συγκέντρωση των ιόντων Ca²⁺ στο διάλυμα. Αυτό φέρνει ως αποτέλεσμα τη διατάραξη της ισορροπίας στο σύστημα. Για την αποκατάστασή της, πρέπει να αυξηθεί η συγκέντρωση του Ca²⁺ στο διάλυμα, κάτι που πραγματοποιείται με τη διάλυση από τη στερεή φάση φωσφορικού ασβεστίου. Αυτό ,οδηγεί στην απελευθέρωση φωσφορικών ανιόντων στο εδαφικό διάλυμα (Σινάνης, 2015) Στην

προκειμένη περίπτωση, τα δείγματα μας χαρακτηρίζονται από ουδέτερα έως ελαφρά αλκαλικά με μέσο όρο από 7,3-7,6 (**Διάγραμμα 1**). Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει συνήθως εκχυλίσμο φώσφορο κυρίως σε εδάφη πάνω από 7,4.



Διάγραμμα 1. Μέσος όρος οξύτητας (pH) εδαφών

7.2 Μέθοδος Bray-1

Το δοκιμαστικό τεστ Bray-Kurtz P1 (συχνά αναφέρεται ως δοκιμή Bray-P1) αναπτύχθηκε το 1945 στο Πανεπιστήμιο του Ιλλινόις από τους Dr. Bray και Dr. Kurtz . Το εκχυλιστικό του είναι ένα αραιό διάλυμα υδροχλωρίου και φθοριούχου αμμωνίου. Συνιστάται για ουδέτερα και όξινα εδάφη ($pH < 7,0$), αλλά όχι για αλκαλικά εδάφη ($pH > 7,0$) (Watson & Mullen 2021).

7.3 Μέθοδος Mehlich-3

Το τεστ Mehlich-3 αναπτύχθηκε από τον Adolph Mehlich το 1984 . Ήταν μια τροποποίηση προηγούμενων δοκιμών Mehlich για τα όξινα εδάφη. Η χρωματομετρική έκδοση της δοκιμής έχει εγκριθεί από την έρευνα δοκιμαστικών τεστ εδάφους North Central Regional(NCR-13) για τα όξινα/ ουδέτερα εδάφη της Βόρειας Κεντρικής Περιοχής των Ηνωμένων Πολιτειών . Δεν έχει εγκριθεί από την επιτροπή NCR-13 για αλκαλικά εδάφη. Το διάλυμα εκχύλισης Mehlich-3 αποτελείται από πολλαπλά χημικά διαλύματα: οξικό οξύ, νιτρικό αμμώνιο, φθοριούχο αμμώνιο, νιτρικό οξύ και το χηλικό άλας, EDTA.Το όριο ανίχνευσης αυτής της δοκιμής είναι 1,0 μέρος ανά εκατομμύριο με δυνατότητα αναπαραγωγής 10%. Το διάλυμα εκχύλισης θα μπορούσε να προσδιοριστεί και να δώσει τις συγκεντρώσεις του P στα φυτά αλλά και τη συγκέντρωση του διαθέσιμου καλίου (K) και άλλων θρεπτικών συστατικών που θα μπορούσαν ενδεχομένως να μετρηθούν ταυτόχρονα. Αυτή η μέθοδος θεωρείται κατάλληλη για ένα ευρύ φάσμα εδαφών που ποικίλλουν στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Το διάλυμα εκχύλισης ήταν παρασκευασμένο από οξικό οξύ (CH_3COOH), νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3), φθοριούχο αμμώνιο (NH_4F), νιτρικό οξύ (HNO_3) και 0,001 M αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (συντετμημένο ως EDTA) ($(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})$). Για αυτήν τη μέθοδο η προσέγγιση για την εξαγωγή P είναι με διάλυμα οξικού οξέος, προωθώντας τη διάλυση των φωσφορικών Ca με προσθήκη προσδέματος ανταλλαγμένο με φθοριούχο αμμώνιο απελευθερώνοντας το φωσφορικό με την κατασκευή ενός νέου συνδυασμού με F-. Τα στοιχεία K, Ca, Mg και Na εκχυλίζονται με νιτρικό αμμώνιο και νιτρικό οξύ, ενώ τα Cu, Zn, Mn και

Fe διαλύονται και συμπλοκοποιούνται με αμμώνιο νιτρικά και EDTA, τα οποία λειτουργούν ως χηλικός παράγοντας(**Watson&Mullen 2021**). Σύμφωνα με μελέτες του εξωτερικού είναι η πιο δημοφιλής και πιο οικονομική και η πιο αποτελεσματική μεθοδολογία που εκτελείται στα εδαφολογικά εργαστήρια.

7.4 Σύγκριση Olsen, Bray-1 και Mehlich-3

Κάθε μέθοδος δίνει διαφορετικά αποτελέσματα λόγω διαφορετικών χαρακτηριστικών του διαλύματος εκχύλισης. Η μεθοδολογία Olsen (NaHCO_3), αποδίδει την ένδειξη ισορροπίας μεταξύ εδάφους και διαλύματος εκχύλισης και όχι την συνολική ποσότητα διαθέσιμου φωσφόρου στα φυτά(**Hartmann et al., 2019**) Οι μεθοδολογίες αυτές συγκρίνονται κατά ένα μεγάλο ή μέτριο βαθμό μεταξύ τους. Σύμφωνα με διάφορα στατιστικά, η Mehlich-3 και η μέθοδος του (NaHCO_3) συσχετίζονται αρκετά, καθώς και οι δύο απευθύνονται σε ασβεστολιθικά και αλκαλικά εδάφη. Σε αντίθεση με την Bray-1, η οποία απευθύνεται καθαρά σε όξινα εδάφη και λιγότερο σε αλκαλικά.

Το εκχυλιστικό Mehlich-3, εκχυλίζει μεγαλύτερη ποσότητα εδαφικού φωσφόρου που υπάρχει σε ασβεστολιθικά εδάφη σε διάφορες μορφές, γιατί χρησιμοποιεί ισχυρότερα οξέα σε σχέση με άλλα εκχυλιστικά(**Διάγραμμα 2**)(νιτρικό οξύ, EDTA, φθοριούχο αμμώνιο, νιτρικό αμμώνιο και οξικό οξύ). Εκτός από την διαθεσιμότητα φωσφόρου, είναι χρήσιμο για την εξαγωγή μακροθρεπτικών και μικροθρεπτικών συστατικών(K, Ca, Mg, Fe κλπ). Μία ιδιότητα η οποία δεν υπάρχει στις άλλες μεθοδολογίες.

Το εκχυλιστικό της μεθοδολογίας Olsen, περιέχει όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3) και υδροξείδιο του νατρίου (NaOH). Το εκχυλιστικό Olsen και Mehlich-3 συσχετίζονται μεταξύ τους κατά 80-90%. Λειτουργούν και τα δύο ως προς τα ασβεστολιθικά εδάφη και τα αλκαλικά αλλά είναι ικανά να ανταπεξέλθουν και ως προς τα όξινα και ουδέτερα εδάφη. Η διαφορά ανάμεσα τους είναι ότι η Olsen, ενισχύει την διαλυτότητα των φωσφορικών, ενώ η Melich-3 λόγω των πολλών οξέων που περιέχει δίνει μεγαλύτερες ποσότητες εκχύλισης διαθέσιμου εδαφικού φωσφόρου και προσδιορίζει σε απόλυτο βαθμό τις απαιτήσεις των λιπασμάτων **(Biswanath et al., 2018)**

Η μεθοδολογία Bray-1, περιέχει φθοριούχο αμμώνιο και υδροχλωρικό οξύ. Σε σχέση με την μέθοδο Olsen, στατιστικά έδειξαν ότι δεν συσχετίζονται καθόλου μεταξύ τους καθώς περιορίζονται ως προς τα ασβεστολιθικά εδάφη. Παρόλα αυτά, άλλη μελέτη απέδειξε ότι η μέθοδος αυτή μπορεί να εκχυλίζει φώσφορο σε αλκαλικά και ασβεστολιθικά εδάφη. Επομένως, οι απόψεις δίστανται. Ακόμη, άλλος ένας λόγος όπου η Bray-1 θεωρείται μη ιδιαίτερα αποτελεσματική είναι η πιθανή υψηλή οξύτητα (pH)των δειγμάτων. Ο συνδυασμός Bray-1 και Melich-3 δεν εξάγει και τα πιο ανθεκτικά φωσφορικά κλάσματα και δεν συσχετίζονται **(Hooker et al., 1980; Mallarino et al., 2002; Ebeling et al., 2008)**. Επίσης, για να δοθούν πιο ορθά αποτελέσματα της Bray-1 πραγματοποιήθηκαν σε αρκετά πειράματα αραιώσεις. Κάτι το οποίο έγινε και στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε στο ΤΕΙ Δυτικής Ελλάδας. Σε άλλη μελέτη, η Bray-1 και Melich-3 έδωσαν περισσότερο εδαφικό φώσφορο σε όξινα εδάφη (κάτω από 5.5) **(E.W. Gikonyo et al., 2010)**

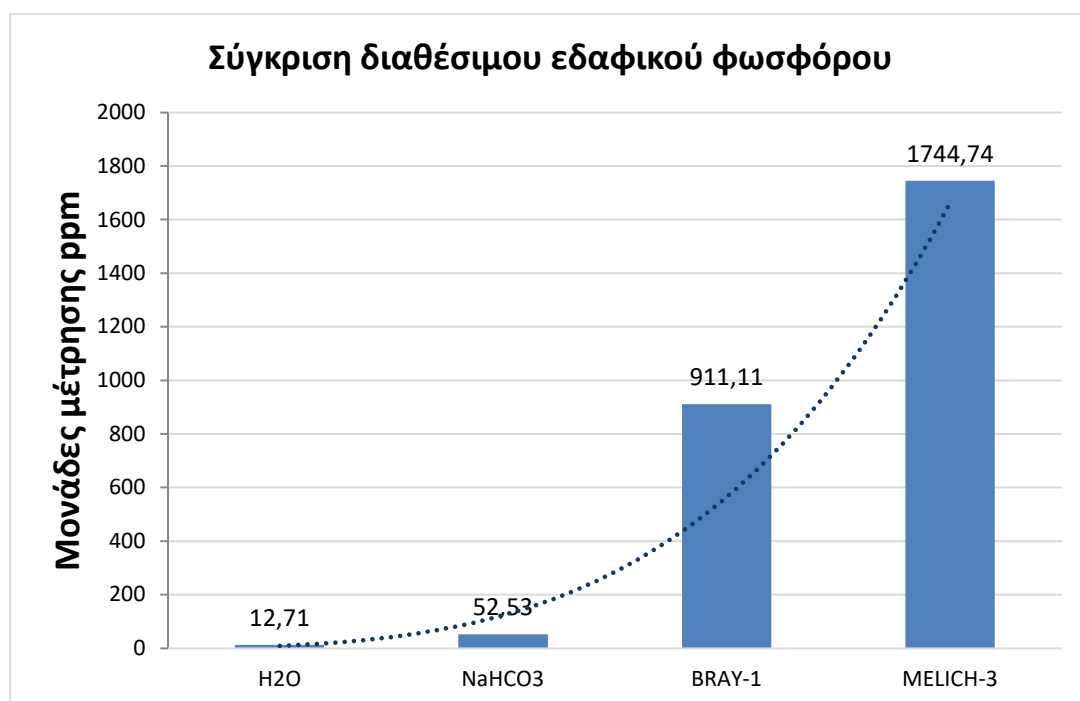
Αλλά και σε αλκαλικά εδάφη, εξήχθη περισσότερος φώσφορος με την Bray-1 και λιγότερος με την Mehlich-3. Κατά κύριο λόγο όμως η Mehlich-3 απευθύνεται σε όξινα και αλκαλικά εδάφη, ενώ η Bray-1 από όξινα έως ουδέτερα. Η χαμηλότερη εκχυλισσιμότητα του P, από το Bray-1 σε ασβεστολιθικά εδάφη, συνήθως αποδίδεται στην εξουδετέρωση του διαλύματος εκχύλισης οξέος με CaCO_3 και καθίζηση του φθορίου προς το φθοριούχο ασβέστιο.

7.5 Αποτελέσματα και συζήτηση

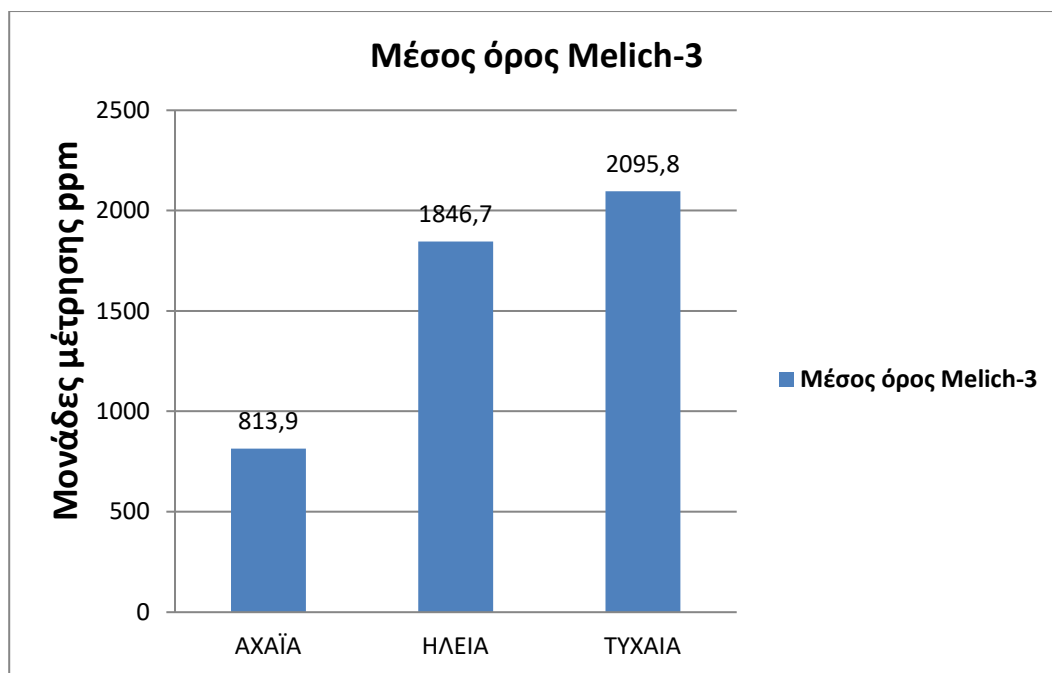
Στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας του Πανεπιστημίου Πατρών, ο μέσος όρος pH των δειγμάτων αποδεικνύει ότι τα εδάφη είναι αλκαλικά(**Διάγραμμα 1**). Η Bray-1 εκχύλισε 911,11ppmP και η Mehlich-3, 1744,44ppmP .Ενώ, η μέθοδος Olsen εκχύλισε αρκετά μικρότερη ποσότητα που φτάνει στα 52,53ppmP και τελευταία, έρχεται η μεθοδολογία με το νερό, η οποία εκχύλισε μόλις 12,71ppmP. Επομένως, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η Mehlich-3, εκχυλίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση φωσφόρου.(**Διάγραμμα 2**)

Τα αποτελέσματα απορροφήσεων προκύπτουν από πολλές αιτίες. Η μέθοδος Mehlich-3 , όπως αναφέρθηκε παραπάνω εκχυλίζει την μεγαλύτερη ποσότητα εδαφικού φωσφόρου λόγω των πολλών οξέων που περιλαμβάνει και λόγω της ικανότητας της να ανταπεξέρχεται πλήρως κυρίως στα αλκαλικά εδάφη (αλλά και στους άλλους τύπους εδαφών). Έπειτα, ακολουθεί η μέθοδος Bray-1, με λίγο μικρότερες

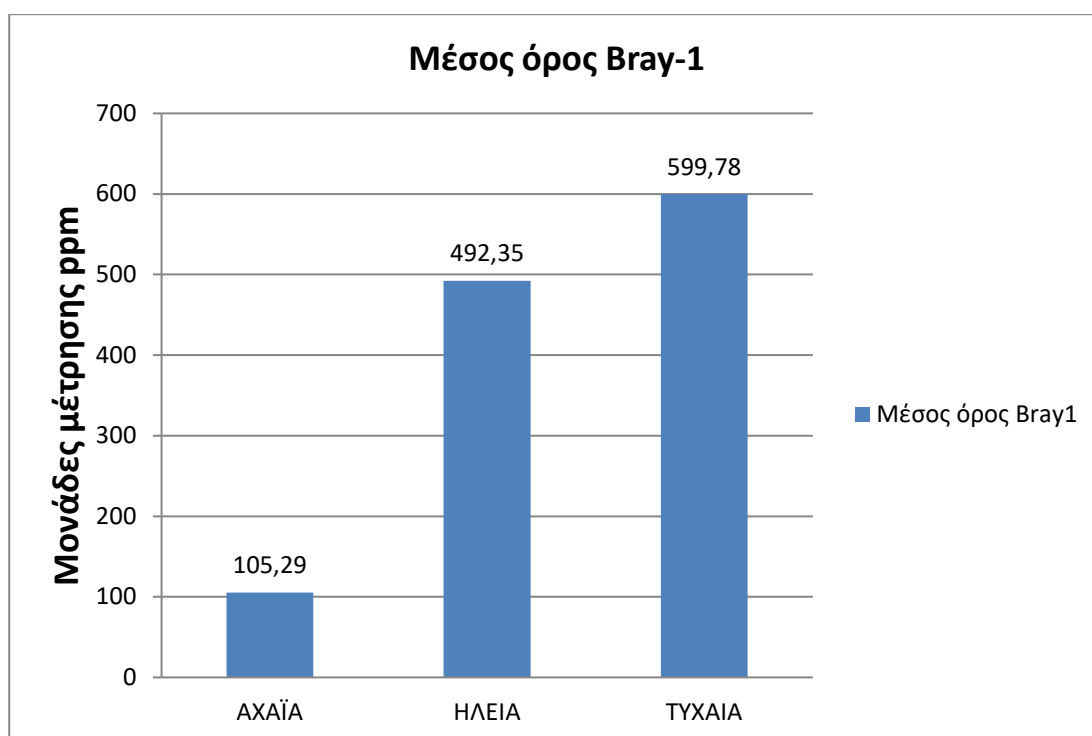
συγκεντρώσεις P, καθώς περιορίζεται ως προς τα αλκαλικά εδάφη, διότι απευθύνεται περισσότερο σε όξινα εδάφη. Η μεθοδολογία NaHCO₃ (Olsen), έδωσε ακόμα μικρότερες απορροφήσεις παρόλο που σχετίζεται με την Mehlich-3, διότι ανταπεξέρχεται σε αρκετούς τύπους εδαφών αλλά ενισχύει την διαλυτότητα των φωσφορικών και δεν δίνει την συνολική ποσότητα του διαθέσιμου φωσφόρου. Τέλος, η μεθοδολογία του νερού έδωσε τις πιο μικρές συγκεντρώσεις –σχεδόν μηδαμινές συγκριτικά με τις άλλες μεθόδους- διότι δεν περιέχει κανένα χημικό στοιχείο που να βοηθά στην εκχύλιση του P σε σχέση με όλες τις προηγούμενες μεθοδολογίες.



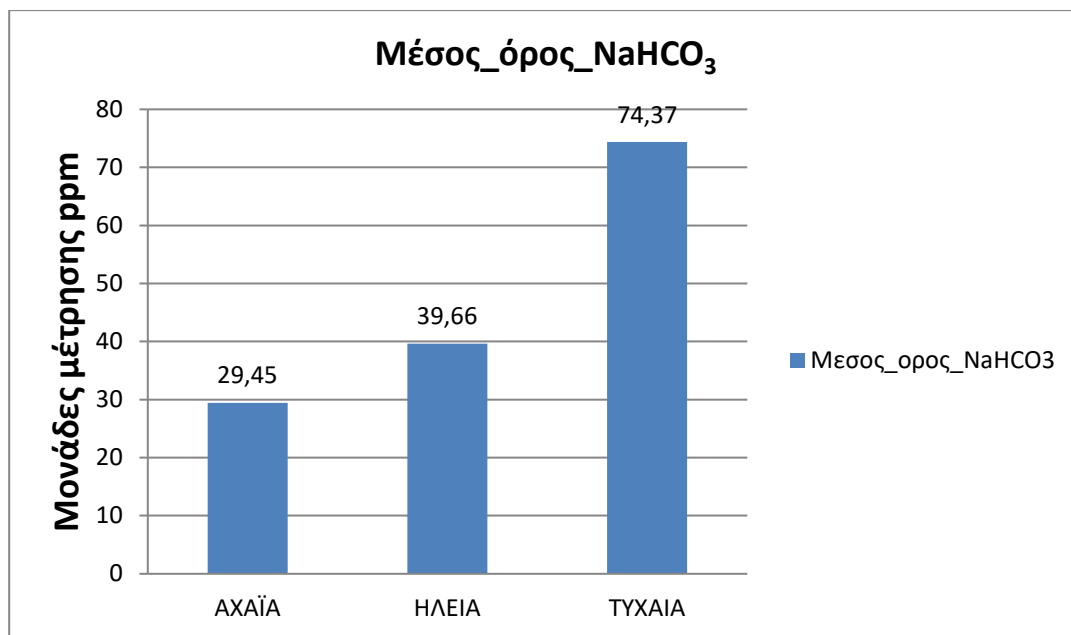
Διάγραμμα 2. Σύγκριση μεθόδων διαθέσιμου εδαφικού P



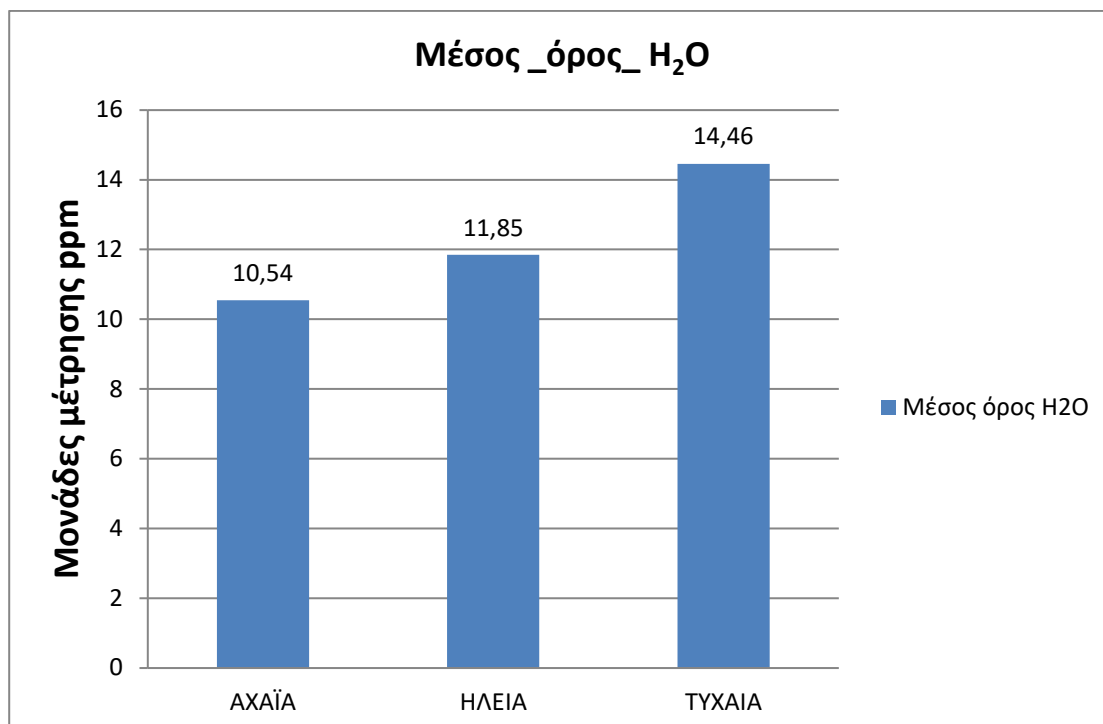
Διάγραμμα 3. Μέσος όρος εκχυλίσμου P με βάση την Melich-3 ανά περιοχή



Διάγραμμα 4. Μέσος όρος εκχυλίσμου P με βάση την Bray-1 ανά περιοχή



Διάγραμμα 5. Μέσος όρος εκχυλίσμου P με βάση το NaHCO₃ ανά περιοχή



Διάγραμμα 6. Μέσος όρος εκχυλίσμου P με βάση το H₂O ανά περιοχή

7.6 Συμπεράσματα πειράματος

Αναλυτικότερα, όπως είδαμε και από τα διαγράμματα(Διαγράμματα 3,4,5,6) κάθε μεθοδολογία σε κάθε περιοχή εκτιμά τον διαθέσιμο φώσφορο με διαφορετικό τρόπο. Τα τυχαιοποιημένα δείγματα, τα οποία προέρχονται από περιοχές από όλη την Ελλάδα παρουσιάζουν σε όλες τις μεθοδολογίες τη μεγαλύτερη συγκέντρωση διαθέσιμου φωσφόρου. Έπειτα, ακολουθεί η Ηλεία με εξίσου σημαντικά ποσοστά συγκέντρωσης διαθέσιμου P. Ενώ η Αχαΐα συγκριτικά με τα τυχαιοποιημένα δείγματα και την Ηλεία παρουσιάζει τα μικρότερα ποσοστά συγκέντρωσης φωσφόρου σε όλες τις μεθοδολογίες. Τα αποτελέσματα αυτά, πιθανόν αποδίδονται στο ότι τα τυχαιοποιημένα δείγματα όπως και αυτά της Ηλείας είναι υπερλιπασμένα ενώ της Αχαΐας υπολιπασμένα . Η σειρά ποσότητας εκχυλίσμου φωσφόρου με βάση το εκχυλιστικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε είναι : η Mehlich-3, Bray-1, NaHCO_3 και H_2O . Επομένως για το είδος του εκχυλιστικού μέσου που θα χρησιμοποιηθεί, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και να βαθμονομηθεί η μέθοδος για κάθε καλλιέργεια και τύπο εδάφους ως προς τη σύσταση λίπανσης με φώσφορο.

8. Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία:

Θεριός, Ιωάννης. 2005. Ανόργανη Θρέψη και λιπάσματα. Θεσσαλονίκη :Γαργατάνη.

Καούρης Γ. 2002. "Μελέτη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τη χρήση λιπασμάτων στη γεωργία", Πτυχιακή εργασία: Καλαμάτα.

Ρούσσος Π. χ.χ. *Θρέψη- Λίπανση Ελιάς*. Αρχείο ppt:Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Σινάνης Ν.Κ. 2015. Εργαστηριακές ασκήσεις εδαφολογίας. Αθήνα: Κάλλιπος.

Σινάνης Ν.Κ. 2016. Έδαφος-Διαχείριση-Περιβάλλον. Ηράκλειο: Σινάνης Ν.Κ.

Ξένη βιβλιογραφία:

Boem F.H.G, et al., (2011) Soil Phosphorus Extracted by Bray-1 and Mehlich-3 Soil Tests as Affected by the Soil/Solution Ratio in Mollisols. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 42:220–230,. doi: 10.1080/00103624.2011.535072

Chandini, Kumar R., et al., The Impact of Chemical Fertilizers on our Environment and Ecosystem (n.d), 73-74

Gikonyo E.W, Zaharah A.R., et al., (2010). Comparison of Soil Phosphorus Tests for Assessing Plant Availability of Phosphorus in an Ultisol Amended with Water-Soluble and Phosphate Rock Sources. *The Scientific World Journal*, 10, 1679–1693,. Doi: 10.1100/tsw.2010.174.

Watson M., Mullen R., (2021). Understanding Soil Tests for Plant- Available Phosphorus. *School of Environment and Natural Resources*, 2-3

Wünscher R., (2013) *A Comparison of Different Phosphorus Extraction Methods with the Phosphorus Uptake of Wheat*. Masterarbeit. Universität für Bodenkultur, Wien.

Πηγές από το διαδίκτυο:

Functions of Phosphorus in Plants, (1999) No. 1. Available From
[:http://www.ipni.net/publication/bettercrops.nsf/0/53639639D7A590D68525798000820183/\\$FILE/Better%20Crops%201999-1%20p06.pdf](http://www.ipni.net/publication/bettercrops.nsf/0/53639639D7A590D68525798000820183/$FILE/Better%20Crops%201999-1%20p06.pdf)

Griffith B., (n.d), Phosphorus, "*The Efficient Fertilizer Use Manual*"

Available From:

<https://www.cropnutrition.com/nutrient-management/phosphorus>

Η Ομάδα γεωπόνων της Farmacon., (2020, Ιανουάριος 23), Χημικά ή οργανικά λιπάσματα ;...και η κόντρα καλά κρατεί! *Farmablog*. Available From:

<https://blog.farmacon.gr/katigories/texniki-arthrografia/threpsi-lipansi/item/1871-ximika-i-organika-lipasmata-i-kontra-kala-kratei>

Πηγές εικόνων:

Εικόνα 1: https://www.ctahr.hawaii.edu/mauisoil/c_nutrients02.aspx

Εικόνα 2: <https://shellsfeed.com/phosphorus-plant-roles/>

Εικόνα 3: <http://www.plantphysiol.org/content/116/2/447>

Εικόνα 4: <https://extension.umd.edu/hgic/topics/phosphorus-deficiency-vegetables>

Εικόνα 5: https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphorus_deficiency

Εικόνα 6: <https://in.pinterest.com/pin/419257046537244293/>

Εικόνα 7: <https://blog.farmacon.gr/katigories/texniki-arthrografia/threpsi-lipansi/item/1468-methodoi-lipansis-pleonektimata-meionektimata>

Εικόνα 8: <https://blog.farmacon.gr/katigories/texniki-arthrografia/threpsi-lipansi/item/1468-methodoi-lipansis-pleonektimata-meionektimata>

Εικόνα 9: <https://blog.farmacon.gr/katigories/texniki-arthrografia/kalliergitikes-praktikes/item/1785-katergia-tou-edafous-poso-mas-kostizei-einai-aparaititi-kai-pos-boroyme-na-ti-meiosoume>

Εικόνα 10: <https://www.agronews.gr/earines-kalliergeies/183698/via-via-ta-stadia-tis-diafullikis-lipansis/>

Εικόνα 23 : <https://www.bestprice.gr/cat/6919/diafora-epaggelmatika-eidi.html?q=%CE%BF%CE%B3%CE%BA%CE%BF%CE%BC%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%B9%CE%BA%CE%BF+%CF%83%CF%89%CE%BB%CE%B7%CE%BD%CE%B5%CF%82+100ml>