

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Σχολή Γεωπονικών Επιστημών

Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής & Αγροτικού Περιβάλλοντος

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

**Τεχνολογίες και Διαχείριση θερμοκηπίων και Θερμοκηπιακών
Καλλιεργειών**

Εργαστήριο Γεωργικών Κατασκευών και Ελέγχου Περιβάλλοντος

Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης

“Διαχείριση θρεπτικού διαλύματος υδροπονικής και ενυδρειοπονικής
καλλιέργειας με τη χρήση αισθητήρων μέτρησης θρεπτικών στοιχείων σε
πραγματικό χρόνο”



Σταθονίκος Δημήτριος

Βόλος, 2024

Διαχείριση θρεπτικού διαλύματος υδροπονικής και ενυδρειοπονικής καλλιέργειας με τη
χρήση αισθητήρων μέτρησης θρεπτικών στοιχείων σε πραγματικό χρόνο

Σταθονίκος Δημήτριος

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Νικόλαος Κατσούλας, Καθηγητής, Γεωργικές Κατασκευές με έμφαση στα θερμοκήπια,
Π.Θ.

Ευθυμία Λεβίζου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Φυσιολογία Φυτών, Π.Θ.

Χρήστος Λύκας, Αναπληρωτής Καθηγητής, Ανθοκομία, Π.Θ.

Copyright © Σταθονίκος Δημήτριος, 2024

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας διατριβής, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Η έγκριση της Μεταπτυχιακής Διατριβής Ειδίκευσης από το Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δε δηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.

Ευχαριστίες

Με την πραγματοποίηση της παρούσας πτυχιακής είναι υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω όλους όσους συντέλεσαν στο να ολοκληρώσω την παρούσα μελέτη και να λάβω πολλές γνώσεις για το αντικείμενο της υδροπονίας.

Αρχικά, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέπων της μεταπτυχιακής μου διατριβής και μέλος της τριμελούς επιτροπής Καθηγητή κ. Κατσούλα Νικόλαο, για τις γνώσεις που μου έδωσε τόσο σε προπτυχιακό, όσο και σε μεταπτυχιακό επίπεδο, για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω της μεταπτυχιακή μου διατριβή στο Εργαστήριο Γεωργικών Κατασκευών και Ελέγχου Περιβάλλοντος, για τις συμβουλές που μου έδινε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, καθώς και για τη βοήθειά του κατά τη διάρκεια του πειράματος της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Ευθυμία Λεβίζου και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Χρήστο Λύκα του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας για τη συμμετοχή τους στην τριμελή επιτροπή.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους γεωπόνους Γιώργο Κούντρια και Ελένη Δημητρίου για τη στήριξή τους κατά τη διάρκεια της περάτωσης του πειράματος της μεταπτυχιακής μου διατριβής οι οποίοι οποιαδήποτε στιγμή ήταν πρόθυμοι να με βοηθήσουν σε ό,τι χρειαζόμουν και να με συμβουλευσουν τόσο σε επίπεδο σπουδών και επαγγελματικό, όσο και σε ηθικό επίπεδο.

Τέλος, είναι υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τους πνευματικούς μου γονείς και τους φίλους μου για την ηθική συμπαράσταση και την αμέριστη στήριξή τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Η υδροπονία σε σύγχρονα θερμοκήπια, αποτελεί λύση στα προβλήματα που έχουν εμφανιστεί λόγω υποβαθμισμένων εδαφών, κλιματικών παραγόντων και λόγω ανάγκης για αυξημένες ποσότητες τροφίμων και κατά συνέπεια λαχανικών. Στην ίδια φιλοσοφία στηρίζεται και η εφαρμογή της ενυδρείοπονίας, όπου εκτός των λαχανικών παράγονται και ψάρια. Προκειμένου, όμως, αυτές οι τεχνικές να χρησιμοποιούνται σε βέλτιστο βαθμό, ώστε να επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις, θα πρέπει ο έλεγχος του θερμοκηπίου και η διαχείριση της καλλιέργειας να γίνεται από αυτοματοποιημένα συστήματα διαχείρισης και ελέγχου τα οποία διακρίνονται σε κατηγορίες με βάση τη λειτουργία τους. Οι ιοντοεκλεκτικοί αισθητήρες είναι μία από αυτές τις κατηγορίες. Οι αισθητήρες αυτοί επιτρέπουν την ανάλυση του θρεπτικού διαλύματος τροφοδοσίας σε πραγματικό χρόνο με αποτέλεσμα να προσφέρουν τη δυνατότητα της ορθής και αποτελεσματικής διαχείρισης της θρέψης της καλλιέργειας. Αυτό συνεπάγεται αυξημένες αποδόσεις και βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας χρήσης νερού και λιπασμάτων στα κλειστά και ημίκλειστα υδροπονικά συστήματα.

Οι ιοντοεκλεκτικοί αισθητήρες διαχωρίζονται στις εξής κατηγορίες. Στους ποτενσιομετρικούς ιοντοεκλεκτικούς αισθητήρες και τους οπτικούς αισθητήρες οι οποίοι διαχωρίζονται σε φασματοφωτόμετρα, ιοντικούς χρωματογράφους και φλογοφωτόμετρα. Οι αισθητήρες που εξετάζονται στην παρούσα μελέτη είναι οι φορητοί ιοντοεκλεκτικοί αισθητήρες. Αυτοί που έχουν τη δυνατότητα να είναι φορητοί, ώστε να πραγματοποιούνται μετρήσεις επί του πεδίου υπό τις κλιματικές συνθήκες ενός θερμοκηπίου, είναι οι ποτενσιομετρικοί ιοντοεκλεκτικοί αισθητήρες και οι φορητοί ιοντικοί χρωματογράφοι. Έτσι, σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η σύγκριση της ακρίβειας των φορητών αυτών ιοντοεκλεκτικών αισθητήρων (ποτενσιομετρικοί και ιοντικοί χρωματογράφοι) με τους αναλυτές του εργαστηρίου. Οι πειραματικοί αισθητήρες ήταν ο ιοντοεκλεκτικός αισθητήρας ηλεκτροδίων Aquaread AP7000 Mk2, και οι ιοντικοί χρωματογράφοι της TelLab, ο Aquamonitrix Nitrate Analyzer και ο Aquamonitrix Phosphate Analyzer. Οι αναλυτές του εργαστηρίου ήταν το φλογοφωτόμετρο Jenway, το φασματοφωτόμετρο HACH και ο αισθητήρας ηλεκτροδίων HANNA.

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στις θερμοκηπιακές εγκαταστάσεις του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στο Βελεστίνο. Οι μετρήσεις που ελήφθησαν από όλα τα όργανα μέτρησης της

μελέτης αυτής αφορούσαν δύο μεταχειρίσεις, τη μεταχείριση της υδροπονίας και της ενυδρειοπονίας. Οι μετρήσεις των δειγμάτων αφορούσαν τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας, του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και των συγκεντρώσεων των νιτρικών, αμμωνιακών φωσφορικών και των ιόντων ασβεστίου. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων ότι οι ιοντικοί χρωματογράφοι της TelLab (Nitrate- Phosphate Analyzers) παρουσίασαν ικανοποιητική ακρίβεια. Ο χρωματογράφος των νιτρικών μπορεί να διέφερε σε ακρίβεια από τον αναλυτή του εργαστηρίου, ωστόσο αυτό έγινε δικαιολογημένα, λόγω διαφορών στη θερμοκρασία των δειγμάτων που αναλύθηκαν. Ωστόσο, η ακρίβεια που επέδειξε ανήλθε στο 89%. Καλύτερα αποτελέσματα έδειξε ο Aquamonitrix Phosphate Analyzer, αφού η ακρίβειά του ανήλθε στο 99,3%. Αντιθέτως, ο Aquaread AP7000 Mk2 έδειξε ότι η ακρίβειά του είναι επιρρεπής σε πολλούς παράγοντες οι οποίοι είναι σχετικοί με την σύσταση του θρεπτικού διαλύματος και την ύπαρξη στοιχείων-παρεμβολέων, καθώς και σε παράγοντες που είναι σχετικοί με την κατασκευή του αισθητήρα, ωστόσο με τη συχνή βαθμονόμηση του αισθητήρα, η ακρίβειά του βελτιώνεται σε αποδεκτά επίπεδα.

Λέξεις κλειδιά: ιοντοεκλεκτικοί αισθητήρες, ποτενσιομετρικοί αισθητήρες, ιοντικοί χρωματογράφοι, θρεπτικό διάλυμα

Summary

Hydroponics combined with modern greenhouses is a solution for the problems that have appeared due to degraded soils, climatic factors and to the demand for increased amounts of food and consequently vegetables. Aquaculture is based on the same rationale, where fish are also produced in addition to vegetables. However, in order to these techniques can be used to an optimal degree, in order to achieve high yields, the control of the greenhouse and the management of the crop should be done by automated management and control systems which are divided into categories based on their function. Ion selective sensors are one of these systems. These sensors allow the analysis of the nutrient feeding solution in real time, thus offering the possibility of correct and efficient crop nutrition management. This implies increased yields and optimization of water and fertilizer use efficiency in closed and semi-closed hydroponic systems.

Ion selective sensors are divided into the following categories. In potentiometric ion selective sensors and optical sensors which are divided into spectrophotometers, ion chromatographs and flame photometers. The sensors considered in the present study are the portable ion selective sensors. Those that have the potential to be portable so that measurements can be made in the field under the climatic conditions of a greenhouse are potentiometric ion selective sensors and portable ion chromatographs. Thus, the purpose of the present study was to compare the accuracy of these portable ion selective sensors (potentiometric and ion chromatographs) with laboratory analyzers. The experimental sensors were the Aquaread AP7000 Mk2 ion selective electrode sensor, and the TelLab ion chromatographs, Aquamonitrix Nitrate Analyzer and Aquamonitrix Phosphate Analyzer. Laboratory analyzers were Jenway flame photometer, HACH spectrophotometer, and HANNA electrode probe.

The experiment was carried out in the greenhouse facilities of the University of Thessaly in Velestino. The measurements of temperature, pH, Electrical Conductivity, nitrate ions, phosphate ions, ammonium ions and calcium ions, were taken from all the sensors in this study in two treatments, the hydroponic and the aquaponic treatment. The comparison of the results that TelLab's ion chromatographs (Nitrate-Phosphate Analyzers) showed satisfactory accuracy. The nitrate chromatograph may have differed in accuracy from the laboratory analyzer, but this was justifiably so, due to differences in the temperature of the

samples analyzed. However, the accuracy it demonstrated amounted to 89%. Better results were shown by the Aquamonitrix Phosphate Analyzer, with an accuracy of 99.3%. In contrast, the Aquaread AP7000 Mk2 showed that its accuracy is susceptible to many factors related to the composition of the nutrient solution and the presence of interfering elements, as well as factors related to the construction of the sensor. However, by calibrating the sensor frequently, the accuracy was observed that increased at acceptable levels.

Key words: ion selective sensors, potentiometric sensors, ion chromatographs, nutrient solution

Εγώ, ο Σταθονίκος Δημήτριος, είμαι ο συγγραφέας αυτής της Μ.Δ.Ε. Αυτή η Μ.Δ.Ε. αντικατοπτρίζει την έρευνα που έγινε από εμένα και δεν έχει υποβληθεί (εξ ολοκλήρου ή μέρος της) σαν προπτυχιακή διατριβή ή Μ.Δ.Ε. ή ως μέρος Διδακτορικής Διατριβής σε αυτό ή άλλο Προπτυχιακό ή Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Ιδρυμάτων Τριτοβάθμιας Εκπαίδευσης του εσωτερικού ή εξωτερικού. Όποια συνεργασία καθώς και το μέγεθος αυτής δηλώνονται επακριβώς στο αντίστοιχο πεδίο αυτής της διατριβής. Επίσης έχω διαβάσει όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές που παρατίθενται στο τέλος.»

Ως επιβλέπων της έρευνας που περιγράφεται σε αυτή τη διατριβή, δηλώνω ότι όλοι οι όροι του Εσωτερικού Κανονισμού του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος έχουν τηρηθεί από τον κο Σταθονίκο Δημήτριο.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	1
1.1	Γενική εισαγωγή	1
1.1.1	Σύγχρονες θερμοκηπιακές καλλιέργειες- Υδροπονία	1
1.1.1.5	Υδροπονική καλλιέργεια αγγουριάς- Διαχείριση θρέψης	6
1.2	Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	12
1.2.1	Έλεγχος και διαχείριση θρεπτικού διαλύματος.....	12
1.2.2	Ιοντοεκλεκτικοί αισθητήρες ηλεκτροδίων- Ιοντικοί χρωματογράφοι- Φασματοφωτόμετρα- Φλογοφωτόμετρα	14
1.3	Σκοπός της εργασίας.....	22
2	Υλικά και Μέθοδοι	23
2.1	2.1. Διεξαγωγή πειράματος	23
2.2	Εκτέλεση πειράματος- Μετρήσεις- Αναλύσεις	25
2.3	Χαρακτηριστικά πειραματικών αισθητήρων	26
2.3.1	TellLab- Aquamonitrix Nitrate- Nitrite Analyser.....	26
2.3.2	TellLab- Aquamonitrix Phosphate Analyser	27
2.3.3	Aquaread AP7000Mk2	28
2.4	Στατιστική ανάλυση- Γραφήματα.....	31
3	Αποτελέσματα.....	32
3.1	Σύγκριση ενδείξεων θερμοκρασίας από τον πειραματικό αισθητήρα AP7000 με τις ενδείξεις του αισθητήρα HANNA του εργαστηρίου για τις μεταχειρίσεις HP και CAP...32	
3.2	Σύγκριση ενδείξεων pH από τον πειραματικό αισθητήρα AP7000 με τις ενδείξεις του αισθητήρα HANNA του εργαστηρίου για τις μεταχειρίσεις HP και CAP.....33	
3.3	Σύγκριση ενδείξεων EC από τον πειραματικό αισθητήρα AP7000 με τις ενδείξεις του αισθητήρα HANNA του εργαστηρίου για τις μεταχειρίσεις HP και CAP.....34	
3.4	Σύγκριση ενδείξεων συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων (NO_3^-) πειραματικών αισθητήρων AP7000Mk2 και TellLab Nitrate Analyzer με τις ενδείξεις του αναλυτή νιτρικών ιόντων “S::can” του εργαστηρίου για τις μεταχειρίσεις HP και CAP	35
3.5	Σύγκριση ενδείξεων συγκέντρωσης αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) του πειραματικού αισθητήρα AP7000 με τις ενδείξεις του αναλυτή αμμωνιακών ιόντων HACH του εργαστηρίου για τις μεταχειρίσεις HP και CAP.....37	
3.6	Σύγκριση ενδείξεων συγκέντρωσης ιόντων ασβεστίου (Ca^{+2}) πειραματικού αισθητήρα AP7000 με τις ενδείξεις του φλογοφωτόμετρου του εργαστηρίου για τις μεταχειρίσεις HP και CAP	38
3.7	Σύγκριση ενδείξεων συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}) του πειραματικού αναλυτή TellLab Phosphate Analyzer με τις ενδείξεις του αναλυτή φωσφορικών ιόντων HACH του εργαστηρίου.....40	

3.6. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων πειραματικών αισθητήρων με σύνολα μετρήσεων των εργαστηριακών αναλυτών για τις μεταχειρίσεις HP και CAP ανά ιόν.	41
3.6.1. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων νιτρικών ιόντων (NO_3^-) μεταξύ AP7000Mk2 και S::can	41
3.6.2. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων νιτρικών ιόντων (NO_3^-) μεταξύ TelLab Nitrate Analyzer και S::can	42
3.6.3. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) μεταξύ AP7000 Mk2 και HACH.....	43
3.6.4. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων ιόντων ασβεστίου (Ca^{+2}) μεταξύ AP7000 Mk2 και φλογοφωτόμετρου	44
3.6.5. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}) μεταξύ TelLab Phosphate Analyzer και HACH	45
3.7. Μετρήσεις για απόκλιση του AP7000Mk2 κατά τη διαδικασία της βαθμονόμησης ..	46
3.7.1. Νιτρικά ιόντα	46
3.7.2. Αμμωνιακά ιόντα	48
3.7.3. Ιόντα ασβεστίου	50
3.8. Μετρήσεις διαπίστωσης χρόνου απώλειας βαθμονόμησης AP7000Mk2	53
3.8.1. Νιτρικά ιόντα	53
3.8.2. Αμμωνιακά ιόντα	54
3.8.3. Ιόντα ασβεστίου	55
4 Συζήτηση	57
5 Συμπεράσματα.....	63
6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	64

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Σύγκριση ενδείξεων Aquaread AP7000 Mk2 και HANNA για την τιμή της θερμοκρασίας του θρεπτικού διαλύματος σε οC στις μεταχειρίσεις HP και CAP	32
---	-----------

Διάγραμμα 2. Σύγκριση ενδείξεων Aquaread AP7000 Mk2 και HANNA για την τιμή του pH του θρεπτικού διαλύματος στις μεταχειρίσεις HP και CAP	33
Διάγραμμα 3. Σύγκριση ενδείξεων Aquaread AP7000 Mk2 και HANNA για την τιμή του EC του θρεπτικού διαλύματος σε dS/m στις μεταχειρίσεις HP και CAP	34
Διάγραμμα 4. Σύγκριση ενδείξεων Aquaread AP7000 Mk2 και TelLab Aquamonitor Nitrate Analyzer με S::can για τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων του θρεπτικού διαλύματος σε mg/L στις μεταχειρίσεις HP και CAP	35
Διάγραμμα 5. Σύγκριση ενδείξεων Aquaread AP7000 Mk2 και HACH για τη συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων του θρεπτικού διαλύματος σε mg/L στις μεταχειρίσεις HP και CAP	37
Διάγραμμα 6. Σύγκριση ενδείξεων Aquaread AP7000 Mk2 και Φλογοφωτόμετρου για τη συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου του θρεπτικού διαλύματος σε mg/L στις μεταχειρίσεις HP και CAP	39
Διάγραμμα 7. Σύγκριση ενδείξεων TelLab Aquamonitor Phosphate Analyzer και HACH για τη συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων του θρεπτικού διαλύματος σε mg/L στις μεταχειρίσεις HP και CAP	40
Διάγραμμα 8. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (mg/L) του AP7000Mk2 με S::can	42
Διάγραμμα 9. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (mg/L) του TelLab Nitrate Analyzer με S::can	43
Διάγραμμα 10. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων των συγκεντρώσεων των αμμωνιακών ιόντων (mg/L) του AP7000Mk2 με Hach	44
Διάγραμμα 11. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων των συγκεντρώσεων των ιόντων ασβεστίου (mg/L) του AP7000Mk2 με Φλογοφωτόμετρο	45
Διάγραμμα 12. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων (mg/L) του TelLab Phosphate Analyzer με Hach	46

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1. . Απαραίτητα μακροστοιχεία (mmol/L) στο θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας αγγουριού.....	9
Πίνακας 2. Απαραίτητα ιχνοστοιχεία (mmol/L) στο θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας αγγουριού.....	10
Πίνακας 3. Απαραίτητα μακροστοιχεία (mmol/L) στο θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας αγγουριού.....	10
Πίνακας 4. Μετρήσεις- αποκλίσεις AP7000Mk2 σε πρότυπα διαλύματα 10 και 100 ppm πριν και μετά τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου μέτρησης νιτρικών ιόντων	48
Πίνακας 5. Μετρήσεις- αποκλίσεις AP7000Mk2 σε πρότυπα διαλύματα 10 και 100 ppm πριν και μετά τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου μέτρησης αμμωνιακών ιόντων	50
Πίνακας 6. Μετρήσεις- αποκλίσεις AP7000Mk2 σε πρότυπα διαλύματα 10 και 100 ppm πριν και μετά τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου μέτρησης ιόντων ασβεστίου.....	51

Πίνακας 7. Έλεγχος απώλειας βαθμονόμησης- μετρήσεις- αποκλίσεις AP7000Mk2 σε πρότυπα διαλύματα 10 και 100 ppm πριν και μετά τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου μέτρησης νιτρικών ιόντων	54
Πίνακας 8. Έλεγχος απώλειας βαθμονόμησης- μετρήσεις- αποκλίσεις AP7000Mk2 σε πρότυπα διαλύματα 10 και 100 ppm πριν και μετά τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου μέτρησης αμμωνιακών ιόντων.....	55
Πίνακας 9. Έλεγχος απώλειας βαθμονόμησης- μετρήσεις- αποκλίσεις AP7000Mk2 σε πρότυπα διαλύματα 10 και 100 ppm πριν και μετά τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου μέτρησης ιόντων ασβεστίου	57
 Εικόνα 1. Πειραματικό σχέδιο	25
Εικόνα 2. TelLab Aquamonitrix Nitrate Analyzer.....	27
Εικόνα 3. TelLab Aquamonitrix Phosphate Analyzer.....	28
Εικόνα 4. Aquaread AP7000 Mk2	30
Εικόνα 5. Panel ελέγχου Aquaread AP7000 Mk2.....	30
Εικόνα 6. Ηλεκτρόδια μέτρησης θρεπτικών στοιχείων Aquaread AP7000 Mk2	30

1 Εισαγωγή

1.1 Γενική εισαγωγή

Η συνεχής αύξηση του πληθυσμού παγκοσμίως έθεσε νέους προβληματισμούς για τη διατροφή. Μερικοί από αυτούς, έχουν να κάνουν με την επάρκεια των τροφίμων. Πλέον, με τις συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες σε τροφή και κατ' επέκταση σε νωπά λαχανικά, ήταν επιβεβλημένη η προσπάθεια αύξησης της παραγωγής ανά καλλιεργούμενη έκταση (Monisha K., et al., 2023). Σε αυτό συνέβαλαν δραστικά τα θερμοκήπια των οποίων η κατασκευή έδωσε νέες δυνατότητες στους παραγωγούς, οι οποίοι απέκτησαν την ικανότητα να παράγουν λαχανικά και εκτός εποχής (Μαυρογιαννόπουλος, 2005). Ωστόσο, η εντατική καλλιέργεια των εδαφών δημιούργησε διάφορα προβλήματα σχετικά με τη γονιμότητα και την παραγωγικότητά τους καθώς και με την ύπαρξη εδαφογενών ασθενειών όπως το βερτισίλιο (*Verticillium daliae*) κ.ά.. Τη λύση σε αυτά τα προβλήματα ήρθε να δώσει η υδροπονία (Σάββας, 2011).

1.1.1. Σύγχρονες θερμοκηπιακές καλλιέργειες- Υδροπονία

1.1.1.1. Γενικά στοιχεία- Ιστορία- Εξέλιξη

Τα προαναφερθέντα προβλήματα ήταν αρκετά για να προκαλέσουν μειώσεις στις αποδόσεις των καλλιεργούμενων εκτάσεων, προβλήματα στη μετασυλλεκτική διαχείριση των λαχανικών και σε πολλές περιπτώσεις κατέστησαν την καλλιέργεια αυτών των εδαφών οικονομικά μη συμφέρουσα. Επίσης, προβλήματα προκαλεί και το αλατούχο νερό άρδευσης το οποίο έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα πέραν του ορίου 1,0 με 1,5 dS/m, όπως επίσης και η ολοένα και πιο έντονη εμφάνιση ακραίων καιρικών συνθηκών. Έτσι, η λύση προήλθε από την εφαρμογή της υδροπονίας εντός σύγχρονων θερμοκηπίων (Σάββας, 2011).

Ιστορικά, η υδροπονία δεν είναι κάτι νέο. Εφαρμόστηκε κατά τα αρχαία χρόνια με τους Κρεμαστούς Κήπους της Βαβυλώνας. Στα νεότερα χρόνια ο Ιρλανδός Robert Boyle το 1666 ανέφερε ότι καλλιεργήσε κάποια είδη φυτών σε δοχεία που περιείχαν μόνο νερό και κανένα στερεό υλικό ως μέσο εξάπλωσης των ριζών. Αργότερα, εφαρμόστηκε σε μεγάλη κλίμακα από τον Αμερικανικό Στρατό κατά τη διάρκεια των επιχειρήσεων στα Ιαπωνικά νησιά του Ειρηνικού Ωκεανού κατά τη διάρκεια του 2^{ου} Παγκοσμίου Πολέμου, τα οποία ήταν άγονα, ενώ παράλληλα οι ανάγκες για επάρκεια νωπών λαχανικών ήταν μεγάλες ώστε η σίτιση των στρατιωτών να επιτυγχάνεται χωρίς προβλήματα (Σάββας, 2011).

Πλέον, η υδροπονία συνδυάζεται με υψηλής τεχνολογίας θερμοκηπιακές μονάδες. Πιο συγκεκριμένα, έχουν αναπτυχθεί θερμοκήπια με αυξημένες δυνατότητες ελέγχου του περιβάλλοντος στο εσωτερικό τους, τα οποία διαθέτουν ηλεκτρονικούς υπολογιστές οι οποίοι είναι επιφορτισμένοι με την παρακολούθηση των κλιματικών συνθηκών ώστε να επιτυγχάνονται οι βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης των φυτών, πιο αποτελεσματικά συστήματα θέρμανσης και ψύξης, όπως επίσης και βελτιωμένα υλικά κάλυψης (Κίττα, 2009). Παράλληλα, ελέγχεται και η τροφοδότηση των καλλιεργούμενων φυτών με το θρεπτικό τους διάλυμα, ώστε η θρέψη των φυτών να είναι σωστή και να γίνεται με ακρίβεια με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση νερού και λιπασμάτων (McDonald&Beth, 2015).

1.1.1. Υποστρώματα

Σε αντίθεση με την καλλιέργεια στο έδαφος, στην υδροπονία η καλλιέργεια των φυτών βασίζεται στο υπόστρωμα. Είναι το μέσο στο οποίο τα φυτά αναπτύσσουν το ριζικό τους σύστημα και στηρίζονται, άλλα φυτά περισσότερο και άλλα λιγότερο, και από το οποίο λαμβάνουν τα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία και το νερό ώστε να αναπτύσσονται σωστά (Σάββας, 2011). Ωστόσο, αναφορικά με το νερό το πότισμα θα πρέπει να γίνεται με πολλές και συχνές δόσεις σε αντίθεση με το έδαφος. Η συχνότητα και η ποσότητα με την οποία τροφοδοτούνται τα φυτά με νερό καθορίζεται από την εξατμισοδιαπνοή τους αλλά και από τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του υποστρώματος (Μαυρογιαννόπουλος, 2015).

Τα υποστρώματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη είναι εκείνη των οργανικών υποστρωμάτων των οποίων η σύσταση αποτελείται, σε ποσοστό άνω του 60%, από οργανικά υλικά. Ενδεικτικά, ένα από αυτά τα υλικά μπορεί να είναι η τύρφη. Η δεύτερη κατηγορία είναι εκείνη των ανόργανων υποστρωμάτων τα οποία αποτελούνται από αδιάλυτα στο νερό ανόργανα κρυσταλλικά άλατα και είναι χημικά αδρανή. Επίσης, μπορεί να αποτελούνται και από διάφορους ανόργανους ανυδρίτες. Γενικά, ένα υπόστρωμα κρίνεται επιθυμητό εάν είναι ικανό να αποθηκεύει τη μέγιστη δυνατή ποσότητα νερού με το πέρας του ποτίσματος, το οποίο θα πρέπει να το παρέχει στα φυτά με ευκολία και εάν ο αερισμός του ριζικού συστήματος μετά το πότισμα είναι κατάλληλος. Αυτό εξαρτάται από το πορώδες του υλικού από το οποίο αποτελείται το υπόστρωμα. Στα σύγχρονα

υδροπονικά συστήματα, τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι ο περλίτης και ο πετροβάμβακας (Σάββας, 2011).

1.1.1.2. Τύποι υδροπονικών συστημάτων

Οι τύποι υδροπονικών συστημάτων διαχωρίζονται σε πολλές κατηγορίες ανάλογα με τα κριτήρια που λαμβάνονται υπόψη. Αυτά τα κριτήρια είναι σχετικά με το θρεπτικό διάλυμα που παρέχεται στην καλλιέργεια και η κατάληξη των απορροών του συστήματος, με το υπόστρωμα εντός του οποίου πρόκειται να αναπτυχθεί το ριζικό σύστημα των φυτών και με θέματα τεχνικής φύσεως που αφορούν τον τρόπο λειτουργίας του συστήματος. Ωστόσο, το πιο σημαντικό κριτήριο τόσο από περιβαλλοντικής άποψης, όσο και από οικονομικής είναι η μεταχείριση των απορροών του συστήματος. Έτσι, τα συστήματα υδροπονίας διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες. Τα ανοιχτά, τα κλειστά και τα ημίκλειστα συστήματα. Και στις τρεις αυτές κατηγορίες η εκάστοτε μεταχείριση των απορροών επηρεάζει την παρασκευή του θρεπτικού διαλύματος τροφοδοσίας της καλλιέργειας (Σάββας, 2011).

Ειδικότερα, τα ανοιχτά συστήματα υδροπονίας χαρακτηρίζονται και ως τα πιο κοστοβόρα. Οι απορροές που προέρχονται από την τροφοδοσία της καλλιέργειας με το θρεπτικό διάλυμα, απορρίπτονται στο περιβάλλον με ό,τι συνεπάγεται για το κόστος των θρεπτικών στοιχείων που υπάρχουν στις απορροές τα οποία δεν αντλήθηκαν, για διάφορους λόγους, από το ριζικό σύστημα των φυτών και για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλούν. Στο συγκεκριμένο σύστημα το θρεπτικό διάλυμα παρασκευάζεται εξ αρχής με τις συνιστώμενες δόσεις για κάθε θρεπτικό στοιχείο αφού πρώτα το νερό της γεώτρησης έχει αναλυθεί. Τέλος, τα ανοιχτά συστήματα είναι ιδανικά στην περίπτωση όπου το νερό άρδευσης έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (Σάββας, 2011).

Από την άλλη, στα κλειστά συστήματα οι απορροές δεν διοχετεύονται στο περιβάλλον, αλλά συγκεντρώνονται σε δεξαμενές και χρησιμοποιούνται για την εκ νέου παρασκευή του θρεπτικού διαλύματος. Σε αυτή την περίπτωση είναι απαραίτητη η ανάλυση των συγκεντρωμένων απορροών σε θρεπτικά στοιχεία, pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα ώστε να επαναπροσδιοριστούν οι χορηγούμενες δόσεις λιπασμάτων και εν τέλει να μην υπάρξει κάποιο θρεπτικό στοιχείο σε έλλειψη. Αναφορικά με την ηλεκτρική αγωγιμότητα, πρέπει

να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή ώστε αυτή, στο καινούργιο θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας, να είναι εντός των ορίων που ανέχεται η εγκατεστημένη καλλιέργεια (Σάββας, 2011).

Η ποιότητα του νερού διαδραματίζει τον πιο σημαντικό παράγοντα για την επίτευξη υψηλής απόδοσης σε μία καλλιέργεια. Ειδικά στη χώρα μας, το νερό άρδευσης χαρακτηρίζεται, σε πολλές περιπτώσεις, από υψηλή αγωγιμότητα. Αυτό προκαλείται από την ύπαρξη Cl^- και Na^+ σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ωστόσο, το πρόβλημα αυτό προκαλείται από τις υψηλές συγκεντρώσεις κι άλλων ιόντων όπως το Mg^{+2} , το Ca^{+2} και το SO_4^{-2} . Έτσι, εκτός της δυνατότητας εγκατάστασης συστήματος αφαλάτωσης το οποίο είναι μία κοστοβόρα εγκατάσταση, υπάρχει η δυνατότητα επιλεκτικής απόρριψης της απορροής στα κλειστά συστήματα υδροπονίας. Αυτή η επιλογή γίνεται εφόσον η αγωγιμότητα του θρεπτικού διαλύματος που θα παρασκευαστεί με τις απορροές πρόκειται να ανέλθει σε επίπεδα πέραν των επιθυμητών. Έτσι, το σύστημα αυτό χαρακτηρίζεται ως ημίκλειστο και αποτελεί τη βέλτιστη λύση για την εξοικονόμηση νερού και λιπασμάτων και για την προστασία του περιβάλλοντος, στην περίπτωση όπου το νερό άρδευσης έχει υψηλή αγωγιμότητα. Προϋπόθεση για τη σωστή διαχείριση του συγκεκριμένου συστήματος είναι να παρακολουθείται συνεχώς η ηλεκτρική αγωγιμότητα στο ριζόστρωμα και αναλόγως να λαμβάνεται η απόφαση περί απόρριψης ή μη της απορροής (Katsoulas et al., 2015).

1.1.1.1. Ενυδραιοπονία

Ενυδραιοπονία είναι ο συνδυασμός της ιχθυοκαλλιέργειας με την υδροπονία. Σε αυτό το σύστημα η ιχθυοκαλλιέργεια λειτουργεί προς όφελος της υδροπονίας αναφορικά με τα θρεπτικά στοιχεία. Ειδικότερα, τα ψάρια της ιχθυοκαλλιέργειας εκκρίνουν θρεπτικά στοιχεία, τα οποία χορηγούνται στο θρεπτικό διάλυμα της υδροπονικής καλλιέργειας (Love et al., 2014). Αυτό γίνεται με την χορήγηση του νερού της ενυδραιοπονίας στην υδροπονία (Schmautz et al., 2017). Η φιλοσοφία της τεχνικής αυτής, σύμφωνα με ιστορικά στοιχεία, χρησιμοποιούνταν κατά τα αρχαία χρόνια. Περίπου το 1150-1350 πΧ. οι Αζτέκοι καλλιεργούσαν τα “Chinampas” δηλαδή “νησιά” που δημιουργούνταν από την πτώση της στάθμης ρηχών λιμνών. Επίσης, στη Νοτιοανατολική Ασία πριν, περίπου, από 1500 χρόνια μία τεχνική που χρησιμοποιούσαν για την αύξηση της γονιμότητας των ορυζώνων ήταν η εισαγωγή ψαριών στο νερό με το οποίο πλημμύριζαν αυτές τις εκτάσεις (Goddek et al., 2015). Αργότερα, τη δεκαετία του ’70 έγινε μία προσπάθεια εκτροφής ψαριών εντός

δεξαμενών στις οποίες το νερό ανακυκλωνόταν συνέχεια (Love et al., 2014). Εν τέλει, στο New Alchemy Institute North Carolina στις ΗΠΑ, από το τέλος της δεκαετίας του '70 μέχρι και τις αρχές της δεκαετίας του '80, δημιουργήθηκε η βασική αρχή της ενυδρειοπονίας (Goddek et al., 2015). Πλέον, η ενυδρειοπονία εξελίχθηκε σε βιώσιμη εμπορικά τεχνική ύστερα από μελέτες τις δεκαετίες του 1990 και του 2000 (Love et al., 2014).

Ο συνδυασμός της ραγδαίας αύξησης του πληθυσμού στη γη, με την κλιματική αλλαγή δημιούργησε την ανάγκη για αύξηση της παραγωγής πρωτεΐνης ζωικής προέλευσης, την ανάγκη για την παραγωγή περισσότερων τροφίμων φυτικής προέλευσης και παράλληλα, την ανάγκη για τη μέγιστη δυνατή μείωση των εισροών στην παραγωγική διαδικασία. Οι εισροές αυτές δεν είναι άλλες από το νερό και τα θρεπτικά στοιχεία. Η μείωση της ποσότητας του διαθέσιμου νερού άρδευσης και των διαθέσιμων θρεπτικών στοιχείων, μετατρέπουν την ενυδρειοπονία σε μία οικονομικά και περιβαλλοντικά βιώσιμη λύση, αφού δεν απαιτούνται μεγάλες ποσότητες νερού για να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις, λόγω της ανακύκλωσης του νερού και γιατί δεν γίνονται μεγάλες σπατάλες σε θρεπτικά στοιχεία δεδομένου ότι τα ψάρια λειτουργούν σαν ‘μηχανή παραγωγής θρεπτικών στοιχείων’. Αυτή η παραγωγή χαρακτηρίζεται ως αειφόρος και συνεισφέρει στη βελτίωση του κύκλου κάθε στοιχείου, όπως πχ. το άζωτο το οποίο είναι από τα πλέον σημαντικά θρεπτικά στοιχεία για την παραγωγή τροφίμων (Goddek et al., 2015).

Εξελισσόμενη η ενυδρειοπονία, αποδείχθηκε ως ένα βιώσιμο σύστημα το οποίο είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Αυτό συμβαίνει, διότι ταυτόχρονα παράγονται ζωικά και φυτικά προϊόντα (Love et al., 2014). Αρχικά, είναι φιλικό προς το περιβάλλον, διότι τα παραγόμενα τρόφιμα απαιτούν μικρότερο όγκο νερού προκειμένου να αναπτυχθούν. Επίσης, τα περιττώματα των ψαριών είναι χρήσιμα στη θρέψη των φυτών. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια βακτηρίων τα οποία μετατρέπουν τα περιττώματα σε θρεπτικά στοιχεία τα οποία είναι άμεσα αφομοιώσιμα από τα φυτά. Ειδικότερα, τα περιττώματα περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας η οποία μετατρέπεται από τα βακτήρια σε νιτρική μορφή. Τα αναφερόμενα βακτήρια είναι τα νιτροποιητικά βακτήρια. Έπειτα, το νερό με τα νιτρικά θα πρέπει να προσαρμοστεί σε ένα διάλυμα στο οποίο θα υπάρχει υψηλή συγκέντρωση νιτρικών και παράλληλα χαμηλή συγκέντρωση αμμωνιακών, ώστε τελικά το θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας να έχει τις κατάλληλες

συγκεντρώσεις στοιχείων ανά μορφή προκειμένου η καλλιέργεια να έχει την κατάλληλη θρέψη (Schmautz et al., 2017) Τελικά, τα φυτά απορροφούν τα θρεπτικά στοιχεία του διαλύματος τροφοδοσίας με αποτέλεσμα η απορροή που προκύπτει να είναι ασφαλής τόσο για τους υδρόβιους οργανισμούς, όσο και για το περιβάλλον (Love et al., 2014).

Αναφορικά με τα ψάρια που χρησιμοποιούνται στην ενυδρείοπονία, ένα από τα γένη ψαριών που καταναλώνεται περισσότερο είναι του γένους *Tillapia*. Χρησιμοποιούνται, όμως, και άλλα ψάρια του γλυκού νερού όπως οι σολομοί (*Salmo*) και οι γουλιανοί (catfish του γένους *Silurus*) τα οποία είναι περισσότερο διαδεδομένα και με μεγαλύτερη ζήτηση. Για την ενυδρείοπονία η επιλογή του ψαριού που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από παράγοντες που έχουν να κάνουν με τον παραγωγό. Αυτοί οι παράγοντες έχουν να κάνουν με τη δυνατότητά του να διαθέτει την τεχνογνωσία ώστε να εισαχθεί στην παραγωγική διαδικασία, τη δυνατότητά του για την έκταση του εγχειρήματος στο οποίο θα προβεί αλλά και την τοποθεσία που πρόκειται να διεξαχθεί, τις δυνατότητές του για την προώθηση των προϊόντων στην αγορά καθώς και την τροφοδότησή της και τέλος, με τη χρηματοδότηση που μπορεί να λάβει. Τα ψάρια υδατοκαλλιέργειας γλυκού νερού που χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα είναι τα *Tillapia oreochromis*. Χαρακτηρίζονται από μεγάλη ανθεκτικότητα όσον αφορά το περιβάλλον στο οποίο διαβιούν. Ανέχονται υψηλά επίπεδα αλατότητας του νερού, χαμηλά επίπεδα οξυγόνου, υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας και μπορούν να δέχονται νερό με μεγάλες διακυμάνσεις θερμοκρασίας (Licamele, 2009).

1.1.1.5. Υδροπονική καλλιέργεια αγγουριάς- Διαχείριση θρέψης

1.1.1.5.1. Γενικά

Η αγγουριά (*Cucumis sativus*) αποτελεί μία από τις θερμοκηπιακές καλλιέργειες με τη μεγαλύτερη ζήτηση, τόσο από πλευράς παραγωγού, όσο και καταναλωτή. Στην κατάταξη ζήτησης ανέρχεται δεύτερη, πίσω από την τομάτα, και αυτό γιατί η παραγωγή της Ελλάδας σε ένα μεγάλο ποσοστό διατίθεται προς εξαγωγή σε χώρες που βρίσκονται στη Βόρεια Ευρώπη ως επί το πλείστον (Σάββας, 2011) Σύμφωνα με στοιχεία του FAOSTAT η καλλιέργεια αγγουριού πανελλαδικά ανήλθε στα 21900 στρέμματα εκ των οποίων τα 11090 στρέμματα ήταν θερμοκήπια για το 2021 (FAOSTAT, 2021). Γενικά, στα θερμοκήπια παράλληλα με την αυξανόμενη εξέλιξή τους έχει παρατηρηθεί και αύξηση

στην προτίμηση της αγγουριάς ως καλλιέργεια στην εκτός εδαφους γεωργία (Σάββας, 2011).

Η διάρκεια της καλλιέργειας ανέρχεται στους 3 μήνες. Το γεγονός αυτό δίνει τη δυνατότητα στους παραγωγούς να εναλλάσσουν την αγγουριά, που είναι θερμοφιλο φυτό, με την τομάτα κατά τους θερινούς μήνες όπου σε πολλές περιπτώσεις υπάρχει πρόβλημα με τους πληθυσμούς του εντόμου *Tuta absoluta* τα οποία προσβάλουν την καλλιέργεια της τομάτας προκαλώντας μείωση των αποδόσεων. Έτσι, επιτυγχάνεται μείωση της εμφάνισης του εντόμου αφού τα φυτά που προσβάλει απομακρύνονται από το θερμοκήπιο και παράλληλα, μετριάζεται η ζημία για τον παραγωγό από τη μείωση των αποδόσεων της προηγούμενης καλλιέργειας και κατ' επέκταση τη μείωση του εισοδήματος (Singh et al., 2018; Σάββας, 2011) Η αγγουριά αποδίδει σε θερμοκρασίες 18-30°C. Η καλλιέργειά της εκτός εποχής απαιτεί προσοχή στις θερμοκρασίες εντός θερμοκηπίου, καθώς σε θερμοκρασίες κάτω των 10°C προκαλούνται ζημιές στα φυτά οπότε, η θερμοκρασία ημέρας θα πρέπει να διατηρείται στους 19°C και τη νύχτα στους 16°C (Ολύμπιος, 2001).

Συνήθως, η αγγουριά καλλιεργείται σε σάκους πετροβάμβακα. Ωστόσο, καλλιεργείται χωρίς προβλήματα και σε σάκους με περλίτη. Οι σάκοι έχουν μήκος 1 m και επί των σάκων εγκαθίστανται 2 φυτά σε κάθε έναν. Ωστόσο, ο αριθμός των φυτών μπορεί να αλλάξει εάν εφαρμοστεί διαμόρφωση διαφορετική από εκείνη της ομπρέλας. Συγκεκριμένα εάν τα φυτά αναπτυχθούν και διαμορφωθούν με βάση το σύστημα "V" τότε θα πρέπει να εγκατασταθούν 4 φυτά σε κάθε σάκο και παράλληλα ο αριθμός των σάκων θα μειωθεί, ή θα χρησιμοποιηθούν διστέλεχα φυτά με πυκνότητα φύτευσης 2 φυτά ανά σάκο των οποίων οι βλαστοί θα υποστηριχθούν σε διαφορετικά σύρματα πάνω από τον σάκο δεξιά και αριστερά αντίστοιχα για κάθε βλαστό των φυτών. Έτσι, επιτυγχάνεται μία σημαντική μείωση του κόστους αγοράς είτε υποστρώματος, είτε φυτών (Σάββας, 2011; Ολύμπιος, 2001).

1.1.1.5.2. Θρέψη υδροπονικής καλλιέργειας αγγουριού

Όπως και στα υπόλοιπα λαχανικά, έτσι και στην αγγουριά η ποιότητα των καρπών που παράγει είναι συνώνυμη της ποιότητας του νερού με το οποίο ποτίζεται καθώς και του σωστού ελέγχου του θρεπτικού διαλύματος. Προφανώς, η απόδοση εξαρτάται και αυτή από τα παραπάνω, αφού για να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή, είναι απαραίτητο να μην

υπάρχει έλλειψη κάποιου στοιχείου στο θρεπτικό διάλυμα, το pH να βρίσκεται στο επίπεδο που απαιτεί η καλλιέργεια και ταυτόχρονα η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) να βρίσκεται εντός των ορίων που ανέχεται η καλλιέργεια (Maboko et al., 2017). Ειδικότερα, η EC θα πρέπει να βρίσκεται μεταξύ 2,5 και 3 dS/m. Η αγγουριά είναι πιο επιρρεπής στις συνέπειες της αλατότητας του νερού άρδευσης, συγκριτικά με την τομάτα, γι' αυτό και το νερό που διοχετεύεται στην καλλιέργεια θα πρέπει να είναι καλής ποιότητας. Ωστόσο, το στάδιο στο οποίο βρίσκεται η καλλιέργεια αποτελεί σοβαρή παράμετρο για τη διαχείριση της EC. Συγκεκριμένα, εάν η καλλιέργεια βρίσκεται σε στάδιο καρποφορίας, η τιμή της EC του θρεπτικού διαλύματος θα πρέπει να ανέρχεται στα 2,2 dS/m, ώστε στο περιβάλλον της ρίζας η EC να βρίσκεται εντός των προαναφερθέντων ορίων, ενώ αν βρίσκεται στο στάδιο της βλαστικής ανάπτυξης τότε η EC θα πρέπει να ανέρχεται στα 2,1 dS/m (Σάββας, 2011).

Η απαίτηση της αγγουριάς στο pH είναι σχετικά ίδια με τις απαιτήσεις των υπόλοιπων λαχανικών. Οι τιμές θα πρέπει να κυμαίνονται από 5,3 έως και 6,5 στην περιοχή της ρίζας. Άρα, στο διάλυμα τροφοδοσίας θα πρέπει να ανέρχεται στα 5,6 η οξύτητα, είτε η καλλιέργεια βρίσκεται στο στάδιο ανάπτυξης, είτε βρίσκεται στο στάδιο της παραγωγής καρπών. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι, στο στάδιο της παραγωγής καρπών η αγγουριά είναι ελαφρώς πιο ανθεκτική στη οξύτητα του θρεπτικού διαλύματος κι έτσι, το pH μπορεί να κυμαίνεται από 5,2 έως και 6,5 στο περιβάλλον της ρίζας (Σάββας, 2011). Στην περίπτωση της ενυδρείοπονίας, το pH αποτελούσε παράμετρο που δεν μπορούσε να ελεγχθεί εύκολα. Για την ακρίβεια, παλαιότερα, πριν εξελιχθούν σε μεγάλο βαθμό τα συστήματα ενυδρείοπονίας το pH του θρεπτικού διαλύματος με το οποίο γινόταν η τροφοδότηση της καλλιέργειας αγγουριού ανερχόταν στο 7 με μέγιστο όριο για την καλλιέργεια στο 6,5. Αυτό συνέβαινε, διότι το νερό της υδατοκαλλιέργειας είχε pH μεταξύ 7 και 8,5 το οποίο, είναι ένα καλό εύρος οξύτητας για τη μετατροπή της μέγιστης δυνατής ποσότητας αμμωνίας (NH_3) που παράγουν τα ψάρια σε νιτρική μορφή (NO_3^-) και γιατί δεν υπήρχε η δυνατότητα μεταβολής του pH κατά το δοκούν. Αυτό το πρόβλημα λύθηκε με την εξέλιξη της ενυδρείοπονίας αφού πλέον, η ανάμειξη του νερού της υδατοκαλλιέργειας με τα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία γίνεται σε κεφαλή ανάμειξης με τις τιμές των θρεπτικών στοιχείων και τις μορφές τους να είναι ανάλογες του επιθυμητού pH (Blanchard et al., 2019).

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων στην υδροπονική καλλιέργεια αγγουριάς είναι το θρεπτικό διάλυμα. Η έλλειψη ενός στοιχείου είτε μακροστοιχείου, είτε ιχνοστοιχείου είναι δυνατόν να προκαλέσουν μείωση της παραγωγής λόγω των χλωρώσεων που δημιουργούνται και άρα λόγω μείωσης της φωτοσυνθετικής ικανότητας των φυτών. Ακόμη, σε κάποιες περιπτώσεις η σχέση θρεπτικών στοιχείων και προσβολής μυκήτων είναι αλληλένδετες όπως στην περίπτωση του πυριτίου του οποίου η ικανοποιητική σε ποσότητα προσθήκη μειώνει την προσβολή του ωιδίου, ενώ η σωστή θρέψη χωρίς την ύπαρξη τροφοπενιών αποτελεί έναν τρόπο πρόληψης της εμφάνισης αλτεναρίωσης στα φυτά, μύκητας ο οποίος αποτελεί παθογόνο αδυναμίας (Σάββας, 2011; Τζάμος, 2011). Αναφορικά με τα θρεπτικά στοιχεία η συγκέντρωσή τους διαφέρει για κάθε στάδιο της καλλιέργειας (Σάββας, 2011).

Για το στάδιο της βλαστικής ανάπτυξης η αγγουριά έχει μικρότερες απαιτήσεις σε κάποια μακροστοιχεία απ' ό τι στο στάδιο παραγωγής καρπών. Παράλληλα σε κάποια άλλα μακροστοιχεία η απαίτηση είναι μεγαλύτερη. Εν αντιθέσει με τα μακροστοιχεία, στα ιχνοστοιχεία δεν απαιτείται αλλαγή των συγκεντρώσεων μιας και οι ανάγκες και στα δύο στάδια παραμένουν ίδιες. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις των απαραίτητων στοιχείων, σε κάθε απαιτούμενη μορφή, στο θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας δίνονται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 1 & 2) (Σάββας, 2011).

Πίνακας 1. . Απαραίτητα μακροστοιχεία (mmol/L) στο θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας αγγουριού

Στοιχείο ανά απαιτούμενη μορφή	Συγκέντρωση (mmol/L)
NO_3^-	14.75
NH_4^+	1.40
H_2PO_4^-	1.25
K^+	6.20
Ca^{2+}	4.15
Mg^{2+}	1.60
SO_4^{2-}	1.30

Πίνακας 2. Απαραίτητα ιχνοστοιχεία (mmol/L) στο θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας αγγουριού

Ιχνοστοιχεία	Συγκέντρωση (μmol/L)
Zn	5
Cu	0.8
Fe	15
Mn	10
B	25
Mo	0.5

Αναφορικά με το στάδιο παραγωγής καρπών, στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3) δίνονται οι απαιτούμενες συγκεντρώσεις σε μακροστοιχεία που πρέπει να περιέχει το θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας σε αυτό το στάδιο.

Πίνακας 3. Απαραίτητα μακροστοιχεία (mmol/L) στο θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας αγγουριού

Στοιχείο ανά απαιτούμενη μορφή	Συγκέντρωση (mmol/L)
NO_3^-	13.75
NH_4^+	1.40
H_2PO_4^-	1.15
K^+	7.20
Ca^{2+}	3.40
Mg^{2+}	1.40
SO_4^{2-}	1,40

Επιπρόσθετα πρέπει να αναφερθεί ότι, η απορρόφηση των στοιχείων εξαρτάται από τις συνθήκες που επικρατούν τόσο στο θερμοκήπιο, όσο και στο εξωτερικό περιβάλλον. Σε ένα θερμοκήπιο του οποίου οι κλιματικές συνθήκες δεν ελέγχονται σωστά ή σε περιόδους πλήρους νεφοκάλυψης για μεγάλο χρονικό διάστημα τα φυτά αδυνατούν να προσλάβουν όλα τα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία και σε κάποιες περιπτώσεις εμφανίζονται τροφοπενίες (Μαυρογιαννόπουλος, 2005). Επίσης, στο θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας είναι επιθυμητό να αυξηθεί ελάχιστα η EC ώστε να αυξηθεί η ποιότητα των προς

συγκομιδή καρπών. Τέλος, τηρώντας τις απαιτούμενες δοσολογίες των στοιχείων στο θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας τα φυτά θα έχουν μία ομαλή ανάπτυξη χωρίς προβλήματα και έτσι επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις στην καλλιέργεια (Σάββας, 2011).

1.1.1.6. Άζωτο, κάλιο, φώσφορος, ασβέστιο στο θρεπτικό διάλυμα

Η ύπαρξη του κάθε στοιχείου στο θρεπτικό διάλυμα έχει τη σημασία της. Όλα τα προαναφερθέντα στοιχεία επιτελούν διάφορους ρόλους για την ανάπτυξη, τη σωστή λειτουργία και την ικανότητα επίτευξης της μέγιστης παραγωγής των φυτών. Το άζωτο (N) αποτελεί ένα από τα κυριότερα θρεπτικά στοιχεία δεδομένου ότι απαιτούνται μεγάλες ποσότητες ώστε τα φυτά να αναπτυχθούν και να αποδώσουν παραγωγή. Προσλαμβάνεται από τα φυτά σε δύο μορφές. Η πρώτη είναι η νιτρική μορφή (NO_3^-) η οποία καταναλώνεται σε μεγάλες ποσότητες και η οποία συμβάλλει στην αύξηση της κυτταροδιαίρεσης και επομένως στην ανάπτυξη (Roosta & Schjoerring, 2008; Σάββας, 2011). Η δεύτερη είναι η αμμωνιακή μορφή (NH_4^+) η οποία απορροφάται σε μικρότερες ποσότητες. Όμως, στην υδροπονία ακόμη και χαμηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακών ιόντων προκαλούν τοξικότητα στα φυτά. Αυτό συμβαίνει, διότι το υπόστρωμα είτε πρόκειται για πετρωβάμβακα, είτε για περλίτη, δεν έχει την ικανότητα να προσροφά ένα τμήμα της ποσότητάς τους εν αντιθέσει με το έδαφος στο οποίο, τα αμμωνιακά ιόντα, προσροφώνται στα κolloειδή. Έτσι, το θρεπτικό διάλυμα ρυθμίζεται, ώστε να μην περιέχει περισσότερο από 1 έως 1,5 mmol/L NH_4^+ (Σάββας, 2011 ; Richa et al., 2021). Στην περίπτωση όμως που η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων είναι αυξημένη, την αποτροπή της πρόκλησης τοξικότητας στα φυτά αναλαμβάνουν τα νιτρικά ιόντα. Αυτό συμβαίνει, γιατί ενώ τα αμμωνιακά ιόντα εμποδίζουν τη σύνθεση κυτοκινίνης, τα νιτρικά ιόντα, ακόμη και αν βρίσκονται σε μικρές ποσότητες, επάγουν τη σύνθεση κυτοκινινών και άρα προωθούν την ανάπτυξη των φυτών χωρίς την εμφάνιση τοξικότητας σε αυτά (Roosta & Schjoerring, 2008).

Ένα από τα κυριότερα θρεπτικά στοιχεία που είναι σημαντικά για την καλλιέργεια του αγγουριού είναι και το κάλιο (K^+). Είναι σημαντικό γιατί διατηρεί το ωσμωτικό δυναμικό και γιατί έχει την ικανότητα να ενεργοποιεί τη δράση διαφόρων ενζύμων. Για τη δεύτερη λειτουργία απαιτείται χαμηλή συγκέντρωση, για την πρώτη όμως απαιτείται υψηλή συγκέντρωση καλίου. Η απαίτηση αυτή δεν προκαλεί, ωστόσο, προβλήματα τοξικότητας, παρά μόνο την αύξηση της αγωγιμότητας στο θρεπτικό διάλυμα και την τροφοπενία

ασβεστίου (Σάββας, 2011) Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία καλίου (K^+) στο περιβάλλον της ρίζας αποτρέπει την διακοπή ανάπτυξης των φυτών λόγω υψηλής συγκέντρωσης των αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) (Roosta & Schjoerring, 2008).

Ένα ακόμη σημαντικό στοιχείο είναι και ο φώσφορος. Σε σχέση με το άζωτο, ο φώσφορος δεν είναι απαραίτητος σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ωστόσο, μεγάλες ποσότητες φωσφόρου στο θρεπτικό διάλυμα είναι πιθανό να προκαλέσουν συμπτώματα τοξικότητας στα φυτά ή τροφοπενία ψευδαργύρου (Zn). Έτσι, δεν θα πρέπει η συγκέντρωσή του να ξεπερνά το 1,5 mmol/L στο θρεπτικό διάλυμα, ποσότητα η οποία καλύπτει τυχόν παροδική ανεπάρκεια λόγω αυξημένης απορρόφησης από τις ρίζες των φυτών (Σάββας, 2011) Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση φωσφόρου στο στάδιο της βλαστικής ανάπτυξης των σποροφύτων πριν την μεταφύτευση, ωφελεί την ανάπτυξη των φυτών μετά τη μεταφύτευσή τους ακόμη κι αν η συγκέντρωση του φωσφόρου στο θρεπτικό διάλυμα κατά τη μεταφύτευση είναι μειωμένη (Liang et al., 2015). Τέλος, σε περιπτώσεις αντίξοων καιρικών συνθηκών, όπου η θερμοκρασία στο περιβάλλον της ρίζας δεν είναι μεγαλύτερη των 10°C, η μείωση του ρυθμού απορρόφησης του φωσφόρου είναι μεγαλύτερη από τις μειώσεις των ρυθμών των αζώτου και καλίου (Yan et al., 2012).

Καταλήγοντας, το ασβέστιο (Ca^{+2}) εισέρχεται με ευκολία εντός των φυτών κινούμενο αποπλαστικά. Η πρόσληψή του χαρακτηρίζεται από χαμηλούς ρυθμούς, με αποτέλεσμα οι απαιτήσεις σε ποσότητα να είναι μεγαλύτερες της αναλογίας πρόσληψης ασβεστίου προς νερό. Γενικά, η συγκέντρωση στο θρεπτικό διάλυμα θα πρέπει να είναι μεταξύ 2 και 6 mmol/L, ώστε η καλλιέργεια να είναι πλήρως καλυμμένη αναφορικά με αυτό το στοιχείο. Ωστόσο, το ασβέστιο σε συνδυασμό με την ύπαρξη φωσφόρου στο θρεπτικό διάλυμα σχηματίζει το φωσφορικό τριασβέστιο ($Ca_3(PO_4)_2$) όταν η οξύτητα του θρεπτικού διαλύματος κυμαίνεται μεταξύ 5 και 7 μονάδων. Αυτό είναι μη διαλυτό και άρα μη απορροφήσιμο από τα φυτά και η δημιουργία του εξαρτάται από το pH του θρεπτικού διαλύματος και από τη συγκέντρωση του φωσφόρου σε αυτό (Σάββας, 2011).

1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.2.1 Έλεγχος και διαχείριση θρεπτικού διαλύματος

Στα συστήματα υδροπονίας και συγκεκριμένα στα κλειστού τύπου συστήματα, είναι επιβεβλημένη η επισταμένη επίβλεψη των απορροών, ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη

δυνατή εξοικονόμηση λιπασμάτων, η μέγιστη δυνατή απόδοση και επιπρόσθετα η μικρότερη δυνατή επιβάρυνση του περιβάλλοντος (Al Meselmani, 2022). Ειδικότερα, πρέπει να υπάρχει συνεχής έλεγχος των απορροών πριν επαναχρησιμοποιηθούν για να παρασκευαστεί εκ νέου θρεπτικό διάλυμα, ώστε να αποφεύγεται η υπερβολικά αυξημένη συγκεντρώση στοιχείων όπως το νάτριο (Na) και το ασβέστιο (Ca) τα οποία προκαλούν προβλήματα αλατότητας στην καλλιέργεια. Η παρουσία αυτών των στοιχείων είναι συνυφασμένη με την ποιότητα του νερού άρδευσης. Συνεπώς, ο έλεγχος και τα αποτελέσματα αυτά καθορίζουν εάν το σύστημα υδροπονίας θα χαρακτηρίζεται ως ‘‘κλειστό’’ ή ‘‘ημίκλειστο’’. Ως ‘‘ημίκλειστο’’ μπορεί να χαρακτηριστεί εάν και εφόσον κριθεί απαραίτητο ένα μέρος των απορροών του συστήματος υδροπονίας να απορριφθεί στο περιβάλλον εξαιτίας των συγκεντρώσεων των ανωτέρω θρεπτικών στοιχείων (Σάββας, 2011).

Ωστόσο, απαραίτητος είναι και ο έλεγχος του θρεπτικού διαλύματος τροφοδοσίας. Ο έλεγχος αυτός δεν θα πρέπει να παραλείπεται, διότι είναι απαραίτητο να είναι γνωστές οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών στοιχείων με τα οποία τροφοδοτείται η καλλιέργεια. Με αυτό διαπιστώνεται εάν η θρέψη της καλλιέργειας είναι σωστή ή εάν υπάρχουν προβλήματα έλλειψης κάποιου ή κάποιων θρεπτικών στοιχείων. Έτσι, αποφεύγονται τυχόν λάθη κατά την παρασκευή των θρεπτικών διαλυμάτων τροφοδοσίας ή, ακόμη, και τυχόν τεχνικές βλάβες των μέσων παρασκευής του θρεπτικού διαλύματος σε σύντομο χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα την αποφυγή μείωσης των αποδόσεων λόγω ελλειμματικής θρέψης της καλλιέργειας ή λόγω εμφάνισης τοξικότητας από υπερτροφοδότηση κάποιου θρεπτικού στοιχείου. Τέλος, οι έλεγχοι γίνονται σε εργαστήρια με σύγχρονα όργανα τα οποία προσφέρουν ακριβείς και αξιόπιστες μετρήσεις (Domingues et al., 2012).

Η εξέλιξη της τεχνολογίας έφερε σημαντικές διευκολύνσεις στους ελέγχους θρέψης των υδροπονικών καλλιεργειών. Οι έλεγχοι θρέψης αφορούν τις ποσότητες των απαραίτητων θρεπτικών συστατικών με τα οποία τροφοδοτείται η καλλιέργεια. Οι έλεγχοι αυτοί πραγματοποιούνται με όργανα διαφορετικών τρόπων λειτουργίας. Μία κατηγορία αυτών είναι τα όργανα χρωματογραφίας. Τα συγκεκριμένα όργανα απαιτούν αντιδραστήρια των οποίων η χημική αντίδραση που γίνεται με το δείγμα του θρεπτικού διαλύματος παράγει χρώμα συγκεκριμένου μήκους κύματος το οποίο καθορίζει την ποσότητα ενός από τα θρεπτικά στοιχεία που αναλύεται (Silva et al., 2023). Επιπλέον, μία άλλη κατηγορία

οργάνων είναι τα φασματοφωτόμετρα τα οποία αποδίδουν ακριβείς μετρήσεις σε σύντομο χρονικό διάστημα. Ένα από αυτά είναι και το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης το οποίο μετράει κατιόντα. Τέλος, η ανάλυση δειγμάτων θρεπτικού διαλύματος αποτελεί μία σημαντική ενέργεια για την εξασφάλιση της σωστής θρέψης της καλλιέργειας η οποία, ωστόσο, αποδεικνύεται κοστοβόρα και χρονοβόρα, αφού το δείγμα θα πρέπει να μεταφερθεί στο εργαστήριο ώστε να εξαχθούν τα αποτελέσματα (Fan et al., 2012).

1.2.2. Ιοντοεκλεκτικοί αισθητήρες ηλεκτροδίων- Ιοντικοί χρωματογράφοι- Φασματοφωτόμετρα- Φλογοφωτόμετρα

1.2.2.1. Γενικά

Οι ανάγκες για την επιτάχυνση των διαδικασιών αλλά και τη μείωση του κόστους αναφορικά με τη μέτρηση δειγμάτων είτε βιολογικών, είτε περιβαλλοντικών οδήγησε στη δημιουργία των αισθητήρων. Η εξέλιξη της τεχνολογίας παρέπεμψε σε λύσεις οι οποίες αφορούν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως η φαρμακολογία, η ιατρική καθώς και η γεωπονία. Οι λύσεις αυτές δεν είναι άλλες από τη δημιουργία των ιοντοεκλεκτικών αισθητήρων (Bamsey et al., 2012 ; MacManus, 2014 ; Fernandes & Dey, 2022 ; Kerthana et al., 2023). Στον τομέα της γεωπονίας η χρήση των ιοντοεκλεκτικών αισθητήρων κρίθηκε απαραίτητη στα υδροπονικά θερμοκήπια. Η απόρριψη των απορροών της καλλιέργειας στο περιβάλλον, από τα ανοιχτού τύπου υδροπονικά θερμοκήπια πρόβαλε την ανάγκη για την ύπαρξη υδροπονικών θερμοκηπίων κλειστού τύπου στα οποία οι απορροές χρησιμοποιούνται εκ νέου για τη θρέψη της καλλιέργειας, ώστε να μειωθεί η επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Έτσι, προκειμένου οι απορροές να επαναχρησιμοποιούνται, θα πρέπει να είναι γνωστά τα θρεπτικά στοιχεία που περιέχουν καθώς και οι συγκεντρώσεις τους. Η ανίχνευσή τους μέχρι τώρα γινόταν στο εργαστήριο όπου οι παραγωγοί αποστέλλουν δείγμα το οποίο αναλύεται από τα εξειδικευμένα, για τον σκοπό αυτό, όργανα του εργαστηρίου. Πλέον, η ανίχνευση των στοιχείων και των συγκεντρώσεών τους μπορεί να επιτευχθεί εύκολα και γρήγορα από τους ιοντοεκλεκτικούς αισθητήρες (Gieling et al., 2005).

Αυτοί οι αισθητήρες αποδείχθηκαν πολύ χρήσιμοι αφού παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα. Το πρώτο, και πολύ σημαντικό, πλεονέκτημα είναι η αποφυγή πρόκλησης τροφοπενίας ή τοξικότητας στοιχείου στην καλλιέργεια, αφού η συνεχής παρακολούθηση του θρεπτικού διαλύματος τροφοδοσίας σε πραγματικό χρόνο επιτρέπει την άμεση

επέμβαση του καλλιεργητή στη συνταγή θρέψης της καλλιέργειας. Έμμεσα, επιτυγχάνεται και εξοικονόμηση σε λιπάσματα και νερό, αφού μετρώντας τη συγκέντρωση των θρεπτικών στοιχείων, το pH και την αγωγιμότητα χρησιμοποιούνται στις απαιτούμενες ποσότητες λιπάσματα και νερό και δεν γίνεται σπατάλη. Εφόσον, η θρέψη γίνεται σωστά, τότε η απόδοση της καλλιέργειας διατηρείται υψηλή και η παραγωγή χαρακτηρίζεται από υψηλή ποιότητα. Τέλος, στις περιπτώσεις των ημίκλειστων συστημάτων υδροπονίας οι ιοντοεκλεκτικοί αισθητήρες βοηθούν στην προστασία του περιβάλλοντος μέσω της μείωσης των απορρίψεων των απορροών αφού επιτρέπουν την παρακολούθηση της αγωγιμότητας και των στοιχείων που προκαλούν την αύξησή της σε οποιαδήποτε στιγμή με αποτέλεσμα οι απορροές να επαναχρησιμοποιούνται περισσότερο και να μην απορρίπτονται στο περιβάλλον για λόγους ασφαλείας της καλλιέργειας αλλά για λόγους αναγκαιότητας εφόσον το ανώτατο όριο αγωγιμότητας έχει επιτευχθεί (Bamsey et al., 2012).

Επιπλέον, ένα άλλο πλεονέκτημα των ιοντοεκλεκτικών αισθητήρων και των φορητών ιοντικών χρωματογράφων είναι η ευκολία χρήσης τους. Είτε οι αισθητήρες είναι ενσύρματοι, είτε ασύρματοι τα αποτελέσματα των μετρήσεων που λαμβάνονται αποθηκεύονται σε δική τους βάση δεδομένων από την οποία λαμβάνονται είτε με την αποστολή τους μέσω προγράμματος σε κάποια βάση δεδομένων, είτε λαμβάνονται χειροκίνητα. Επίσης, μερικοί τύποι αισθητήρων και ιοντικών χρωματογράφων περιέχουν βάση δεδομένων η οποία απεικονίζει τις μετρήσεις που λαμβάνονται και σε διάγραμμα με την εξέλιξη του χρόνου. Συνήθως, πριν από τη διεξαγωγή μετρήσεων κάποιοι αισθητήρες απαιτούν βαθμονόμηση, η οποία ομοίως γίνεται πολύ εύκολα με τη χρήση προτύπων διαλυμάτων συγκεκριμένης σύστασης, ανάλογα με το τί μετράει ο αισθητήρας. Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί ότι στη διάρκεια της χρήσης αυτών των αισθητήρων θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν το κόστος συντήρησης και αποκατάστασης φθορών λόγω χρήσης του αισθητήρα το οποίο ενδέχεται να είναι υψηλό πράγμα που θα πρέπει να αναθεωρήσει το πόσο συχνά θα χρησιμοποιείται για ανάλυση δειγμάτων (Fay et al., 2011). Επιπρόσθετα, η εμβάθυνση στον τρόπο χρήσης και λειτουργίας από τον χειριστή είναι απαραίτητη, διότι πολύ εύκολα μπορεί να υποπέσει σε λάθη και άρα στη λήψη μη έγκυρων μετρήσεων λόγω απειρίας στη χρήση αυτών των αισθητήρων (Meyerhoff & Fraticelli, 1982).

Σχετικά με τους ιοντικούς χρωματογράφους, η απαίτησή τους για βαθμονόμηση πριν τη χρήση της είναι επιβεβλημένη. Ωστόσο, συγκριτικά με τους ιοντοεκλεκτικούς αισθητήρες ηλεκτροδίων, η βαθμονόμηση τους δεν πραγματοποιείται τόσο συχνά. Η βαθμονόμηση απαιτείται κατά την έναρξη της λειτουργίας του αναλυτή. Έπειτα, λόγω της διασύνδεσής τους με CPU και λόγω του ελέγχου τους από συγκεκριμένο πρόγραμμα που περιέχει λειτουργίες για εκτέλεση ανάλυσης, για αποθήκευση δεδομένων και ανάκτησή τους, η βαθμονόμηση ελέγχεται από το ίδιο πρόγραμμα (Elkin, 2014).

Οι ιοντοεκλεκτικοί αισθητήρες πλέον είναι ικανοί να μετρήσουν τις συγκεντρώσεις διαφόρων θρεπτικών στοιχείων εντός του θρεπτικού διαλύματος στο οποίο εφαρμόζονται. Τα θρεπτικά στοιχεία, των οποίων οι συγκεντρώσεις πρέπει να ανιχνεύονται από τους αισθητήρες, αποτελούν τα πλέον σημαντικά για την αύξηση και ανάπτυξη της καλλιέργειας. Συνεπώς, αυτά τα θρεπτικά στοιχεία είναι το άζωτο (N), ο φώσφορος (P), το κάλιο (K) και το ασβέστιο (Ca). Αυτά τα στοιχεία εντοπίζονται από τους αισθητήρες σε συγκεκριμένες μορφές ιόντων. Δηλαδή, το άζωτο ανιχνεύεται υπό τη μορφή νιτρικών ιόντων (NO_3^-), ο φώσφορος υπό τη μορφή φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}), το κάλιο στη μορφή K^+ και το ασβέστιο υπό τη μορφή Ca^{+2} (Hee-Jo et al., 2020). Επιπλέον, ένα άλλο θρεπτικό στοιχείο που είναι δυνατόν να προσδιοριστεί είναι το μαγνήσιο υπό τη μορφή Mg^{+2} (Cho et al., 2019). Ακόμη, οι αισθητήρες αυτοί είναι ικανοί να μετράνε το άζωτο και υπό τη μορφή αμμωνίου (NH_4^+), καθώς και ιόντα που προκαλούν προβλήματα στις καλλιέργειες, όπως το νάτριο (Na^+) και το χλώριο (Cl^-) (Mikhelson, 2013 ; Tuan et al., 2020).

Ωστόσο, είναι δυνατόν κατά τη διάρκεια των μετρήσεων να προκληθούν παρεμβολές από άλλα ιόντα που περιέχει το θρεπτικό διάλυμα γεγονός που επηρεάζει την ακρίβεια των αισθητήρων. Επιπλέον, κάθε θρεπτικό στοιχείο προσδιορίζεται από διαφορετικού τύπου ηλεκτρόδιο και συνεπώς αισθητήρα, εκτός κι αν ο αισθητήρας αποτελείται από περισσότερα του ενός ηλεκτρόδια και άρα έχει την ικανότητα να προσδιορίσει περισσότερα του ενός στοιχεία (Mikhelson, 2013). Οι αισθητήρες αυτοί εκτός από τα βασικά θρεπτικά στοιχεία είναι ικανοί να προσδιορίσουν τη συγκέντρωση και άλλων θρεπτικών στοιχείων όπως το θείο υπό τη μορφή (SO_4^{3-}), καθώς και διάφορα ιχνοστοιχεία όπως ο ψευδάργυρος (Zn^{+2}), ο σίδηρος (Fe^{+2}) και άλλα (Rius-Ruiz et al., 2014).

1.2.2.2. Τύποι ιοντοεκλεκτικών αισθητήρων- Τεχνικά στοιχεία

Για την ανάλυση του θρεπτικού διαλύματος υδροπονίας σε πραγματικό χρόνο υπάρχουν δύο ειδών τύποι ιοντοεκλεκτικών αισθητήρων. Οι αισθητήρες που λειτουργούν με τη βοήθεια ηλεκτροδίων διαφόρων τύπων και οι φορητοί οπτικοί αισθητήρες. Και οι δύο τύποι αποτελούν γρήγορες λύσεις για τις αναλύσεις θρεπτικού διαλύματος σε πραγματικό χρόνο και εξασφαλίζουν σημαντική εξοικονόμηση χρημάτων (Buhlmann et al., 1998; Murray et al., 2020). Αναφορικά με τους φορητούς οπτικούς αισθητήρες, χρησιμοποιούνται φασματογράφοι ή/και ιοντικοί χρωματογράφοι (Schlager, & Kenneth, 1991 ; Bluett et al., 2023). Ειδικότερα, αυτά τα φασματοφωτόμετρα μετράνε μέσω της εφαρμογής φωτός μήκους κύματος με φάσμα μεταξύ 200 και 800 nm, με τη χρήση λάμπας xenon, το οποίο διέρχεται από το δείγμα που αναλύεται. Το μήκος κύματος που δεν απορροφάται καταδεικνύει το ζητούμενο στοιχείο καθώς και τη συγκέντρωσή του η οποία υπολογίζεται αυτόματα μέσω αλγορίθμου. Οι οπτικοί αισθητήρες είναι συνδεδεμένοι με ηλεκτρονικό υπολογιστή, οπότε τα δεδομένα που αντλούνται από κάθε ανάλυση αποθηκεύονται αυτόματα στη βάση δεδομένων του προγράμματος ελέγχου του αισθητήρα, από το οποίο μπορούν να ανακτηθούν (Schlager, & Kenneth, 1991).

Οι ιοντικοί χρωματογράφοι από την άλλη λειτουργούν διαφορετικά. Η λειτουργία τους απαιτεί τη χρήση διαλύματος χλωριούχου νατρίου (NaCl) το οποίο δρα σαν διαλύτης. Κατά την ανάλυση του δείγματος, το δείγμα αναμειγνύεται με τον διαλύτη και τα ανιόντα διαχωρίζονται πράγμα που γίνεται αντιληπτό με τη χρήση λάμπας LED UV ακτινοβολίας μήκους κύματος 235 nm. Αυτοί οι αισθητήρες δεν απαιτούν μεγάλη επεξεργασία του δείγματος, ενώ κάποιοι άλλοι δεν απαιτούν την επεξεργασία του. Η επεξεργασία αυτή δεν είναι κάτι διαφορετικό πέραν κάποιας αραίωσης του δείγματος. Αυτοί οι αισθητήρες είναι πολύ αποτελεσματικοί όσον αφορά την εκλεκτικότητα των ιόντων, ακόμη και όταν το δείγμα θρεπτικού διαλύματος που αναλύεται αποτελείται από πολλά θρεπτικά στοιχεία (Butinyac et al., 2023). Τέλος, οι αισθητήρες αυτοί παρουσιάζουν μεγάλη ακρίβεια μετρήσεων και άρα η αποτελεσματικότητά τους είναι παρόμοια με αυτή των εργαστηριακών αναλύσεων. (Bluett et al., 2023 ; Butinyac et al., 2023).

Τα φλογοφωτόμετρα, επίσης, λειτουργούν διαφορετικά. Πριν από κάθε χρήση απαιτείται βαθμονόμηση. Η σωστή βαθμονόμηση θα επιφέρει και ακριβείς μετρήσεις. Η καμπύλη που δημιουργεί ο χειριστής κατά τη βαθμονόμηση, αφορά ένα συγκεκριμένο

εύρος τιμών, όπου η μέγιστη τιμή αυτού του εύρους εξαρτάται από τις μετρήσεις που περιμένει να λάβει ο χειριστής, άρα εξαρτάται από τα δείγματα που αναλύει. Η προϋπόθεση για να επιτύχει η καμπύλη είναι η ποιότητα της φλόγας που αποδίδει ο αναλυτής. Η ποιότητα της φλόγας εξαρτάται από την πίεση του καυσίμου και την πίεση του αέρα, ώστε να πραγματοποιείται όσο το δυνατόν καλύτερη καύση. Η βαθμονόμηση, όπως και σε όλους τους ιοντοεκλεκτικούς αισθητήρες (ποτενσιομετρικούς και οπτικούς) θα πρέπει να επαληθεύεται. Αυτό, επιβάλλεται να γίνεται, διότι εν μέσω των αναλύσεων μιας σειράς δειγμάτων, ενδέχεται η ποιότητα της φλόγας να αλλάξει λόγω αλλαγών πίεσης είτε καυσίμου, είτε αέρα. Έτσι, ο αναλυτής χάνει την ακρίβεια των μετρήσεων που λαμβάνει. Συνήθως, το φλογοφωτόμετρο μετρά συγκεντρώσεις καλίου και νατρίου, ωστόσο μπορεί να μετρήσει και το ασβέστιο. Η βαθμονόμηση, λοιπόν, πραγματοποιείται με πρότυπα διαλύματα συγκεκριμένων συγκεντρώσεων. Αυτού του είδους οι αναλυτές, είναι σταθεροί και χρησιμοποιούνται για αναλύσεις δειγμάτων στο εργαστήριο (Hald, 1946).

Σε αντίθεση με τους οπτικούς ιοντοεκλεκτικούς αισθητήρες (ιοντικοί χρωματογράφοι, φασματοφωτόμετρα, φλογοφωτόμετρα), οι ιοντοεκλεκτικοί αισθητήρες ηλεκτροδίων αποτελούν μία οικονομική λύση στην παρακολούθηση των θρεπτικών στοιχείων του θρεπτικού διαλύματος σε πραγματικό χρόνο (Novell et al., 2012). Είναι ποτενσιομετρικοί αισθητήρες οι οποίοι προσδιορίζουν τη συγκέντρωση των ζητούμενων ιόντων μέσω της μετάδοσης ηλεκτρικού σήματος συγκεκριμένων Volts (mV). Οι αισθητήρες αυτοί συνδέονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή και δέχονται εντολή ανίχνευσης μέσω προγραμματιζόμενου λογικού ελεγκτή (PLC) ο οποίος λαμβάνει την εντολή από τον υπολογιστή. Το ηλεκτρικό σήμα λαμβάνεται από τα ηλεκτρόδια τα οποία υπάγονται σε διάφορες κατηγορίες (Wu et al., 2023). Υπάρχουν διάφορα είδη ιοντοεκλεκτικών ηλεκτροδίων. Κάποια από αυτά είναι τα ηλεκτρόδια με επικάλυψη από γυαλί, τα ηλεκτρόδια που εξωτερικά φέρουν επικάλυψη κάποιου υλικού όπως το PVC. Επίσης, υπάρχουν τα ηλεκτρόδια τα οποία φέρουν ιονοφόρο επικάλυψη και επιπλέον εξωτερική επικάλυψη με κάποιο πολυμερές υλικό. Η ιονοφόρος επικάλυψη είναι οργανική ουσία με λιπόφιλα χαρακτηριστικά θετικά ή αρνητικά φορτισμένα, με αποτέλεσμα να έλκονται συγκεκριμένα ανιόντα ή κατιόντα που περιέχονται στο θρεπτικό διάλυμα, κι έτσι γίνεται

ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεών τους. Ακόμη, μία άλλη κατηγορία αυτών των αισθητήρων είναι και αυτοί που φέρουν κρυσταλλική επικάλυψη (Mikhelson, 2013).

Σχετικά με τα ηλεκτρόδια που φέρουν γυάλινη επικάλυψη αυτά δεν είναι άλλα από τα κλασσικά ηλεκτρόδια μέτρησης του pH τα οποία μετράνε τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου (H^+) κι έτσι προσδιορίζουν, με μεγάλη ακρίβεια, την τιμή του pH. Τα ηλεκτρόδια αυτά αποτελούνται από διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στη δράση των οργανικών διαλυτών και των πυκνών οξέων με εξαίρεση το υδροφθόριο (HF). Πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχουν και γυάλινες επικαλύψεις που αποτελούνται από φώσφορο, συγκεκριμένα από φωσφορικό μαγνήσιο, αλλά πρακτικά δεν είναι εύχρηστα αυτά τα ηλεκτρόδια καθώς ο φώσφορος είναι ευδιάλυτος στο νερό κι έτσι κρίνεται ασταθές σαν υλικό (Arnold et al., 1984 ; Mikhelson, 2013). Πλέον, αυτού του τύπου τα ηλεκτρόδια εκτός από τον προσδιορισμό του pH χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του καλίου στα θρεπτικά διαλύματα υδροπονίας (Kim et al., 2013)

Η άλλη κατηγορία ιοντοεκλεκτικών ηλεκτροδίων είναι αυτή όπου τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από κρυσταλλική επικάλυψη. Το πρώτο ηλεκτρόδιο αυτού του τύπου χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1960 και αποτελούνταν από ιωδιούχο άργυρο σε μορφή σκόνης η οποία βρισκόταν εντός “θήκης” από πολυαιθυλένιο η οποία ήταν αδρανής. Αυτό το ηλεκτρόδιο αποτέλεσε τη βάση για την εξέλιξη αυτού του τύπου ηλεκτροδίων τα οποία βασίζονται στη χρήση ενός άλατος εντός “θήκης” πολυπροπυλενίου ή πολυαιθυλενίου. Επιπλέον, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν κι άλλα άλατα για την κατασκευή αυτού του τύπου ηλεκτροδίων. Μερικά από αυτά είναι ο κυανοθειούχος άργυρος και ο θειούχος άργυρος, ο οποίος μάλιστα έχει την ικανότητα να μην επιτρέπει παρεμβολές που προκαλούνται στον αισθητήρα από την παρουσία του φωτός. Η παρουσία αυτών των αλάτων ως μέρος της κατασκευής του ηλεκτροδίου προκαλεί έλξη των ανιόντων με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό ανιόντων όπως το χλώριο (Cl^-), το βρώμιο (Br^-), το θείο (S^{2-}) και άλλα. Για τον προσδιορισμό κατιόντων όπως ο χαλκός (Cu^{2+}), το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να αποτελείται σε ένα βαθμό από θειούχο άργυρο ο οποίος συνδυάζεται με κάποιο άλλο χαμηλής διαλυτότητας θειούχο άλας. Ωστόσο, οι αισθητήρες αυτού του τύπου είναι επιρρεπείς σε παρεμβολές από τα ιόντα σιδήρου (Fe^{3+}) και αργιλίου (Al^{3+}) (Mikhelson, 2013).

Αναφορικά με τα ηλεκτρόδια ιονοφόρου επικάλυψης, είναι τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται πλέον στην ανίχνευση ιόντων όπως τα νιτρικά (NO_3^-), το κάλιο (K^+), το ασβέστιο (Ca^{2+}) και άλλα. Η ικανότητα αυτού του τύπου των ηλεκτροδίων να ανιχνεύουν ανιόντα ή κατιόντα οφείλεται στο ιονοφόρο υλικό ή στην ιοντοανταλλάκτη ουσία από το οποίο αποτελούνται. Ουσίες που είναι ιοντοανταλλάκτες είναι τα παράγωγα του τετραφαινυλοβορικού οξέος και άλατα του καλίου τα οποία είναι λιπόφιλα ανιόντα, ενώ άλατα όπως το τετρααλκυλοφωσφόνιο, το τετρααλκυλαμμώνιο και το τετρααλκυλαρσόνιο είναι λιπόφιλα κατιόντα. Στη συνέχεια, τα λιπόφιλα, αυτά, ιόντα ενώνονται με πολυμερείς μεμβράνες είτε με ομοιοπολικό δεσμό, είτε διακινούνται ελεύθερα σε αυτή. Έτσι, επί των μεμβρανών δημιουργούνται σημεία ανταλλαγής ιόντων. Με την επαφή της μεμβράνης και του εξεταζόμενου θρεπτικού διαλύματος πραγματοποιείται στα παραπάνω σημεία ανταλλαγή ιόντων. Η διαδικασία αυτή προκαλεί το ερέθισμα στο ηλεκτρόδιο το οποίο δίνει το σήμα στον αισθητήρα για τη συγκέντρωση του μετρούμενου στοιχείου (Mikhelson, 2013).

Εν συνεχεία, ουσίες που χαρακτηρίζονται ως ιονοφόρες είναι αυτές που είναι είτε φορτισμένες με θετικό ή αρνητικό φορτίο, είτε με ουδέτερο φορτίο και αποτελούν μεμβράνες μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη. Οι ουσίες που έχουν φορτίο αποδίδουν την δυνατότητα ανταλλαγής ιόντων στη μεμβράνη του ηλεκτροδίου, η οποία ανταλλαγή εξελίσσεται ομαλά και ισόρροπα μεταξύ μεμβράνης και θρεπτικού διαλύματος. Μερικά από αυτά τα ιονοφόρα είναι το διδεκυλ-φωσφορικό ασβέστιο και το δι[4-(1,1,3,3-τετραμεθυλβουτυλ)φαινυλ]φωσφορικό τα οποία είναι επιλεκτικά στα ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}). Αντίθετα, οι ουσίες που είναι ουδέτερες λειτουργούν διαφορετικά. Οι ουσίες αυτές είναι λιπόφιλα μόρια που έχουν τη δυνατότητα να έλκουν επιλεγμένα ιόντα και να δημιουργούνται συμπλέγματα ιονοφόρου-ιόντος. Μία από τις ουσίες αυτές η οποία ήταν η πρώτη που χρησιμοποιήθηκε είναι η βαλινομυκίνη η οποία έλκει αποκλειστά το κάλιο (K^+), το οποίο έλκεται και από το τετραϋδροφουράνιο (THF). Μία άλλη κατηγορία ενώσεων οι νακτίνες έλκουν αποκλειστικά τα ιόντα αμμωνίου (NH_4^+) (Mikhelson, 2013 ; Vardar et al., 2014). Τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) έλκονται από το νιτρικό τεραδωδεκυλαμμώνιο, τα ιόντα ασβεστίου έλκονται από το τετράκις(4-χλωροφαινυ)βορικό κάλιο περιεκτικότητας 0,6%, με πολυμερές το 2-νιτροφαινυλο οκτυλαιθέρα με περιεκτικότητα 65,6% και ομοίως και τα ιόντα μαγνησίου (Mg^{2+}) αλλά με

περιεκτικότητα σε πολυμερές 64,5% και σε ιονοφόρο 1% (Kim et al., 2013). Επίσης, άλλες ουσίες που έλκουν κατιόντα είναι μακροκυκλικές ουσίες, όπως τα άκυκλα λιπόφιλα διαμίδια, τα καλιξαρένια. Ουδέτερου φορτίου ουσίες που έλκουν ανιόντα είναι λιπόφιλες φθοροκετόνες, παράγωγα θειουρίας, υδρογονάνθρακες και άλλες (Mikhelson, 2013).

1.2.2.3. Συμπεράσματα

Η εισαγωγή των ιοντοεκλεκτικών αισθητήρων στα κλειστού τύπου υδροπονικά θερμοκήπια αποτέλεσε ένα σημαντικό βήμα για την ορθή διαχείρισή τους. Αρχικά, η παράκαμψη του χρόνου που απαιτείται για την εργαστηριακή ανάλυση δειγμάτων είτε θρεπτικού διαλύματος τροφοδοσίας, είτε απορροών, οδήγησε στην επιτάχυνση των διαδικασιών για την αντιμετώπιση προβλημάτων που αφορούν τη θρέψη της καλλιέργειας, πράγμα που αποδεικνύει ότι οι ιοντοεκλεκτικοί αισθητήρες με χρήση σε πραγματικό χρόνο επιτελούν σημαντικό έργο με απτά αποτελέσματα (Bamsey et al., 2012 ; Novell et al., 2012). Τα αποτελέσματα αυτά σχετίζονται με την εξοικονόμηση νερού και θρεπτικών στοιχείων, άρα επιτυγχάνεται οικονομία και παράλληλα προστασία του περιβάλλοντος, ενώ ταυτόχρονα η συνολική παραγωγή αυξάνεται. Επίσης, προλαμβάνονται τροφοπενίες και τοξικότητες στοιχείων, λόγω της ακρίβειας των μετρήσεών τους, ενώ εκμηδενίζεται η πιθανότητα λανθασμένης διάγνωσης σε περίπτωση τροφοπενίας (Bamsey et al., 2012). Τα παραπάνω αποτελέσματα προσδίδουν στο θερμοκήπιο τον χαρακτηρισμό ως “αποδοτικό σύστημα” χάρις στη δράση αυτών των αισθητήρων σαν “σύστημα έγκαιρης προειδοποίησης”(Novell et al., 2012 ; Tuan et al., 2020). Ωστόσο, η διαχείριση αυτών των αισθητήρων απαιτούν εξειδικευμένες γνώσεις σχετικά με τη λειτουργία τους και τη χρήση τους, αλλά και σχετικές με τη φυσιολογία του καλλιεργούμενου φυτού (Gieling et al., 2005; Bamsey et al., 2012). Τέλος, σχετικά με τη χρήση των ιοντοεκλεκτικών αισθητήρων με ηλεκτρόδια ανίχνευσης, προκειμένου να μην υπάρχουν προβλήματα ακρίβειας των μετρήσεων που λαμβάνουν, απαιτείται η προσεκτική επιλογή ηλεκτροδίων με υλικά κατάλληλα για την αποφυγή παρεμβολών από άλλα στοιχεία, όπως επίσης απαιτείται και η συχνή βαθμονόμηση με τη χρήση προτύπων διαλυμάτων (Mikhelson, 2013).

1.3. Σκοπός της εργασίας

Στα υδροπονικά θερμοκήπια ο συχνός έλεγχος του θρεπτικού διαλύματος είναι απαραίτητος για τη σωστή διαχείριση θρέψης της καλλιέργειας. Ωστόσο, αυτό απαιτεί χρόνο, αφού το δείγμα θα πρέπει να συλλεχθεί, να αποσταλεί στο εργαστήριο όπου θα επεξεργαστεί και να αναλυθεί. Στην αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος υπεισέρχονται οι ιοντοεκλεκτικοί αισθητήρες των οποίων η χρήση επιτρέπει τον άμεσο έλεγχο του θρεπτικού διαλύματος και άρα τυχόν διορθώσεις στη συνταγή παρασκευής του θρεπτικού διαλύματος γίνονται εντός ελαχίστου χρόνου.

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η σύγκριση της ακρίβειας των ιοντοεκλεκτικών αισθητήρων και των ιοντικών χρωματογράφων, οι οποίοι λαμβάνουν μετρήσεις σε πραγματικό χρόνο, με την ακρίβεια των εργαστηριακών μεθόδων προσδιορισμού των θρεπτικών στοιχείων των υδροπονικών διαλυμάτων θρέψης (φασματοφωτόμετρα). Έτσι, μελετήθηκαν οι ενδείξεις του ιοντοεκλεκτικού αισθητήρα ηλεκτροδίων Aquaread AP7000 Mk2, οι ενδείξεις των ιοντικών χρωματογράφων TelLab Aquamonitrix Nitrate Analyzer και TelLab Aquamonitrix Phosphate Analyzer και οι ενδείξεις του αισθητήρα pH, EC και θερμοκρασίας HANNA και των φασματοφωτομέτρων Flamephotometer και HACH του εργαστηρίου.

2 Υλικά και Μέθοδοι

2.1 2.1. Διεξαγωγή πειράματος

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκήπιο του Εργαστηρίου Γεωργικών Κατασκευών και Ελέγχου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, στο Αγρόκτημα του Πανεπιστημίου που βρίσκεται στο Βελεστίνο Μαγνησίας. Το θερμοκήπιο είχε συνολική έκταση 432 m² εκ των οποίων τα 80 m² ήταν κλειστός χώρος με ελεγχόμενο περιβάλλον στον οποίο βρίσκονταν οι δεξαμενές που περιείχαν τα ψάρια, τα φίλτρα, τους αναλυτές αζώτου και φωσφόρου της TelLab, το φωτόμετρο “S::can” της Argos το οποίο μετράει το άζωτο στη νιτρική του μορφή, ο υπολογιστής που ελέγχει τη θρέψη των φυτών και τις κλιματικές συνθήκες του θερμοκηπίου και οι αποθηκευτικοί χώροι για την τροφή των ψαριών και τα λιπάσματα για την παρασκευή των πυκνών θρεπτικών διαλυμάτων. Τα υπόλοιπα 352 m² χρησιμοποιήθηκαν για την εγκατάσταση της καλλιέργειας, όπου σε ένα μικρό κομμάτι ήταν εγκατεστημένες και οι δεξαμενές με τα πυκνά θρεπτικά διαλύματα και την κεφαλή στην οποία παρασκευαζόταν το τελικό θρεπτικό διάλυμα για την κάθε μεταχείριση.

Αναφορικά με την ενυδρείοποινα, η λειτουργία του συστήματος βασίστηκε σε 3 δεξαμενές ψαριών χωρητικότητας 1,3 m³, μία δεξαμενή χωρητικότητας 0,7 m³ η οποία ήταν η δεξαμενή συγκέντρωσης των αποβλήτων από τα ψάρια. Έπειτα, τα απόβλητα περνούσαν από μηχανικό φίλτρο χωρητικότητας 0,5 m³ και στη συνέχεια από ένα βιολογικό φίλτρο χωρητικότητας 0,7 m³ το οποίο με τη βοήθεια βακτηρίων μετέτρεπε την αμμωνία που παραγόταν από τα ψάρια σε νιτρικής μορφής άζωτο (NO₃⁻). Στη συνέχεια, το φιλτραρισμένο νερό τοποθετούνταν σε δεξαμενή χωρητικότητας 2,3 m³ και, περιστασιακά αντλούνταν από αντλία προς την δεξαμενή ανάμειξης των πυκνών θρεπτικών διαλυμάτων της υδροπονίας μέχρι να σχηματιστεί το τελικό θρεπτικό διάλυμα με το οποίο τροφοδοτούνταν τα φυτά. Τα ψάρια της ενυδρείοποινας ήταν τα *Tilapia oreochromis*.

Κατά την έναρξη του πειράματος, ο αριθμός των ψαριών που περιείχε η 1η δεξαμενή ήταν 166, η 2η περιείχε 130 ψάρια και η 3η δεξαμενή περιείχε 104. Επίσης, τα ψάρια της 1ης δεξαμενής ζύγιζαν 236,4 kg, της 2ης ζύγιζαν 352 kg και της 3ης δεξαμενής 494 kg. Κατά τη διάρκεια του πειράματος στα ψάρια χορηγούνταν τροφή διαφορετικού βάρους για κάθε δεξαμενή. Συγκεκριμένα, στα ψάρια της 1ης δεξαμενής χορηγούνταν, σε καθημερινή

βάση, τροφή $298.9 \text{ g} \pm 12.9 \text{ g}$, στις 2ης δεξαμενής $359.3 \text{ g} \pm 13.8 \text{ g}$ και στις 3ης δεξαμενής $370.5 \text{ g} \pm 16.5 \text{ g}$. Τελικά, με το πέρας του πειράματος η 1η δεξαμενή βρέθηκε να περιέχει 166 ψάρια συνολικού βάρους 292,5 kg, η 2η δεξαμενή περιείχε 117 ψάρια συνολικού βάρους 477,2 kg και η 3η δεξαμενή περιείχε 99 ψάρια συνολικού βάρους 660,3 kg.

Σχετικά με την υδροπονία, αποτελούνταν από την δεξαμενή ανάμειξης, 3 δεξαμενές πυκνών θρεπτικών διαλυμάτων και νιτρικού οξέος για τη ρύθμιση του pH, 3 δεξαμενές έτοιμου θρεπτικού διαλύματος προς τροφοδότηση και 6 δεξαμενές συγκέντρωσης απορροών από όλα τα κανάλια. Επίσης, στην κεφαλή ανάμειξης ήταν συνδεδεμένος ο αισθητήρας μέτρησης αζώτου σε νιτρική και νιτρώδη μορφή της T.E. Laboratories (TelLab, Tullow, Ireland) όπου κατά τη διάρκεια της ανάμειξης των πυκνών θρεπτικών διαλυμάτων για τη δημιουργία του θρεπτικού διαλύματος τροφοδοσίας, εισερχόταν έτοιμο διάλυμα από ένα δοχείο, κλειστού τύπου, εντός του οποίου ήταν εγκατεστημένο σωληνάκι το οποίο αντλούσε, όποτε δινόταν εντολή μέσω του προγράμματος του αισθητήρα, διάλυμα το οποίο εισερχόταν εντός του αισθητήρα όπου και αναλύόταν. Αισθητήρες για το pH και την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ήταν συνδεδεμένοι στην κεφαλή ανάμειξης οι οποίοι έδειχναν σε πραγματικό χρόνο τις τιμές για την εκάστοτε παράμετρο κατά τη διάρκεια της παρασκευής του έτοιμου προς χρήση θρεπτικού διαλύματος. Τέλος, το νερό που χρησιμοποιούνταν περιείχε τα ακόλουθα θρεπτικά στοιχεία, NO_3^- σε συγκέντρωση 17,7 mg/L, NH_4^+ 0.09 mg/L, PO_4^{2-} 0,18 mg/L, SO_4^{2-} 9 mg/L, Fe^{2+} 0.021 mg/L, Ca^{2+} 31 mg/L, Mg^{2+} 39.1 mg/L, K^+ 3 mg/L και Na^+ 35 mg/L.

Όσον αφορά την εγκατάσταση της καλλιέργειας, η φύτευση των φυτών πραγματοποιήθηκε σε σάκους με περλίτη (Nordia agro, Athens, Greece). Επί των σάκων τοποθετήθηκαν 2 φυτά. Τα κανάλια, πάνω στα οποία τοποθετήθηκαν οι σάκοι, είχαν διαστάσεις 8m x 0,22m και το θρεπτικό διάλυμα χορηγούνταν στους σάκους με σταλάκτες (λάστιχο-μακαρόνι το οποίο κατέληγε σε λόγχη). Η παροχή των σταλακτών ήταν 2,3 L/h και κάθε σάκος τροφοδοτούνταν με θρεπτικό διάλυμα από 5 σταλάκτες. Τα κανάλια είχαν χωρητικότητα 8 σάκων και ήταν κεκλιμένα ώστε οι απορροές να διοχετεύονται σε λάστιχο, στο τέλος του καναλιού, και από εκεί να καταλήγουν στην εκάστοτε δεξαμενή συλλογής απορροών χωρητικότητας 120L, ανάλογα με τη μεταχείριση. Τα ποτίσματα στην

Επίσης, για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του αζώτου σε νιτρική (NO_3^-) μορφή λαμβάνονταν άλλα 200 mL τα οποία χορηγούνταν χειροκίνητα στο δοχείο της κεφαλής, όπου ήταν εγκατεστημένο το σωληνάκι παροχέτευσης δείγματος θρεπτικού διαλύματος από την κεφαλή ανάμειξης, κι έπειτα δινόταν η εντολή μέσω του υπολογιστή για την άντληση δείγματος και την ανάλυσή του. Αυτή η διαδικασία γινόταν μόνο όταν η κεφαλή ανάμειξης δεν έφτιαχνε θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας. Τέλος, το υπόλοιπο μέρος του δείγματος, που λαμβανόταν από τους σωλήνες άρδευσης των σάκων, χρησιμοποιούνταν για να μετρηθεί το pH και η EC από το όργανο μέτρησης του εργαστηρίου (HANNA) και για την πόντιση των ηλεκτροδίων του αισθητήρα Aquaread AP7000 ώστε να μετρηθούν pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), τα νιτρικά (NO_3^-) και αμμωνιακά (NH_4^+) ιόντα, καθώς και τα ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}).

Σχετικά με τα όργανα του εργαστηρίου, χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των νιτρικών, αμμωνιακών, φωσφορικών ιόντων καθώς και των ιόντων ασβεστίου. Τα NO_3^- προσδιορίστηκαν από φασματοφωτόμετρο (Argos) το οποίο βρισκόταν στον ίδιο χώρο με τις δεξαμενές της ενυδρείοποιεάς και του υπολογιστή που ελέγχει τις λειτουργίες του θερμοκηπίου και το κλίμα. Τα NH_4^+ όπως και τα PO_4^{3-} προσδιορίστηκαν, επίσης, με φασματοφωτόμετρο (Hach DR3900), ενώ τα ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}) προσδιορίστηκαν με τη χρήση φλογοφωτόμετρου (Jenway model PFP7).

2.3. Χαρακτηριστικά πειραματικών αισθητήρων

2.3.1 TelLab- Aquamonitrix Nitrate- Nitrite Analyser

Ένας από τους αναλυτές που ερευνήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν ο αναλυτής νιτρικών (NO_3^-)- νιτρωδών (NO_2^-) ιόντων της εταιρείας TelLab. Ο συγκεκριμένος αναλυτής χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων (NO_3^-). Ο τύπος του αισθητήρα είναι ιοντικός χρωματογράφος με οπτική ανίχνευση. Η διάρκεια της ανάλυσης δείγματος διαρκεί 15 λεπτά ενώ, η ακρίβεια της ανάλυσης, σύμφωνα με την TelLab, αγγίζει το 95%. Η ελάχιστη συγκέντρωση NO_3^- που μπορεί να μετρήσει ο αναλυτής είναι 1,5 ppm ενώ η μέγιστη είναι είτε 100, είτε 500, είτε 1000 ppm, ανάλογα με την επιλογή του χειριστή. Η εκάστοτε επιλογή, όμως, προϋποθέτει την ανάλογη βαθμονόμηση που περιγράφεται από το εγχειρίδιο χρήσης της εταιρείας. Επίσης, για τη λειτουργία του χρησιμοποιεί σαν αντιδραστήριο το υδροξείδιο του καλίου (KOH). Ο

αναλυτής είναι φορητός και μοιάζει σαν βαλίτσα βάρους 12kg, τροφοδοτείται με ενέργεια από 15 έως 25 volt και μπορεί να συνδεθεί μπαταρία ώστε να λειτουργήσει αυτόνομα για ένα περιορισμένο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, μπορεί να είναι και σταθερός με τη βοήθεια βάσεων (Εικόνα 2.)



Εικόνα 2. TelLab Aquamonitrix Nitrate Analyzer

Σχετικά με τη λειτουργία του, αυτή διεξάγεται κανονικά σε θερμοκρασίες μεταξύ των 10° και 40°C και σε σχετική υγρασία 10 έως 90%. Ακόμη, η θερμοκρασία του θρεπτικού διαλύματος θα πρέπει να κυμαίνεται από 2°C έως 50°C ώστε να λειτουργήσει ομαλά ο αναλυτής. Η επικοινωνία μεταξύ αναλυτή-προγράμματος ελέγχου γίνεται μέσω καλωδίου διασύνδεσης υπολογιστή-αναλυτή καθώς και μέσω κεραίας για απομακρυσμένη διαχείριση. Επίσης, το πρόγραμμα του αναλυτή διαθέτει επιλογή για προβολή ιστορικού μετρήσεων και επιλογή για βαθμονόμηση, όταν αυτή απαιτείται. Τέλος, διαθέτει εξωτερικά φωτεινή ένδειξη για το αν ο αναλυτής είναι σε κατάσταση αναμονής, εάν λειτουργεί ή εάν υπάρχει κάποιο σφάλμα λειτουργίας, το οποίο φαίνεται και στο πρόγραμμα του αναλυτή στον υπολογιστή.

2.3.2 TelLab- Aquamonitrix Phosphate Analyser

Ο αναλυτής φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}) οπτικά δεν διαφέρει ιδιαίτερα από τον αναλυτή των νιτρικών που αναφέρθηκε πριν. Η διαφορά τους είναι στο βάρος, το οποίο σε αυτόν τον αναλυτή ανέρχεται στα 18 kg και στο ότι το δείγμα που χρησιμοποιείται για την

ανάλυση είναι αραιωμένο με απεσταγμένο νερό όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2.2. Η αραιώση που χρησιμοποιήθηκε ήταν σε ποσοστό 5%, δηλαδή σε 100 mL αραιωμένου δείγματος τα 5 mL ήταν το θρεπτικό διάλυμα και τα υπόλοιπα 95 mL απεσταγμένο νερό. Ο συγκεκριμένος αναλυτής είναι φορητός αναλυτής χρωματογραφίας ιόντων που προσδιορίζει τη συγκέντρωση φωσφορικών αλάτων. Δύναται, με βάση τον κατασκευαστή, να χρησιμοποιηθεί και για την ανάλυση δειγμάτων από λύματα. Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιεί είναι το όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3) με pH 8.8. Όμοια με τον προηγούμενο αναλυτή, εξωτερικά η βαλίτσα (Εικόνα 3.), εντός της οποίας βρίσκεται ο αναλυτής, έχει φωτεινή ένδειξη που δείχνει την κατάσταση στην οποία βρίσκεται (αναμονή, λειτουργία, ύπαρξη σφάλματος). Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι ο αναλυτής βαθμονομήθηκε αφού επιλέχθηκε η λειτουργία “High Level” η οποία αφορά εύρος μετρήσεων από 50 έως και 500 ppm PO_4^{3-} .



Εικόνα 3. TelLab Aquamonitrix Phosphate Analyzer

2.3.3 Aquaread AP7000Mk2

Ο συγκεκριμένος ιοντοεκλεκτικός αισθητήρας απαρτίζεται από 2 μέρη. Το 1^ο είναι το panel ελέγχου το οποίο δείχνει τις ενδείξεις του αισθητήρα όταν έχει ποντιστεί σε δείγμα προς μέτρηση και από το οποίο είναι δυνατόν να γίνει η βαθμονόμηση του αισθητήρα, αφού η βαθμονόμηση απαιτείται να γίνει για κάθε επιμέρους ηλεκτρόδιο του αισθητήρα (Εικόνα 4). Το 2^ο μέρος αποτελείται από το καλώδιο σύνδεσης και τη συσκευή η οποία φέρει τα ηλεκτρόδια. Διαθέτει 4 ηλεκτρόδια καθένα από τα οποία μετράει διαφορετικό

ιόν. Το 1ο ηλεκτρόδιο μετράει το pH, τη θερμοκρασία σε °C και την αγωγιμότητα (EC), το 2ο μετράει τη συγκέντρωση των νιτρικών (NO_3^-) ιόντων, το 3ο μετράει τη συγκέντρωση αμμωνιακών (NH_4^+) ιόντων και το 4ο ηλεκτρόδιο τη συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}). Η πόντιση των ηλεκτροδίων στο δείγμα γίνεται για τόσο χρονικό διάστημα όσο χρειάζεται να σταθεροποιηθούν οι τιμές που δείχνει το panel ελέγχου (Εικόνα 5.). Αυτή η σταθεροποίηση συνοδεύεται και από ηχητική ειδοποίηση. Επίσης, η συσκευή αποτελείται και από ένα βουρτσάκι το οποίο επιλέγοντας την ένδειξη ‘Autoclean’ γυρνάει με τη βοήθεια ενός άξονα και καθαρίζει τις άκρες των ηλεκτροδίων από τυχόν κρούστες ή επικαθίσεις από τα δείγματα που μετράνε τα ηλεκτρόδια (Εικόνα 6.). Τέλος, τα ηλεκτρόδια προστατεύονται από ένα εξωτερικό μεταλλικό ‘μανίκι’ το οποίο είναι διάτρητο, ώστε κατά την πόντιση της συσκευής, τα ηλεκτρόδια να έρχονται σε επαφή με το υγρό.

Προκειμένου ο αισθητήρας να λειτουργήσει έπειτα από αποθήκευση, απαιτείται η βαθμονόμησή του. Η βαθμονόμηση θα πρέπει να γίνει σε κάθε ηλεκτρόδιο ξεχωριστά και κατά τη διαδικασία τα υπόλοιπα θα πρέπει να καλύπτονται από ειδικά καλύμματα που περιέχονται στη συσκευασία. Η διαδικασία αυτή διαφέρει κατά περίπτωση. Αρχικά, η βαθμονόμηση για το pH και την EC γίνεται απλά με την πόντιση του αισθητήρα στο πρότυπο διάλυμα που περιέχεται εντός της συσκευασίας. Στη συνέχεια θα πρέπει να γίνει βαθμονόμηση 2 σημείων, δηλαδή η βαθμονόμηση για κάθε ιόν ξεχωριστά στην ίδια θερμοκρασία με διαφορετικές συγκεντρώσεις (10 ppm και 100 ppm). Έπειτα, θα πρέπει να γίνει βαθμονόμηση 3ων σημείων όπου αυτή η διαδικασία προβλέπει τη βαθμονόμηση για κάθε ιόν ξεχωριστά με διάλυμα συγκέντρωσης 10 ppm σε διαφορετική θερμοκρασία (χαμηλότερη θερμοκρασία) με ελάχιστη διαφορά θερμοκρασίας τους 10°C. Μετά την έναρξη των μετρήσεων ο αισθητήρας απαιτεί εβδομαδιαία βαθμονόμηση 2 σημείων για τα ιόντα και βαθμονόμηση για το pH και την EC.



Εικόνα 4. Aquaread AP7000 Mk2



Εικόνα 5. Panel ελέγχου Aquaread AP7000 Mk2



Εικόνα 6. Ηλεκτρόδια μέτρησης θρεπτικών στοιχείων Aquaread AP7000 Mk2

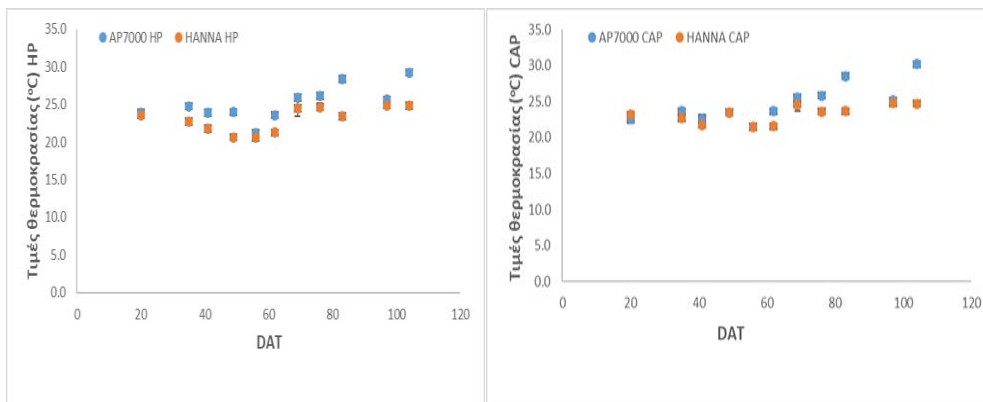
2.4. Στατιστική ανάλυση- Γραφήματα

Η στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του προγράμματος SPSS (Statistical Package for the Social Sciences, IBM, USA). Η σύγκριση των μέσων τιμών έγινε εφαρμόζοντας T-test σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% ($p < 0.05$). Η στατιστική ανάλυση έγινε για τους πειραματικούς αισθητήρες οι οποίοι συγκρίθηκαν με τα όργανα ανάλυσης θρεπτικού διαλύματος του εργαστηρίου. Η μέση τιμή των μετρήσεων προσδιορίστηκε ως προς τη μεταβλητότητα υπολογίζοντας την τυπική απόκλιση ή το τυπικό σφάλμα. Η στατιστική ανάλυση που αφορούσε τους πειραματικούς αισθητήρες βασίστηκε στη σύγκριση των τιμών των συγκεντρώσεων των νιτρικών (NO_3^-), των αμμωνιακών (NH_4^+), του ασβεστίου (Ca^{2+}), των φωσφορικών (PO_4^{3-}) και των τιμών του pH, της θερμοκρασίας και της αγωγιμότητας (EC) που κατέδειξαν οι πειραματικοί αισθητήρες ως προς τις τιμές που έδειξαν οι αναλυτές- αισθητήρες του εργαστηρίου, στην εξέλιξη του χρόνου. Οι συγκρίσεις έγιναν ξεχωριστά για τις δύο διαφορετικές μεταχειρίσεις (υδροπονία-ενυδρειοπονία). Επιπλέον, τα γραφήματα για κάθε στοιχείο, θερμοκρασία, αγωγιμότητα και pH πραγματοποιήθηκαν μέσω του προγράμματος Microsoft Excel.

3 Αποτελέσματα

3.1. Σύγκριση ενδείξεων θερμοκρασίας από τον πειραματικό αισθητήρα AP7000 με τις ενδείξεις του αισθητήρα HANNA του εργαστηρίου για τις μεταχειρίσεις HP και CAP

Το Διάγραμμα 1 παρουσιάζει τη σύγκριση των ενδείξεων του αισθητήρα Aquaread AP7000 με τις ενδείξεις του αισθητήρα του εργαστηρίου HANNA για τη θερμοκρασία του διαλύματος τροφοδοσίας στη μεταχείριση της υδροπονίας ως προς το χρόνο μετά τη μεταφύτευση των φυτών. Η θερμοκρασία του θρεπτικού διαλύματος τροφοδοσίας κυμαινόταν μεταξύ των 20,6 °C και 24,9 °C για τη μεταχείριση της υδροπονίας (HP), ενώ στη μεταχείριση της ενυδρείοπονίας (CAP), η θερμοκρασία του θρεπτικού διαλύματος τροφοδοσίας, γενικά κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου, κυμαίνεται μεταξύ 21,5 °C και 24,7 °C.



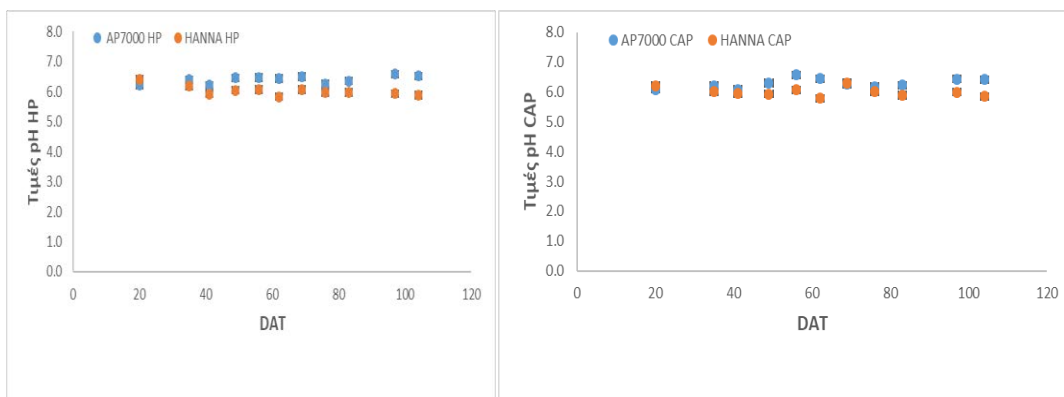
Διάγραμμα 1. Σύγκριση ενδείξεων Aquaread AP7000 Mk2 και HANNA για την τιμή της θερμοκρασίας του θρεπτικού διαλύματος σε °C στις μεταχειρίσεις HP και CAP

Κατά τη σύγκριση παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) στις 35, 41, 49, 62, 83 και 104 ημέρες μετά τη μεταφύτευση των φυτών για τη μεταχείριση της υδροπονίας. Συγκεκριμένα, οι αποκλίσεις του AP7000 που παρατηρήθηκαν κυμάνθηκαν μεταξύ του 9,25%, την 35^η ημέρα, με 21,36%, την 83^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση. Και στις δύο περιπτώσεις οι ενδείξεις του πειραματικού αισθητήρα AP7000 έδειχναν ότι η θερμοκρασία του θρεπτικού διαλύματος τροφοδοσίας στη μεταχείριση της υδροπονίας ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με τη θερμοκρασία που έδειχνε ο αισθητήρας HANNA του εργαστηρίου. Επίσης, κατά τη σύγκριση των ενδείξεων των δύο αισθητήρων για τη μεταχείριση της ενυδρείοπονίας,

παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$). Συγκεκριμένα, στατιστικά σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν την 76^η, την 83^η και την 104^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση. Για τις υπόλοιπες ημέρες οι διαφορές είναι αριθμητικές, ενώ κατά την 49^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση οι ενδείξεις των αισθητήρων συμπίπτουν. Σχετικά με τις αναφερόμενες διαφορές την 83^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση ο αισθητήρας AP7000 μέτρησε θερμοκρασία διαλύματος αυξημένη κατά 20,76% σε σχέση με τον αισθητήρα του εργαστηρίου, την 76^η ημέρα η απόκλιση ανήλθε στο 9,32% και την 104^η ημέρα η απόκλιση μεταξύ των αισθητήρων ανήλθε στο 22,26%.

3.2. Σύγκριση ενδείξεων pH από τον πειραματικό αισθητήρα AP7000 με τις ενδείξεις του αισθητήρα HANNA του εργαστηρίου για τις μεταχειρίσεις HP και CAP

Το Διάγραμμα 2 παρουσιάζει τη σύγκριση των ενδείξεων για το pH του πειραματικού αισθητήρα Aquaread AP7000 με τις ενδείξεις του αισθητήρα HANNA του εργαστηρίου με την εξέλιξη του χρόνου μετά τη μεταφύτευση για τις μεταχειρίσεις της υδροπονίας και ενυδρείοπονίας.



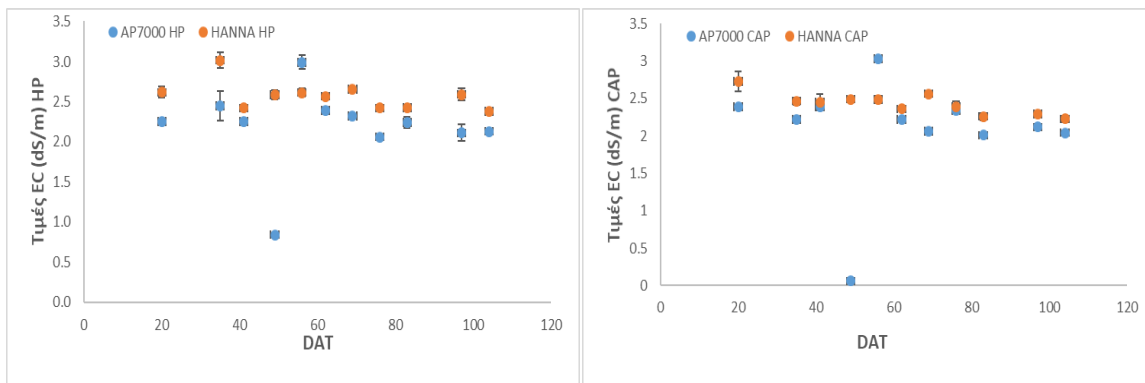
Διάγραμμα 2. Σύγκριση ενδείξεων Aquaread AP7000 Mk2 και HANNA για την τιμή του pH του θρεπτικού διαλύματος στις μεταχειρίσεις HP και CAP

Κατά τη σύγκριση παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) και στις δύο μεταχειρίσεις. Για τη μεταχείριση HP οι διαφορές αυτές παρατηρήθηκαν την 62^η ημέρα και την 97^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση, όπου οι αποκλίσεις μεταξύ των συγκρινόμενων αισθητήρων ανήλθαν στο 10,34% και στο 11,86% αντίστοιχα. Από την άλλη στη μεταχείριση της CAP οι στατιστικά σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν την 62^η ημέρα και την 104^η ημέρα, όπου οι αποκλίσεις ανήλθαν στο 12,06% και στο 8,47%.

Οι ενδείξεις με τη μικρότερη απόκλιση μεταξύ τους παρατηρήθηκαν την 20^η και την 35^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση για τη μεταχείριση της υδροπονίας και την 20^η και 41^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση για την ενυδρείοπονία. Επίσης, παρατηρήθηκε σύμπτωση των ενδείξεων στη μεταχείριση της CAP την 69^η. Αναφορικά με τις τιμές του pH με τη χρονική εξέλιξη της καλλιέργειας, οι τιμές του ήταν εντός του εύρους 5,8 έως και 6,4 στη μεταχείριση της HP, ενώ στη μεταχείριση της CAP οι τιμές του pH κυμάνθηκαν μεταξύ 5,8 και 6,6.

3.3. Σύγκριση ενδείξεων EC από τον πειραματικό αισθητήρα AP7000 με τις ενδείξεις του αισθητήρα HANNA του εργαστηρίου για τις μεταχειρίσεις HP και CAP

Στο Διάγραμμα 3 παρουσιάζεται η σύγκριση των ενδείξεων για την ηλεκτρική αγωγιμότητα σε dS/m του πειραματικού αισθητήρα Aquaread AP7000 με τις ενδείξεις του αισθητήρα HANNA του εργαστηρίου, για τη μεταχείριση της υδροπονίας και της ενυδρείοπονίας.

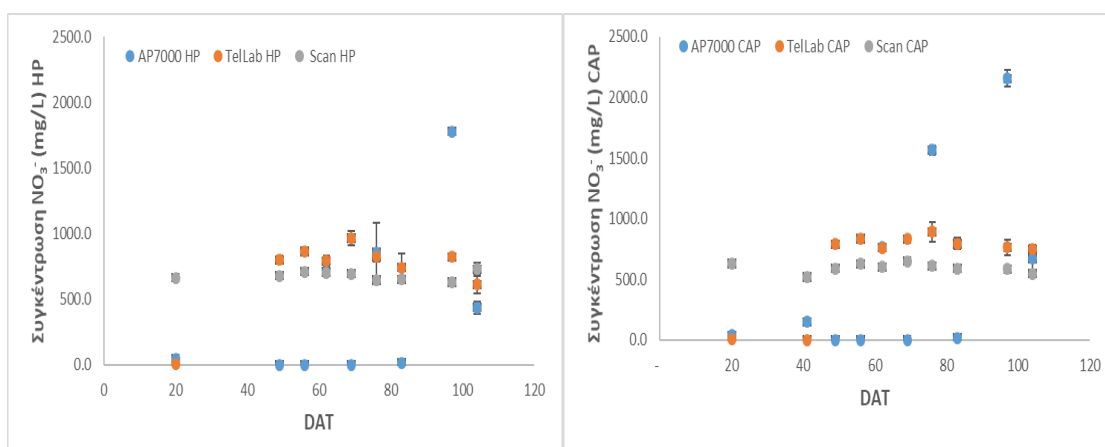


Διάγραμμα 3. Σύγκριση ενδείξεων Aquaread AP7000 Mk2 και HANNA για την τιμή του EC του θρεπτικού διαλύματος σε dS/m στις μεταχειρίσεις HP και CAP

Κατά τη σύγκριση παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) και στις δύο μεταχειρίσεις. Οι διαφορές αυτές παρατηρήθηκαν μόνο κατά την 49^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση και για τις δύο μεταχειρίσεις. Ειδικότερα, η απόκλιση μεταξύ των ενδείξεων των δύο αισθητήρων ανήλθε σε ποσοστό 69,2% στη μεταχείριση της υδροπονίας και στη μεταχείριση της ενυδρείοπονίας ανήλθε στο 76%. Κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου, οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τη μεταχείριση της υδροπονίας κυμάνθηκαν μεταξύ 2,42 και 3,01 dS/m. Ενώ, για τη μεταχείριση της ενυδρείοπονίας οι τιμές της αγωγιμότητας κυμάνθηκαν μεταξύ 2,23 και 2,73 dS/m.

3.4. Σύγκριση ενδείξεων συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων (NO_3^-) πειραματικών αισθητήρων AP7000Mk2 και TelLab Nitrate Analyzer με τις ενδείξεις του αναλυτή νιτρικών ιόντων ‘S::can’ του εργαστηρίου για τις μεταχειρίσεις HP και CAP

Στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζεται η σύγκριση των ενδείξεων του πειραματικού αισθητήρα Aquaread AP7000 και του αναλυτή TelLab Aquamonitrix Nitrate Analyzer που αφορούν τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων σε mg/L στο θρεπτικό διάλυμα, με τις ενδείξεις του αναλυτή νιτρικών ιόντων ‘S::can’ του εργαστηρίου, για τις μεταχειρίσεις της υδροπονίας (HP) και της ενυδρείοπονίας (CAP).



Διάγραμμα 4. Σύγκριση ενδείξεων Aquaread AP7000 Mk2 και TelLab Aquamonitrix Nitrate Analyzer με S::can για τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων του θρεπτικού διαλύματος σε mg/L στις μεταχειρίσεις HP και CAP

Κατά τη σύγκριση παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) και στις δυο μεταχειρίσεις. Στη μεταχείριση της HP, στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) παρατηρήθηκαν την 20^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση μεταξύ και των δύο πειραματικών αισθητήρων και του εργαστηριακού αναλυτή, την 49^η ημέρα μεταξύ του AP7000 και του ‘S::can’, την 56^η και την 69^η ημέρα μεταξύ και των δύο πειραματικών αισθητήρων με τον αισθητήρα του εργαστηρίου και την 83^η και 97^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση μεταξύ του AP7000 και του ‘S::can’. Συγκεκριμένα, την 20^η ημέρα ο AP7000 έδειξε συγκέντρωση νιτρικών μειωμένη κατά 93,03% σε σχέση με τον αναλυτή του εργαστηρίου, ενώ ο αναλυτής της TelLab έδειξε συγκέντρωση μειωμένη κατά 98,7%. Την 49^η ημέρα ο AP7000 έδειξε μηδενική συγκέντρωση νιτρικών, ενώ ο αναλυτής της TelLab διέφερε από τον αναλυτή νιτρικών του εργαστηρίου αριθμητικά. Την 56^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση η ένδειξη του AP7000 διέφερε κατά 99,6% συγκριτικά με τον αναλυτή ‘S::can’, ενώ η

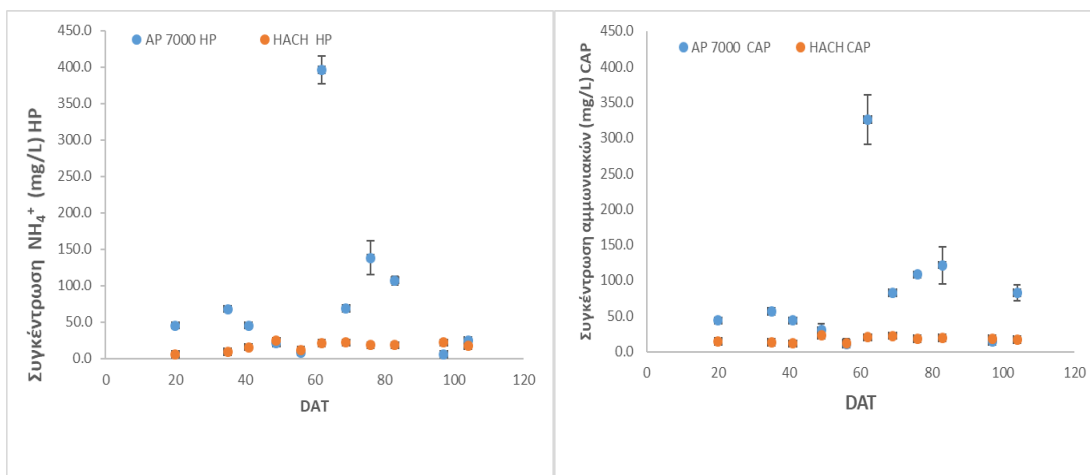
μέτρηση του αναλυτή της TelLab διέφερε κατά 21,61% από εκείνη του εργαστηριακού αναλυτή. Την 69^η ημέρα ο AP7000 έδειξε μηδενική συγκέντρωση νιτρικών, ενώ ο αναλυτής της TelLab έδειξε συγκέντρωση νιτρικών αυξημένη κατά 38,56% σε σύγκριση με εκείνη του "S::can". Κατά την 83^η ημέρα ο AP7000 εμφάνισε απόκλιση της τάξης του 97,5% συγκριτικά με τον εργαστηριακό αναλυτή, ενώ αντίθετα ο αναλυτής της TelLab έδωσε μέτρηση η οποία διέφερε αριθμητικά σε σχέση με εκείνη του εργαστηριακού αναλυτή. Τέλος, την 97^η ημέρα ο AP7000 έδωσε μέτρηση αυξημένη κατά 182% σε σχέση με τη μέτρηση που έδωσε ο εργαστηριακός αναλυτής. Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας κυμάνθηκε μεταξύ 629,4 mg/L και 728,9 mg/L. Επιπλέον, πρέπει να αναφερθεί ότι κατά τη σύγκριση αφαιρέθηκαν οι μετρήσεις που ελήφθησαν κατά την 35^η και την 41^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση, γεγονός που θα εξηγηθεί στο κεφάλαιο 4.

Στη μεταχείριση της CAP, η σύγκριση έδειξε ότι υπήρξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$). Ειδικότερα, οι ενδείξεις του πειραματικού αναλυτή Nitrate Analyzer ήταν στατιστικώς σημαντικά αυξημένες συγκριτικά με τις ενδείξεις του αναλυτή νιτρικών ιόντων του εργαστηρίου κατά την 83^η και την 97^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση. Η απόκλιση του αναλυτή της TelLab ανήλθε στο 34,24% και στο 30,8% αντίστοιχα. Στατιστικά σημαντικά μειωμένες ($p < 0.05$) ήταν οι μετρήσεις του αναλυτή της TelLab στις 20 και 41 ημέρες μετά τη μεταφύτευση όπου η απόκλιση την 20^η ημέρα ανήλθε στο 98,63% και την 41^η ημέρα έδειξε μηδενική συγκέντρωση νιτρικών. Στις υπόλοιπες μετρήσεις, όπου δεν υπήρξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές, η ακρίβεια του πειραματικού αναλυτή ήταν αυξημένη και ανήλθε έως και στο 89%. Αναφορικά με τον AP7000 στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) παρατηρήθηκαν σε όλες τις μετρήσεις εκτός από την 62^η και 104^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση, όπου οι διαφορές ήταν αριθμητικές. Στις υπόλοιπες ημέρες, οι μετρήσεις εμφανίστηκαν στατιστικώς σημαντικά αυξημένες ($p < 0.05$) κατά την 76^η και 97^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση. Οι ενδείξεις του πειραματικού αισθητήρα ήταν αυξημένες κατά 156,5% και 268,9% σε σχέση με εκείνες του εργαστηριακού αναλυτή. Αντίθετα, στατιστικά σημαντικά μειωμένες ($p < 0.05$) εμφανίστηκαν οι μετρήσεις που ελήφθησαν κατά την 20^η, την 41^η, 49^η, την 56^η, την 69^η και την 83^η. Ειδικότερα, την 49^η, την 56^η και την 69^η οι ενδείξεις του πειραματικού αισθητήρα κατέδειξαν μηδενική συγκέντρωση, έναντι 590,9, 628,5 και 651,5 mg/L

αντίστοιχα για κάθε ημέρα, του αναλυτή “S::can”. Επίσης, κατά την 20^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση η ένδειξη του πειραματικού αισθητήρα έδειχνε ότι η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο θρεπτικό διάλυμα ήταν μειωμένη κατά 93,75% σε σχέση με εκείνη του εργαστηριακού αναλυτή, την 41^η ημέρα ο αισθητήρας έδειχνε συγκέντρωση νιτρικών ιόντων μειωμένη κατά 71,04% και την 83^η έδειχνε 96,9% μειωμένη συγκέντρωση νιτρικών. Για τις υπόλοιπες ημέρες ο αισθητήρας επέδειξε απόκλιση της τάξεως του 15,8%. Η συγκέντρωση των νιτρικών στο θρεπτικό διάλυμα κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου κυμάνθηκε από 549,7 mg/L έως και 651,5 mg/L. Τέλος, από τη σύγκριση στη μεταχείριση αυτή αφαιρέθηκαν οι μετρήσεις κατά την 35^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση.

3.5. Σύγκριση ενδείξεων συγκέντρωσης αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) του πειραματικού αισθητήρα AP7000 με τις ενδείξεις του αναλυτή αμμωνιακών ιόντων HACH του εργαστηρίου για τις μεταχειρίσεις HP και CAP

Στο Διάγραμμα 5 παρουσιάζεται η σύγκριση των ενδείξεων για τη συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) σε mg/L του πειραματικού αισθητήρα Aquaread AP7000 με τις ενδείξεις του αναλυτή αμμωνιακών ιόντων HACH του εργαστηρίου, για τις μεταχειρίσεις της υδροπονίας και της ενυδρείοπονίας.



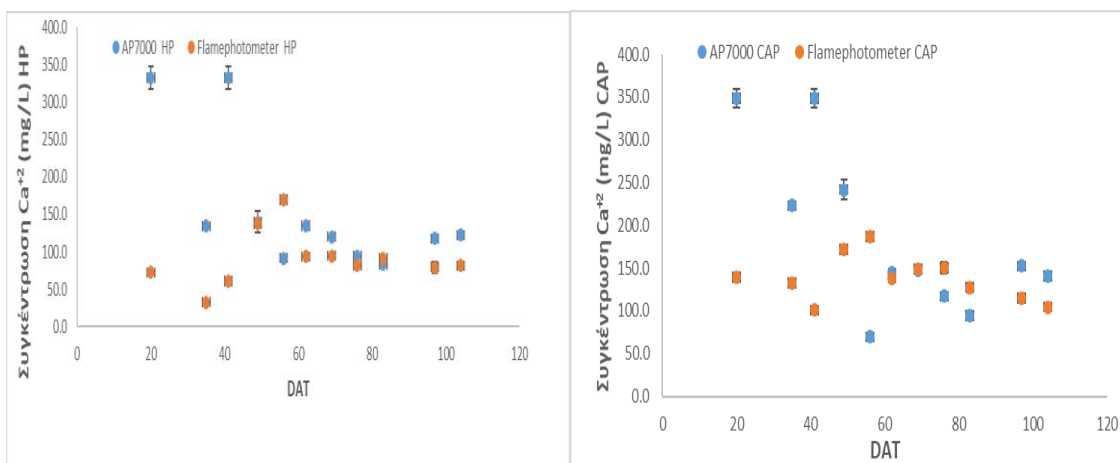
Διάγραμμα 5. Σύγκριση ενδείξεων Aquaread AP7000 Mk2 και HACH για τη συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων του θρεπτικού διαλύματος σε mg/L στις μεταχειρίσεις HP και CAP

Κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) και στις δύο μεταχειρίσεις (HP και CAP). Στη μεταχείριση της HP, στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) παρατηρήθηκαν κατά την 20^η, την 35^η, την 41^η, την 62^η, την 76^η και την 83^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση. Ο AP7000 επέδειξε αποκλίσεις μεταξύ 65,6% και 94,6% στις παραπάνω ημέρες. Σε όλες αυτές μετρήσεις ο πειραματικός αισθητήρας έδειχνε συγκεντρώσεις αμμωνιακών ιόντων μεγαλύτερες απ' ό τι ο αναλυτής αμμωνιακών ιόντων του εργαστηρίου. Για τις υπόλοιπες ημέρες ο πειραματικός αισθητήρας παρουσίασε αριθμητικές διαφορές σε σχέση με τον αναλυτή του εργαστηρίου, ενώ η ακρίβειά του κυμάνθηκε μεταξύ του 70% και 87%. Τέλος, η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων στο θρεπτικό διάλυμα της υδροπονίας κυμαινόταν, κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας, μεταξύ 5,7 mg/L και 24,5 mg/L.

Στη μεταχείριση της CAP, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$). Οι διαφορές αυτές παρατηρήθηκαν την 20^η, την 35^η, την 41^η, την 62^η, την 69^η, την 76^η, την 83^η και την 104^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση. Σε αυτές τις μετρήσεις ο AP7000 πάντοτε έδειχνε αυξημένη συγκέντρωση αμμωνιακών ιόντων συγκριτικά με τον αναλυτή αμμωνιακών ιόντων HACH. Οι αποκλίσεις που εμφάνισε ο πειραματικός αισθητήρας ήταν διάφορες και κυμάνθηκαν μεταξύ 67% και 84,2%. Στις υπόλοιπες μετρήσεις όπου παρατηρήθηκαν αριθμητικές διαφορές, η μέγιστη ακρίβεια του αισθητήρα ανήλθε σε ποσοστό 87,8%. Η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας για τη μεταχείριση της CAP κυμάνθηκε μεταξύ 11,4 mg/L και 22,8 mg/L.

3.6. Σύγκριση ενδείξεων συγκέντρωσης ιόντων ασβεστίου (Ca^{+2}) πειραματικού αισθητήρα AP7000 με τις ενδείξεις του φλογοφωτόμετρου του εργαστηρίου για τις μεταχειρίσεις HP και CAP

Το Διάγραμμα 6 απεικονίζει τη σύγκριση των ενδείξεων, για τη συγκέντρωση του ασβεστίου (Ca^{2+}), του πειραματικού αισθητήρα Aquaread AP7000 με τις ενδείξεις του φλογοφωτόμετρου του εργαστηρίου, για τη μεταχείριση της υδροπονίας (HP) και της ενυδρείοπονίας (CAP).



Διάγραμμα 6. Σύγκριση ενδείξεων Aquaread AP7000 Mk2 και Φλογοφωτόμετρου για τη συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου του θρεπτικού διαλύματος σε mg/L στις μεταχειρίσεις HP και CAP

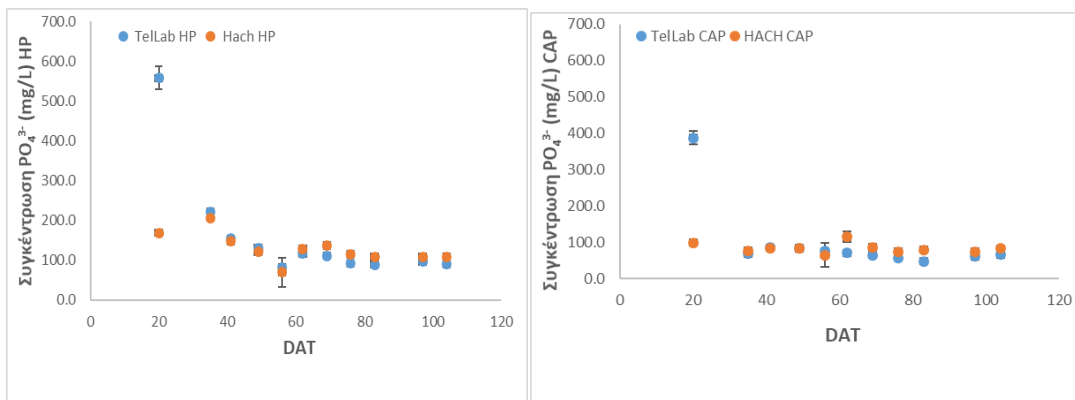
Κατά τη σύγκριση παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) και στις δύο μεταχειρίσεις. Στη μεταχείριση της υδροπονίας, οι διαφορές αυτές παρατηρήθηκαν σε στις μετρήσεις που ελήφθησαν κατά την 20^η, την 35^η, την 41^η και την 56^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση. Συγκεκριμένα, η απόκλιση του πειραματικού αισθητήρα σε αυτές τις μετρήσεις ήταν διαφορετική ανά μέτρηση. Την 20^η ημέρα η απόκλιση ήταν στο 78,2%, την 35^η στο 75,6%, την 41^η στο 81,6% και την 56^η στο 46%. Σε όλες τις μετρήσεις όπου παρατηρήθηκαν αυτές οι αποκλίσεις, εκτός εκείνης που ελήφθη την 56^η ημέρα, ο AP7000 έδειξε συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου μεγαλύτερη από τη μέτρηση του φλογοφωτόμετρου του εργαστηρίου. Στις υπόλοιπες μετρήσεις παρατηρήθηκαν αριθμητικές διαφορές, ενώ κατά την 49^η ημέρα οι μετρήσεις των συγκρινόμενων μέσων μέτρησης σχεδόν συμπίπτουν, αφού ο AP7000 εμφάνισε ακρίβεια της τάξεως του 98,3%. Τέλος, η συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας κυμάνθηκε μεταξύ 32,7 mg/L και 169,6 mg/L.

Στη μεταχείριση της CAP ομοίως παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$). Οι διαφορές αυτές παρατηρήθηκαν την 20^η, την 35^η, 41^η και την 56^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση. Την 20^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση ο AP7000 παρουσίασε απόκλιση της τάξεως του 59,9%, την 35^η η απόκλιση ήταν 40,7%, την 41^η ήταν 71% και την 56^η ημέρα ανήλθε στο 62,7%. Εκτός την 56^η ημέρας μετά τη μεταφύτευση όπου η ένδειξη του AP7000 ήταν μικρότερη από τη συγκέντρωση που έδωσε ο αναλυτής του εργαστηρίου, τις υπόλοιπες προαναφερθείσες ημέρες ο AP7000 μετρούσε συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου

μεγαλύτερη από το φλογοφωτόμετρο. Ωστόσο, στις υπόλοιπες μετρήσεις παρατηρήθηκαν αριθμητικές διαφορές και η ακρίβεια του AP7000 κυμάνθηκε μεταξύ του 70% και του 99,5%. Τέλος, η συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας, σε αυτή τη μεταχείριση, κυμάνθηκε μεταξύ 104,6 mg/L και 186,8 mg/L.

3.7. Σύγκριση ενδείξεων συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}) του πειραματικού αναλυτή TelLab Phosphate Analyzer με τις ενδείξεις του αναλυτή φωσφορικών ιόντων HACH του εργαστηρίου

Στο Διάγραμμα 7 παρουσιάζεται η σύγκριση των ενδείξεων του αναλυτή φωσφορικών ιόντων της TelLab (Phosphate Analyzer) με τις ενδείξεις του αναλυτή φωσφορικών ιόντων HACH του εργαστηρίου για τη μεταχείριση της υδροπονίας και της ενυδρείοπονίας.



Διάγραμμα 7. Σύγκριση ενδείξεων TelLab Aquamonitrix Phosphate Analyzer και HACH για τη συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων του θρεπτικού διαλύματος σε mg/L στις μεταχειρίσεις HP και CAP

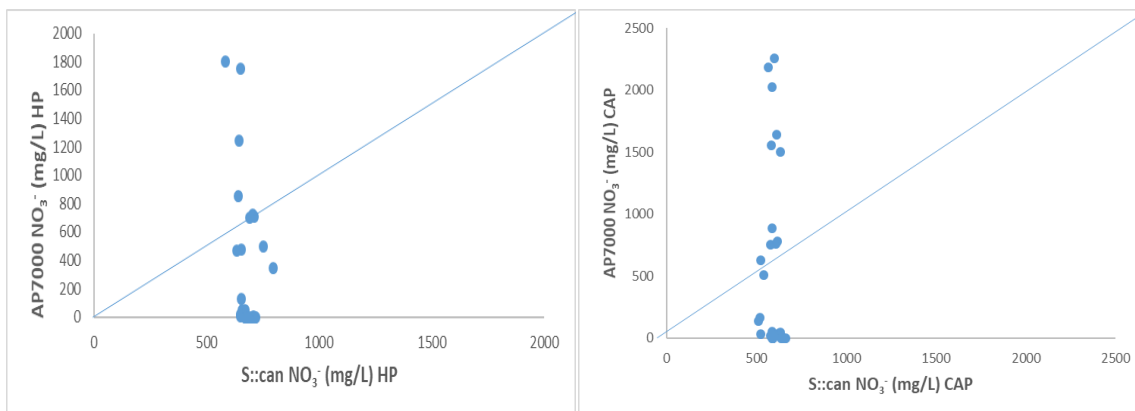
Κατά τη σύγκριση παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) και στις δύο μεταχειρίσεις. Στη μεταχείριση της HP παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) κατά την 20^η και την 62^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση. Στη μέτρηση που ελήφθη την 20^η ημέρα, παρατηρήθηκε απόκλιση κατά 69,8% σε σχέση με τον αναλυτή φωσφορικών ιόντων του εργαστηρίου HACH, ενώ την 62^η ημέρα παρατηρήθηκε 38,9% απόκλιση. Την 20^η ημέρα ο πειραματικός αναλυτής έδειξε συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων μεγαλύτερη από τον αναλυτή HACH του εργαστηρίου, ενώ αντίθετα την 62^η ημέρα έδειξε μικρότερη συγκέντρωση. Στις υπόλοιπες μετρήσεις παρατηρήθηκαν αριθμητικές διαφορές, και η ακρίβεια του πειραματικού αναλυτή ανήλθε στο 99,3%. Η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων σε αυτή τη μεταχείριση κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας κυμάνθηκε μεταξύ 69,5 mg/L και 206,4 mg/L.

Αναφορικά με τη μεταχείριση της CAP, στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) παρατηρήθηκε μόνο κατά την 20^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση. Σε αυτή τη μέτρηση η απόκλιση του πειραματικού αναλυτή ήταν 69,8% και έδειξε μεγαλύτερη συγκέντρωση από τον αναλυτή φωσφορικών ιόντων του εργαστηρίου. Στις υπόλοιπες μετρήσεις παρατηρήθηκαν αριθμητικές διαφορές και η ακρίβεια του πειραματικού αναλυτή παρατηρήθηκε ότι ήταν σε ποσοστό 95,8%. Η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων σε αυτή τη μεταχείριση κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας κυμάνθηκε μεταξύ 64,4 mg/L και 114,4 mg/L.

3.6. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων πειραματικών αισθητήρων με σύνολα μετρήσεων των εργαστηριακών αναλυτών για τις μεταχειρίσεις HP και CAP ανά ιόν.

3.6.1. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων νιτρικών ιόντων (NO_3^-) μεταξύ AP7000Mk2 και S::can

Στο Διάγραμμα 8 παρουσιάζεται η συσχέτιση του συνόλου των μετρήσεων της συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων του πειραματικού αισθητήρα AP7000Mk2 με το σύνολο των μετρήσεων του αναλυτή νιτρικών ιόντων S::can του εργαστηρίου, για τις μεταχειρίσεις HP και CAP.

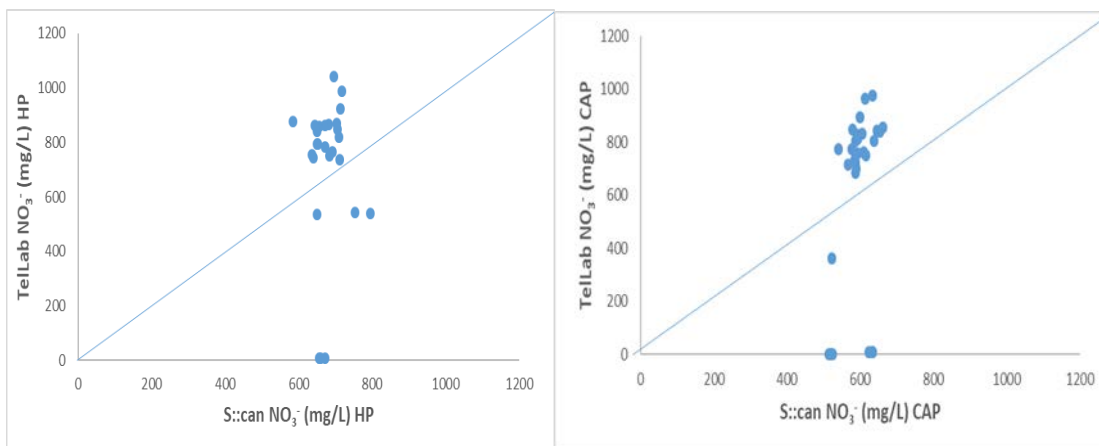


Διάγραμμα 8. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (mg/L) του AP7000Mk2 με S::can

Κατά τη σύγκριση των συνόλων μεταξύ των δύο οργάνων μέτρησης της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στο θρεπτικό διάλυμα και των δύο μεταχειρίσεων, παρατηρήθηκε ότι η συσχέτιση των συνόλων των μετρήσεων των παραπάνω οργάνων είναι ασθενής γραμμική. Αυτό ισχύει διότι η διασπορά των μετρήσεων δεν είναι κοντά στη γραμμή τάσης. Οι μετρήσεις οι οποίες αποκλίνουν ελάχιστα από τη γραμμή, καταδεικνύουν την αυξημένη ακρίβεια του AP7000 και στις δυο μεταχειρίσεις. Η μη γραμμική συσχέτιση των συνόλων των μετρήσεων των συγκρινόμενων οργάνων δείχνει τη μειωμένη ακρίβεια του πειραματικού αισθητήρα.

3.6.2. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων νιτρικών ιόντων (NO_3^-) μεταξύ TelLab Nitrate Analyzer και S::can

Στο Διάγραμμα 9 παρουσιάζεται η συσχέτιση του συνόλου των μετρήσεων της συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων του πειραματικού αναλυτή Nitrate Analyzer με το σύνολο των μετρήσεων του αναλυτή νιτρικών ιόντων S::can του εργαστηρίου, για τις μεταχειρίσεις HP και CAP.

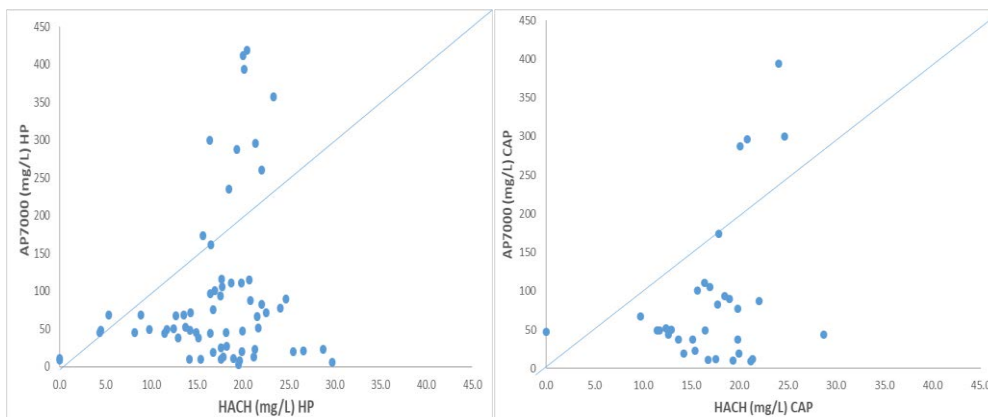


Διάγραμμα 9. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (mg/L) του TelLab Nitrate Analyzer με S::can

Κατά τη σύγκριση των συνόλων μεταξύ των δύο οργάνων μέτρησης της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στο θρεπτικό διάλυμα και των δύο μεταχειρίσεων, παρατηρήθηκε ότι η συσχέτιση των συνόλων των μετρήσεων των παραπάνω οργάνων είναι γραμμική. Ωστόσο, σε σύγκριση με τα σύνολα των μετρήσεων του AP7000, τα σύνολα των μετρήσεων του αναλυτή νιτρικών της TelLab βρίσκονται πιο κοντά στη γραμμή τάσης πράγμα που σημαίνει ότι η συσχέτιση των συνόλων του πειραματικού αναλυτή με τον αναλυτή νιτρικών ιόντων του εργαστηρίου είναι πιο ισχυρή. Αυτό δείχνει ότι η ακρίβεια του πειραματικού αναλυτή της TelLab είναι μεγαλύτερη και πλησιάζει εκείνη του αναλυτή S::can.

3.6.3. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) μεταξύ AP7000 Mk2 και HACH

Στο Διάγραμμα 10 παρουσιάζεται η συσχέτιση του συνόλου των μετρήσεων της συγκέντρωσης αμμωνιακών ιόντων του πειραματικού αισθητήρα AP7000 Mk2 με το σύνολο των μετρήσεων του αναλυτή αμμωνιακών ιόντων HACH του εργαστηρίου, για τις μεταχειρίσεις HP και CAP.

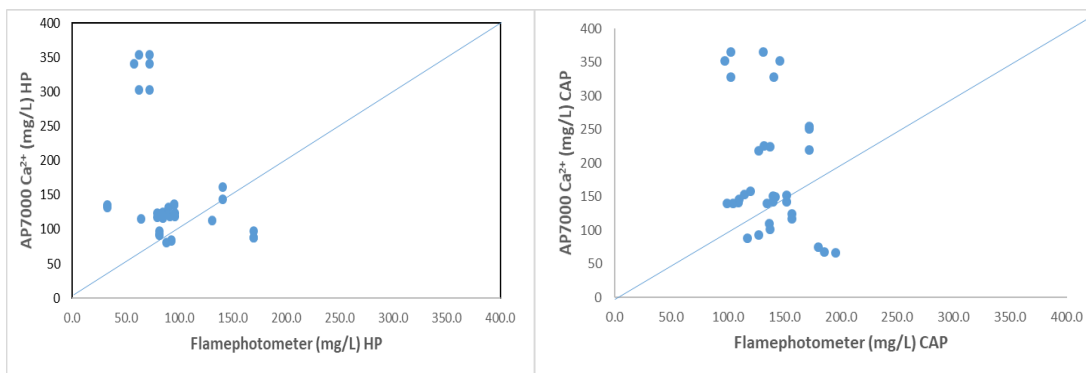


Διάγραμμα 10. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων των συγκεντρώσεων των αμμωνιακών ιόντων (mg/L) του AP7000Mk2 με Hach

Κατά τη σύγκριση των συνόλων των μετρήσεων των συγκρινόμενων οργάνων παρατηρήθηκε ότι οι περισσότερες μετρήσεις δεν βρίσκονται κοντά στη γραμμή τάσης. Ωστόσο, κάποιες μετρήσεις πλησιάζουν τη γραμμή τάσης και κάποιες από αυτές σχεδόν συμπίπτουν στη γραμμή και μία από αυτές στη μεταχείριση της HP συμπίπτει. Αυτό δείχνει ότι σε αυτές τις μετρήσεις η ακρίβεια του πειραματικού αισθητήρα ήταν αυξημένη και πολύ κοντά στις μετρήσεις που έδωσε ο αναλυτής αμμωνιακών ιόντων του εργαστηρίου.

3.6.4. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων ιόντων ασβεστίου (Ca^{+2}) μεταξύ AP7000 Mk2 και φλογοφωτόμετρου

Στο Διάγραμμα 11 παρουσιάζεται η συσχέτιση του συνόλου των μετρήσεων της συγκέντρωσης των ιόντων ασβεστίου του πειραματικού αισθητήρα AP7000 Mk2 με το σύνολο των μετρήσεων του φλογοφωτόμετρου του εργαστηρίου, για τις μεταχειρίσεις HP και CAP.

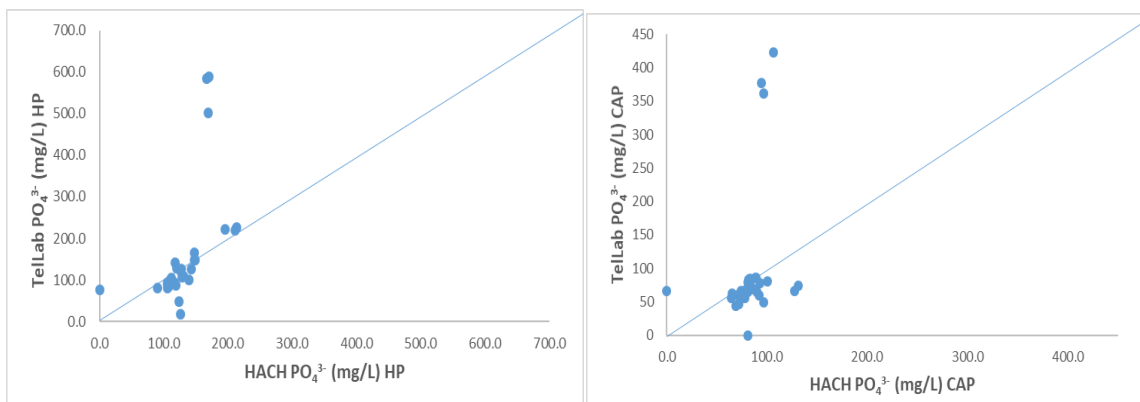


Διάγραμμα 11. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων των συγκεντρώσεων των ιόντων ασβεστίου (mg/L) του AP7000Mk2 με Φλογοφωτόμετρο

Κατά τη σύγκριση των συνόλων των μετρήσεων των δύο οργάνων παρατηρείται ότι η διασπορά των μετρήσεων είναι κοντά στη γραμμή τάσης. Όσο πιο κοντά βρίσκονται τα σημεία στα διαγράμματα τόσο μεγαλύτερη είναι η ακρίβεια του πειραματικού αισθητήρα. Στα διαγράμματα παρατηρείται ότι πιο κοντά στη γραμμή και μικρότερη διασπορά έχουν οι μετρήσεις από τη μεταχείριση της CAP. Αυτό δείχνει ότι ο AP7000 εμφανίζει μεγαλύτερη ακρίβεια σε αυτή τη μεταχείριση. Αυτό συμβαίνει, διότι πιο κοντά στη γραμμή βρίσκονται περισσότερα σημεία σε σχέση με τη μεταχείριση της HP. Έτσι, στη μεταχείριση της CAP φαίνεται ότι υπάρχει πιο ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των συγκρινόμενων οργάνων μέτρησης.

3.6.5. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}) μεταξύ TelLab Phosphate Analyzer και HACH

Στο Διάγραμμα 12 παρουσιάζεται η συσχέτιση του συνόλου των μετρήσεων της συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων του πειραματικού αισθητήρα TelLab Phosphate Analyzer με το σύνολο των μετρήσεων του αναλυτή φωσφορικών ιόντων HACH του εργαστηρίου, για τις μεταχειρίσεις HP και CAP.



Διάγραμμα 12. Συσχέτιση συνόλων μετρήσεων των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων (mg/L) του TelLab Phosphate Analyzer με Hach

Παρατηρείται ότι και για τις δύο μεταχειρίσεις η διασπορά των συνόλων των μετρήσεων είναι μικρή. Τα σημεία τόσο για τη μεταχείριση της HP, όσο και για την CAP, βρίσκονται πολύ κοντά στη γραμμή τάσης και συγκεκριμένα στη μεταχείριση της CAP τα σημεία που βρίσκονται κοντά στη γραμμή και αυτά που συμπίπτουν είναι περισσότερα συγκριτικά με τα σημεία του διαγράμματος για τη μεταχείριση της HP. Και στις δύο μεταχειρίσεις παρατηρείται η μεγάλη ακρίβεια του πειραματικού ιοντικού χρωματογράφου η οποία φαίνεται από την ισχυρή γραμμική συσχέτιση που έχουν τα σύνολα των μετρήσεων μεταξύ τους.

3.7. Μετρήσεις για απόκλιση του AP7000Mk2 κατά τη διαδικασία της βαθμονόμησης

3.7.1. Νιτρικά ιόντα

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μετρήσεις στα πρότυπα διαλύματα που έδειξε ο πειραματικός αισθητήρας AP7000Mk2 με τα οποία βαθμονομήθηκε για τις μετρήσεις των νιτρικών ιόντων πριν από τις μετρήσεις των θρεπτικών διαλυμάτων. Αρχικά, η ένδειξη που φαίνεται στον πίνακα “ool” σημαίνει “out of limit”, δηλαδή μέτρηση εκτός ορίων μέτρησης του αισθητήρα. Παρατηρείται ότι πριν από τη βαθμονόμηση οι ενδείξεις του πειραματικού αισθητήρα εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις. Συγκεκριμένα, οι περισσότερες και μεγαλύτερες αποκλίσεις εμφανίζονται πριν τη βαθμονόμηση του αισθητήρα και για τη μικρότερη συγκέντρωση του προτύπου διαλύματος η οποία ήταν στα 10 ppm, ενώ για τα 100 ppm οι μεγάλες αποκλίσεις ήταν λιγότερες όπως επίσης και οι εκτός ορίων μετρήσεις. Επίσης, στις μετρήσεις του προτύπου διαλύματος συγκέντρωσης 100 ppm, παρατηρήθηκε

ότι την 97^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση η απόκλιση του αισθητήρα πριν τη βαθμονόμηση ήταν πολύ μικρή σε σχέση με τις μετρήσεις που έδωσε στις υπόλοιπες βαθμονομήσεις. Έπειτα, μετά τις βαθμονομήσεις του αισθητήρα, παρατηρείται ότι οι μετρήσεις του προτύπου διαλύματος των 10 ppm αποκλίνουν περισσότερο απ' ό,τι οι μετρήσεις του προτύπου διαλύματος των 100 ppm. Η μικρότερη απόκλιση για αυτή τη συγκέντρωση διαλύματος παρατηρήθηκε την 69^η ημέρα και η μεγαλύτερη την 62^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση. Αντίθετα, πιο ακριβείς φαίνονται να είναι οι μετρήσεις του πειραματικού αισθητήρα στο πρότυπο διάλυμα των 100 ppm. Σε αυτή τη συγκέντρωση παρατηρήθηκαν λιγότερες και μικρότερες αποκλίσεις εκτός από την 62^η ημέρα και την 83^η όπου ο αισθητήρας έδειξε μετρήσεις εκτός ορίων και μειωμένη κατά 96,41% αντίστοιχα για κάθε ημέρα.

Πίνακας 4. Μετρήσεις- αποκλίσεις AP7000Mk2 σε πρότυπα διαλύματα 10 και 100 ppm πριν και μετά τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου μέτρησης νιτρικών ιόντων

		NO ₃ ⁻ (mg/L)			
DAT	2 point calibration	Πριν	Απόκλιση	Μετά	Απόκλιση
20	10ppm	106	90.60%	8	20.00%
	100ppm	812	712.00%	129	29.00%
35	10ppm	98	880.00%	8	20.00%
	100ppm	ool	ool	108	8.00%
41	10ppm	ool	ool	12	20.00%
	100ppm	0	100.00%	104	4.00%
49	10ppm	ool	ool	21	111.00%
	100ppm	0	100.00%	99	1.00%
56	10ppm	0	100.00%	6	40.00%
	100ppm	0	100.00%	128	28.00%
62	10ppm	ool	ool	46.76	367.60%
	100ppm	ool	ool	ool	ool
69	10ppm	36.75	267.50%	9.98	0.20%
	100ppm	14.89	85.11%	107.5	7.50%
76	10ppm	2.69	73.10%	11.65	16.50%
	100ppm	ool	ool	94.2	5.80%
83	10ppm	ool	ool	9.52	4.80%
	100ppm	23.67	76.33%	3.59	96.41%
97	10ppm	ool	ool	10.42	4.20%
	100ppm	105	5.00%	102.3	2.30%
104	10ppm	ool	ool	9.6	4.00%
	100ppm	ool	ool	96.55	3.45%

3.7.2. Αμμωνιακά ιόντα

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μετρήσεις του AP7000Mk2 στα πρότυπα διαλύματα των 10 και 100 ppm πριν και μετά τη βαθμονόμηση καθώς και οι απόκλιση κάθε μέτρησης. Πριν τη βαθμονόμηση, παρατηρείται ότι για τη συγκέντρωση των 10 ppm παρουσιάζονται μικρότερες αποκλίσεις συγκριτικά με τις μετρήσεις του διαλύματος των 100 ppm, ενώ την 35^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση στο διάλυμα συγκέντρωσης 10 ppm ο αισθητήρας δεν παρουσίασε απόκλιση σε αντίθεση με τη μέτρηση του διαλύματος των 100 ppm, ενώ η ελάχιστη απόκλιση παρατηρήθηκε την 69^η ημέρα και η μέγιστη την 49^η ημέρα. Έπειτα, μετά τη βαθμονόμηση, ο πειραματικός αισθητήρας εμφάνισε μικρότερες

αποκλίσεις στις μετρήσεις του προτύπου διαλύματος των 10 ppm. Μηδενική απόκλιση εμφάνισε κατά την 20^η και την 49^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση, ενώ τη μέγιστη απόκλιση την εμφάνισε την 69^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση η οποία ανήλθε σε ποσοστό 39,7%. Στις μετρήσεις του προτύπου διαλύματος των 100 ppm μεγαλύτερη ακρίβεια παρατηρήθηκε κατά την 35^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση αφού η απόκλιση ήταν σε ποσοστό 0,1%. Η μέγιστη απόκλιση παρατηρήθηκε την 62^η ημέρα η οποία ήταν 18,9%, ενώ η ένδειξη του αισθητήρα ήταν 118,9 mg/L. Επίσης, δεν παρατηρήθηκε η ένδειξη εκτός ορίων μέτρηση.

Πίνακας 5. Μετρήσεις- αποκλίσεις AP7000Mk2 σε πρότυπα διαλύματα 10 και 100 ppm πριν και μετά τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου μέτρησης αμμωνιακών ιόντων

0		NH ₄ ⁺ (mg/L)			
DAT	2 point calibration	Πριν	Απόκλιση	Μετά	Απόκλιση
20	10ppm	11	10.00%	10	0.00%
	100ppm	65	35.00%	102	2.00%
35	10ppm	10	0.00%	9.5	5.00%
	100ppm	75	25.00%	100.1	0.10%
41	10ppm	14	40.00%	9.6	4.00%
	100ppm	7	93.00%	99	1.00%
49	10ppm	104	940.00%	10	0.00%
	100ppm	37	63.00%	111	11.00%
56	10ppm	1	90.00%	10.4	3.77%
	100ppm	324	224.00%	100.3	0.30%
62	10ppm	25.39	153.90%	8.7	13.00%
	100ppm	13.12	86.88%	118.9	18.90%
69	10ppm	9.62	3.80%	6.03	39.70%
	100ppm	203.8	103.80%	92.4	7.60%
76	10ppm	16.8	68.00%	10.7	7.00%
	100ppm	5.15	94.85%	86.73	13.27%
83	10ppm	3	70.00%	7.78	22.20%
	100ppm	168.5	68.50%	96.16	3.84%
97	10ppm	0.59	94.10%	9.81	1.90%
	100ppm	80.6	19.40%	104.6	4.60%
104	10ppm	0.61	93.90%	9.36	6.40%
	100ppm	71.9	28.10%	92.45	7.55%

3.7.3. Ιόντα ασβεστίου

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μετρήσεις του AP7000Mk2 στα πρότυπα διαλύματα των 10 και 100 ppm πριν και μετά τη βαθμονόμηση καθώς και οι απόκλιση κάθε μέτρησης. Πριν τη βαθμονόμηση, οι μετρήσεις του πειραματικού αισθητήρα που παρουσίασαν τις μικρότερες αποκλίσεις είναι αυτές που πραγματοποιήθηκαν στο πρότυπο διάλυμα των 100 ppm. Συγκεκριμένα, η μικρότερη απόκλιση που παρατηρήθηκε ήταν σε ποσοστό 0% την 20^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση και η μεγαλύτερη απόκλιση 150,3% την 62^η ημέρα. Επίσης, κατά την 56^η ημέρα παρατηρήθηκε μέτρηση εκτός ορίων σε αυτή τη συγκέντρωση προτύπου διαλύματος. Στο διάλυμα των 10 ppm παρατηρήθηκε μικρότερη

απόκλιση την 83^η ημέρα σε ποσοστό 3,4%, και η μέγιστη παρατηρήθηκε την 49^η ημέρα σε ποσοστό 190% αυξημένη συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου. Στη συνέχεια, μετά τη βαθμονόμηση μεγαλύτερη ακρίβεια παρατηρήθηκε στις μετρήσεις του προτύπου διαλύματος των 10 ppm, όπου διαπιστώθηκε μηδενική απόκλιση κατά την 76^η και 104^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση και η μέγιστη απόκλιση παρατηρήθηκε την 62^η ημέρα σε ποσοστό 10,8% μικρότερη συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου. Στο πρότυπο διάλυμα των 100 ppm παρατηρήθηκε μηδενική απόκλιση την 20^η και την 97^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση, ενώ η μέγιστη απόκλιση ήταν 7% μειωμένη συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου κατά την 35^η ημέρα.

Πίνακας 6. Μετρήσεις- αποκλίσεις AP7000Mk2 σε πρότυπα διαλύματα 10 και 100 ppm πριν και μετά τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου μέτρησης ιόντων ασβεστίου

DAT	2 point calibration	Ca ²⁺ (mg/L)			
		Πριν	Απόκλιση	Μετά	Απόκλιση
20	10ppm	8	20.00%	9	10.00%
	100ppm	100	0.00%	100	0.00%
35	10ppm	7	30.00%	9	10.00%
	100ppm	96	4.00%	93	7.00%
41	10ppm	8	20.00%	11	10.00%
	100ppm	96	4.00%	101	1.00%
49	10ppm	29	190.00%	8	20.00%
	100ppm	37	63.00%	102	2.00%
56	10ppm	24	140.00%	10	0.00%
	100ppm	ool	ool	102	2.00%
62	10ppm	1.81	81.90%	8.92	10.80%
	100ppm	250.3	150.30%	98.73	1.27%
69	10ppm	7.88	21.20%	10.49	4.90%
	100ppm	113.3	13.30%	105.3	5.30%
76	10ppm	16.85	68.50%	10	0.00%
	100ppm	84.55	15.45%	97.03	2.97%
83	10ppm	9.66	3.40%	10.13	1.30%
	100ppm	53.89	46.11%	99.81	1.90%
97	10ppm	9.62	3.80%	10.29	2.90%
	100ppm	53.99	46.01%	100	0.00%
104	10ppm	10.59	5.90%	10	0.00%
	100ppm	54	46.00%	100.2	0.20%

3.8. Μετρήσεις διαπίστωσης χρόνου απώλειας βαθμονόμησης AP7000Mk2

3.8.1. Νιτρικά ιόντα

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο έλεγχος για την απώλεια βαθμονόμησης του πειραματικού αισθητήρα AP7000Mk2 για τα νιτρικά ιόντα, σε διάστημα 5 ημερών. Κατά την έναρξη των ελέγχων την ημέρα ‘0’ παρατηρήθηκε ότι και για τις δύο συγκεντρώσεις του προτύπου διαλύματος ο πειραματικός αισθητήρας έδωσε μετρήσεις υπερβολικά αυξημένες. Η ένδειξη ‘ool’ αναφέρεται σε ‘μέτρηση εκτός ορίων’. Ωστόσο, έπειτα από τη βαθμονόμηση η ένδειξη του αισθητήρα στο πρότυπο διάλυμα των 10 ppm διέφερε κατά 9,85%, ενώ στο διάλυμα των 100 ppm διέφερε κατά 0,4%. Και στις δύο συγκεντρώσεις ο αισθητήρας έδειξε μεγαλύτερη συγκέντρωση νιτρικών ιόντων.

Την επόμενη ημέρα (ημέρα ‘1’) ο αισθητήρας παρουσίασε απόκλιση 51,7% στο διάλυμα των 10 ppm και 21% στο διάλυμα των 100 ppm. Η ένδειξη ‘x’ σημαίνει ότι δεν πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του αισθητήρα. Στη συνέχεια, την ημέρα ‘2’ ο αισθητήρας παρουσίασε σημαντικές αποκλίσεις αφού στο διάλυμα των 10 ppm έδειξε μηδενική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων, ενώ στο διάλυμα των 100 ppm έδειξε μέτρηση εκτός ορίων. Έπειτα, μετά τη βαθμονόμηση ο αισθητήρας παρουσίασε απόκλιση 0,3% στα 10 ppm προτύπου διαλύματος και 0,1% στα 100 ppm προτύπου διαλύματος. Την ημέρα ‘3’ ο πειραματικός αισθητήρας έδειξε μικρότερες αποκλίσεις σε σχέση με την ημέρα ‘1’. Συγκεκριμένα, στα 10 ppm προτύπου διαλύματος ο αισθητήρας παρουσίασε 25,8% απόκλιση και στα 100 ppm προτύπου διαλύματος έδειξε απόκλιση 17,1%. Την ημέρα αυτή δεν πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση. Στη συνέχεια την επόμενη ημέρα (ημέρα ‘4’) ο πειραματικός αισθητήρας παρουσίασε μεγάλες αποκλίσεις. Πιο συγκεκριμένα, στο πρότυπο διάλυμα των 10 ppm ο αισθητήρας έδειξε 183% μεγαλύτερη συγκέντρωση νιτρικών ιόντων, ενώ στο διάλυμα των 100 ppm ο αισθητήρας έδειξε μέτρηση εκτός ορίων. Μετά τη βαθμονόμηση στο διάλυμα των 10 ppm ο πειραματικός αισθητήρας έδειξε απόκλιση 9,2%, ενώ στο πρότυπο διάλυμα των 100 ppm έδειξε απόκλιση 0,98%.

Πίνακας 7. Έλεγχος απώλειας βαθμονόμησης- μετρήσεις- αποκλίσεις AP7000Mk2 σε πρότυπα διαλύματα 10 και 100 ppm πριν και μετά τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου μέτρησης νιτρικών ιόντων

Ημέρα	2 point calibration	NO ₃ ⁻ (mg/L)			
		Πριν	Μετά	Απόκλιση πριν	Απόκλιση μετά
0	10ppm	1654	11.14	16440%	9.85%
	100ppm	ool	100.4	ool	0.40%
1	10ppm	15.17	x	51.70%	x
	100ppm	121	x	21%	x
2	10ppm	0	9.97	100%	0.30%
	100ppm	ool	100.1	ool	0.10%
3	10ppm	12.58	x	25.80%	x
	100ppm	117.1	x	17.10%	x
4	10ppm	28.3	10.92	183%	9.20%
	100ppm	ool	100.98	ool	0.98%

3.8.2. Αμμωνιακά ιόντα

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο έλεγχος για την απώλεια βαθμονόμησης του πειραματικού αισθητήρα AP7000Mk2 για τα αμμωνιακά ιόντα, σε διάστημα 5 ημερών. Στην έναρξη του ελέγχου την ημέρα ‘‘0’’ παρατηρήθηκε ότι ο αισθητήρας έδειξε πολύ χαμηλές μετρήσεις με αποκλίσεις 90,5 και 92% αντίστοιχα για 10 και 100 ppm προτύπου διαλύματος. Έπειτα, ο αισθητήρας βαθμονομήθηκε και παρουσίασε μικρές αποκλίσεις για κάθε συγκέντρωση. Συγκεκριμένα, σε 10 ppm συγκέντρωση προτύπου διαλύματος ο αισθητήρας παρουσίασε απόκλιση 3,7%, ενώ για 100 ppm 1,83%. Την επόμενη ημέρα (ημέρα ‘‘1’’) δεν πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του αισθητήρα και η μέτρηση που έδωσε για 10 ppm προτύπου διαλύματος είχε απόκλιση 42,1%, ενώ στα 100 ppm προτύπου διαλύματος η απόκλιση ήταν 18,2%. Στον πίνακα που παρατίθεται η ένδειξη ‘‘x’’ αναφέρεται στην μη εκτέλεση της διαδικασίας της βαθμονόμησης.

Στη συνέχεια, την ημέρα ‘‘2’’ παρατηρήθηκε ότι ο αισθητήρας παρουσίαζε υψηλές αποκλίσεις σε ποσοστά 86,9% και 94,67% για 10 και 100 ppm προτύπου διαλύματος αντίστοιχα. Μετά τη βαθμονόμηση που πραγματοποιήθηκε η αποκλίσεις του αισθητήρα ήταν πολύ χαμηλές, αφού για 10 ppm η απόκλιση δεν ήταν μεγαλύτερη του 0,5% και για 100 ppm προτύπου διαλύματος 4,35%. Την επόμενη ημέρα (ημέρα ‘‘3’’), ο αισθητήρας έδειξε αυξημένες αποκλίσεις σε σχέση με την προηγούμενη ημέρα μετά τη βαθμονόμηση. Συγκεκριμένα κατά τη μέτρηση του προτύπου διαλύματος των 10 ppm η απόκλιση ανήλθε

στο 31%, ενώ κατά τη μέτρηση του διαλύματος των 100 ppm η απόκλιση ήταν στο 9%. Και στις δύο περιπτώσεις ο αισθητήρας έδειχνε μεγαλύτερη συγκέντρωση αμμωνιακών ιόντων και δεν πραγματοποιήθηκε βαθμονόμησή του. Τέλος, την επόμενη ημέρα (ημέρα ‘4’) οι μετρήσεις που έδινε ο αισθητήρας ήταν πολύ χαμηλές, κατά 87,8% και 87,32% χαμηλότερες από τις συγκεντρώσεις των 10 και 100 ppm των προτύπων διαλυμάτων αντίστοιχα. Έτσι, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση και στη συνέχεια ο αισθητήρας επέδειξε αποκλίσεις της τάξεως των 1,2% και 1,68% αντίστοιχα για 10 και 100 ppm προτύπου διαλύματος.

Πίνακας 8. Έλεγχος απώλειας βαθμονόμησης- μετρήσεις- αποκλίσεις AP7000Mk2 σε πρότυπα διαλύματα 10 και 100 ppm πριν και μετά τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου μέτρησης αμμωνιακών ιόντων

Ημέρα	2 point calibration	NH ₄ ⁺ (mg/L)			
		Πριν	Μετά	Απόκλιση	Απόκλιση μετά
0	10ppm	0.95	10.37	90.50%	3.70%
	100ppm	8	98.17	92%	1.83%
1	10ppm	14.21	x	42.10%	x
	100ppm	118.2	x	18.20%	x
2	10ppm	1.31	10.05	86.90%	0.50%
	100ppm	5.33	95.65	94.67%	4.35%
3	10ppm	13.1	x	31%	x
	100ppm	109	x	9%	x
4	10ppm	1.22	10.12	87.80%	1.20%
	100ppm	12.68	101.68	87.32%	1.68%

3.8.3. Ιόντα ασβεστίου

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο έλεγχος για την απώλεια βαθμονόμησης του πειραματικού αισθητήρα AP7000Mk2 για τα ιόντα ασβεστίου, σε διάστημα 5 ημερών. Την ημέρα ‘0’ κατά την οποία ξεκίνησε ο έλεγχος παρατηρήθηκε ότι η απόκλιση του αισθητήρα από τις συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων (10 και 100 ppm) δεν ήταν ιδιαίτερα μεγάλη, σε σύγκριση με την απόκλιση που έδειξε ο αισθητήρας για τα νιτρικά και τα αμμωνιακά ιόντα, ωστόσο έχριζε βαθμονόμησης. Η απόκλιση που παρατηρήθηκε στη μέτρηση του προτύπου διαλύματος των 10 ppm ήταν 22,9%, ενώ στη μέτρηση του προτύπου διαλύματος συγκέντρωσης 100 ppm παρατηρήθηκε απόκλιση 21,94%. Και στις δύο συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν ο αισθητήρας έδειξε μικρότερη συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου. Μετά τη βαθμονόμηση, ο αισθητήρας έδειξε μικρή απόκλιση και

συγκεκριμένα για τα 10 ppm προτύπου διαλύματος η απόκλιση ήταν 0,4% και για τα 100 ppm προτύπου διαλύματος έδειξε 1,8% απόκλιση. Την επόμενη ημέρα (ημέρα “1”) ο αισθητήρας για τα 10 ppm διαλύματος έδειξε απόκλιση 5%, ενώ για τα 100 ppm έδειξε απόκλιση 0,41%. Σε αυτή την ημέρα δεν απαιτήθηκε βαθμονόμηση, γι’ αυτό και στον πίνακα υπάρχει η ένδειξη “x”.

Την ημέρα “2” οι αποκλίσεις για κάθε συγκέντρωση διαφοροποιήθηκαν. Συγκεκριμένα, στη μέτρηση του προτύπου διαλύματος των 10 ppm ο αισθητήρας απέκλινε από την κανονική τιμή κατά 17,6% και η τιμή που έδειξε ο αισθητήρας ήταν μεγαλύτερη των 10 ppm. Ταυτόχρονα, στη μέτρηση του προτύπου διαλύματος των 100 ppm ο αισθητήρας παρουσίασε απόκλιση 1%, όπου και πάλι έδειξε μεγαλύτερη συγκέντρωση από την πραγματική του διαλύματος. Όμοια με την προηγούμενη ημέρα δεν πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση. Στη συνέχεια κατά την ημέρα “3” στη μέτρηση του προτύπου διαλύματος των 10 ppm ο αισθητήρας κατέγραψε 12,01 ppm, οπότε η απόκλιση ήταν 20,1%. Στα 100 ppm προτύπου διαλύματος που μέτρησε ο αισθητήρας έδειξε 103,4 ppm, δηλαδή είχε απόκλιση 3,4%. Ομοίως με την προηγούμενη ημέρα δεν έγινε βαθμονόμηση του αισθητήρα.

Τέλος, την ημέρα “4” κατά τη μέτρηση του προτύπου διαλύματος των 10 ppm ο αισθητήρας παρουσίασε απόκλιση 78,9%, ενώ στη μέτρηση του διαλύματος των 100 ppm ο αισθητήρας παρουσίασε απόκλιση της τάξεως του 14,47%. Έπειτα, μετά τη βαθμονόμηση του αισθητήρα εκείνος επέδειξε πολύ μεγάλη ακρίβεια αφού κατά τη μέτρηση του προτύπου διαλύματος των 10 ppm παρουσίασε μηδενική απόκλιση και στη μέτρηση του διαλύματος των 100 ppm παρουσίασε 0,15% απόκλιση.

Πίνακας 9. Έλεγχος απώλειας βαθμονόμησης- μετρήσεις- αποκλίσεις AP7000Mk2 σε πρότυπα διαλύματα 10 και 100 ppm πριν και μετά τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου μέτρησης ιόντων ασβεστίου

Ημέρα	2 point calibration	Ca ²⁺ (mg/L)			
		Πριν	Μετά	Απόκλιση πριν	Απόκλιση μετά
0	10ppm	7.71	10.04	22.90%	0.40%
	100ppm	78.06	101.8	21.94%	1.80%
1	10ppm	10.5	x	5%	x
	100ppm	100.41	x	0.41%	x
2	10ppm	11.76	x	17.60%	x
	100ppm	101	x	1%	x
3	10ppm	12.01	x	20.10%	x
	100ppm	103.4	x	3.40%	x
4	10ppm	17.89	10	78.90%	0%
	100ppm	114.47	100.15	14.47%	0.15%

4 Συζήτηση

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διατριβή έγινε σύγκριση των ενδείξεων μεταξύ του ιοντοεκλεκτικού αισθητήρα Aquaread AP7000 Mk2 και των ιοντικών χρωματογράφων TelLab Aquamonitrix Nitrate Analyzer και Phosphate Analyzer με τις ενδείξεις των εργαστηριακών μεθόδων (χρήση φασματοφωτόμετρων) προσδιορισμού των θρεπτικών στοιχείων σε θρεπτικά διαλύματα υδροπονίας. Οι πειραματικές μέθοδοι (ιοντοεκλεκτικά ηλεκτρόδια και ιοντικοί χρωματογράφοι), γενικά, παρουσίασαν διαφορές ως προς την ακρίβεια των μετρήσεων συγκριτικά με τους αναλυτές του εργαστηρίου. Ειδικότερα, σχετικά με τη θερμοκρασία του θρεπτικού διαλύματος τροφοδοσίας, παρατηρήθηκαν κάποιες αυξομειώσεις οι οποίες ήταν σχετικές με τις συνθήκες που επικρατούσαν εντός του θερμοκηπίου, αφού τα δείγματα ήταν εκτεθειμένα στις κλιματικές συνθήκες του θερμοκηπίου κατά τη διάρκεια των μετρήσεών τους. Έτσι, δεδομένου και των πολλών και διαφορετικών μετρήσεων παράλληλα που απαιτούσε το πείραμα, η αλλαγή της θερμοκρασίας μέχρι να ληφθεί και από τους δύο αισθητήρες μέτρηση για το ίδιο δείγμα, ήταν αναμενόμενη. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές που παρουσιάστηκαν οφείλονταν στην απότομη αλλαγή της θερμοκρασίας λόγω απότομων μεταβολών συννεφιάς και ηλιοφάνειας κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Ωστόσο, σύμφωνα με τον Cometti et al. (2013) οι εναλλαγές στη θερμοκρασία των διαλυμάτων είναι φυσιολογικές και μάλιστα είναι δυνατόν να προκαλέσουν σε άλλες περιπτώσεις ευεργετικές επιδράσεις όπως ο

μεγαλύτερος ρυθμός πρόσληψης άνθρακα, και σε άλλες περιπτώσεις, όπως εκείνη της καλλιέργειας του μαρουλιού, δύναται να προκαλέσει την καταστροφή των ριζών εάν η αύξηση της θερμοκρασίας είναι μεγάλη και παρατεταμένη.

Στη συνέχεια, σχετικά με το pH του θρεπτικού διαλύματος δεν εμφανίστηκαν πολλές διαφορές μεταξύ των μετρήσεων που ελήφθησαν από τον Aquaread AP7000 και τον αισθητήρα του εργαστηρίου HANNA. Δεδομένου ότι και στην μεταχείριση της HP και της CAP παρατηρήθηκαν διαφορές στην 62^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για εκείνη την ημέρα η βαθμονόμηση του αισθητήρα με το πρότυπο διάλυμα δεν έγινε σωστά. Αναφορικά με την ηλεκτρική αγωγιμότητα παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ του πειραματικού αισθητήρα και του αισθητήρα του εργαστηρίου και στις δύο μεταχειρίσεις την 49^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση. Η ύπαρξη αυτής της διαφοράς και στις δύο μεταχειρίσεις την ίδια ημέρα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η βαθμονόμηση του αισθητήρα δεν έγινε σωστά. Ωστόσο, οι διαφορές αυτές μπορεί να οφείλονται σε στοιχεία που περιέχουν τα λιπάσματα λόγω των προσμίξεων τους ώστε να λάβουν τη χαρακτηριστική τους μορφή και σύνθεση. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον Mikhelson (2013), κάποια στοιχεία είναι δυνατόν να προκαλέσουν παρεμβολές στο ηλεκτρικό σήμα που εκπέμπει το ηλεκτρόδιο με αποτέλεσμα την αύξηση ή τη μείωση του δυναμικού του ρεύματος, είτε σε μεγάλο βαθμό, είτε σε μικρό βαθμό ανάλογα με το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένο το ηλεκτρόδιο. Σε γενικές γραμμές, όμως, σύμφωνα με τον προαναφερθέντα στην περίπτωση όπου είχαμε και στις δύο μεταχειρίσεις αποκλίσεις τότε αυτό αποτελεί απόρροια κακής βαθμονόμησης του αισθητήρα, η οποία γίνεται με πρότυπα διαλύματα καθορισμένης σύστασης.

Η αξιολόγηση της συμπεριφοράς του πειραματικού αισθητήρα Aquaread AP7000 και του αναλυτή νιτρικών ιόντων (NO_3^-) TelLab Aquamonitrix Nitrate Analyzer συγκριτικά με τον αναλυτή νιτρικών ιόντων (NO_3^-) του εργαστηρίου S::can έδειξε ότι υπήρξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Ξεκινώντας από τον πειραματικό αισθητήρα AP7000 παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές τόσο στη μεταχείριση της υδροπονίας όσο και στη μεταχείριση της ενυδρείοπονίας σε σχέση με τον αναλυτή του εργαστηρίου. Παρατηρήθηκε ότι είτε μετράει πολύ λιγότερο απ' ό,τι ο εργαστηριακός αναλυτής, είτε περισσότερο με την απόκλιση να αγγίζει το 93,03% για τη μεταχείριση της υδροπονίας και

97,5% για τη μεταχείριση της ενυδρειοπονίας. Ωστόσο, και στις δύο μεταχειρίσεις υπήρξαν μετρήσεις όπου δεν διέφεραν στατιστικά σημαντικά και η απόκλιση του αισθητήρα ήταν κάτω του 10%. Αυτό καταδεικνύει ότι είτε η βαθμονόμηση του αισθητήρα έγινε λανθασμένα, είτε ο αισθητήρας έχασε τη βαθμονόμηση σε σύντομο χρονικό διάστημα, είτε κατά τη διάρκεια των μετρήσεων υπήρχε κάποιο στοιχείο εντός των δειγμάτων το οποίο προκαλούσε παρεμβολές στο σήμα του ηλεκτροδίου με αποτέλεσμα να εκπέμπει είτε ασθενές, είτε πολύ ισχυρό σήμα προς τον αισθητήρα. Το παραπάνω, επιβεβαιώνεται και από τον Mikhelson (2013), καθώς και από τους Buhlmann et al. (1998). Επιπρόσθετα, οι Buhlmann et al. (1998) υποστηρίζουν ότι για τις παρεμβολές υπάρχει η πιθανότητα να ευθύνεται και το περίβλημα του ηλεκτροδίου πάνω στο οποίο δημιουργούνται σύμπλοκα με τα ιόντα που προκαλούν παρεμβολές με αποτέλεσμα οι μετρήσεις που λαμβάνονται να είναι ανακριβείς. Τέλος, οι Meyerhoff & Fraticelli (1982) αναφέρουν ότι λάθος στη βαθμονόμηση είναι δυνατόν να γίνει εξαιτίας της απειρίας του χειριστή καθώς και λόγω του προτύπου διαλύματος με βάση το οποίο γίνεται η βαθμονόμηση του αισθητήρα. Πρέπει να αναφερθεί ότι την 35^η και την 41^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση στη μεταχείριση της υδροπονίας και την 35^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση στη μεταχείριση της ενυδρειοπονίας ο αισθητήρας παρουσίασε σφάλμα και δεν ήταν δυνατό να ληφθούν έγκυρες μετρήσεις, γι' αυτό και τα αποτελέσματα εκείνων των ημερών αφαιρέθηκαν από τη στατιστική ανάλυση.

Σχετικά με τον αναλυτή νιτρικών ιόντων (NO_3^-) TelLab Aquamonitrix Nitrate Analyzer, η σύγκρισή του με τον αναλυτή του εργαστηρίου S::can έδειξε ότι υπήρξαν κάποιες στατιστικά σημαντικές διαφορές, ωστόσο ο συγκεκριμένος ιοντικός χρωματογράφος εμφάνισε ιδιαίτερη ακρίβεια στις μετρήσεις του θρεπτικού διαλύματος τροφοδοσίας. Πιο συγκεκριμένα, για τη μεταχείριση της υδροπονίας (HP) ο πειραματικός αναλυτής εμφάνισε ακρίβεια σε ποσοστό 89%, ενώ η μικρότερη ακρίβεια μέτρησης επετεύχθη με ποσοστό 98.7% η οποία ένδειξε διέφερε στατιστικά σημαντικά από εκείνη του αναλυτή του εργαστηρίου και αυτό λόγω δυσλειτουργίας του αναλυτή. Συνολικά 3 μετρήσεις διέφεραν στατιστικά σημαντικά από τις ενδείξεις του S::can. Αντιθέτως, στη μεταχείριση της ενυδρειοπονίας η σύγκριση έδειξε ότι τέσσερις μετρήσεις διέφεραν στατιστικά σημαντικά από τις μετρήσεις που έδωσε ο αναλυτής του εργαστηρίου. Την 20^η ημέρα και την 41^η η διαφορές αυτές προήλθαν λόγω δυσλειτουργίας του αισθητήρα. Η

μέγιστη ακρίβεια που εμφάνισε ο αναλυτής ήταν σε ποσοστό 89% και η μικρότερη ήταν σε ποσοστό 69,2%. Από τη σύγκριση αφαιρέθηκαν οι μετρήσεις που ελήφθησαν κατά την 35^η και την 41^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση στη μεταχείριση της HP και εκείνες που ελήφθησαν κατά την 35^η ημέρα στη μεταχείριση της CAP, εξαιτίας τεχνικού προβλήματος του αναλυτή ο οποίος δεν μπορούσε να πραγματοποιήσει ανάλυση. Οι παραπάνω στατιστικά σημαντικές διαφορές είναι πιθανό να προκλήθηκαν από πειραματικό σφάλμα, καθώς για την ανάλυση του δείγματος στον αναλυτή νιτρικών ιόντων του εργαστηρίου απαιτούνταν αραίωση, γεγονός που συνδέεται με τις διαφορές του πειραματικού αναλυτή και του αναλυτή του εργαστηρίου, αφού ο αναλυτής της TelLab χρησιμοποιούσε δείγμα χωρίς αραίωση, ενώ ο αναλυτής νιτρικών ιόντων S::can απαιτούσε το δείγμα να αραιωθεί. Όμως, οι Butinyac et al. (2023) αναφέρουν και καταδεικνύουν σε διάγραμμα ότι η διαφορά της θερμοκρασίας και συγκεκριμένα η αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος επηρεάζει τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων από τον πειραματικό αναλυτή. Συγκεκριμένα, αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αυξημένη ανίχνευση νιτρικών. Πρέπει να αναφερθεί ότι ο αναλυτής του εργαστηρίου S::can βρισκόταν μονίμως υπό σκιά σε κλειστό χώρο με ελεγχόμενη θερμοκρασία μεταξύ 22 °C έως και 24 °C, ενώ αντίθετα το δοχείο απ' όπου ο πειραματικός αναλυτής αντλούσε το δείγμα προς ανάλυση βρισκόταν εκτεθειμένο στις κλιματικές συνθήκες του θερμοκηπίου και άρα στην ηλιακή ακτινοβολία η οποία είναι υπεύθυνη για την αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος.

Σχετικά με την επίδραση της αυξημένης θερμοκρασίας του δείγματος στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων, οι Douek et al. (2006) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία του δείγματος επηρεάζει την ακρίβεια της ιοντικής χρωματογραφίας. Συγκεκριμένα, στην προσπάθεια προσδιορισμού της συγκέντρωσης θεικών και θειούχων ιόντων (SO_4^{2-} και SO_3^-) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα αποθηκευμένα δείγματα εντός αυξημένης θερμοκρασίας σε σχέση με τους μάρτυρες έδειξαν να επηρεάζουν τις μετρήσεις του ιοντικού χρωματογράφου ο οποίος έδειξε αυξημένες συγκεντρώσεις αυτών των ιόντων. Επιπλέον, ένας άλλος λόγος για την απόκλιση του ιοντικού χρωματογράφου, σύμφωνα με τους Rowland et al. (1995) είναι και η υπέρβαση του χρωματογράφου του ανώτατου ορίου μέτρησης από τη βαθμονόμηση. Αυτό μπορεί να γίνει όταν ο χρωματογράφος αναλύσει δείγμα με υπερβολικά υψηλή συγκέντρωση νιτρικών ιόντων σε σύγκριση με την ανώτατη συγκέντρωση που έλαβε ως

σημείο αναφοράς από τη βαθμονόμηση. Κατά την έναρξη του πειράματος στην παρούσα μελέτη διαπιστώθηκε μία τέτοια αντίδραση του πειραματικού αναλυτή νιτρικών ιόντων με αποτέλεσμα ο αναλυτής να βαθμονομηθεί εκ νέου.

Ο πειραματικός αισθητήρας AP7000 αξιολογήθηκε και για την αποτελεσματικότητά του και στην ανίχνευση των αμμωνιακών ιόντων συγκριτικά με τον αναλυτή αμμωνιακών ιόντων HACH του εργαστηρίου. Κατά τη σύγκριση, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές και στις δύο μεταχειρίσεις (HP,CAP). Και στις δύο μεταχειρίσεις κατά την 62η, την 76η και την 83η ημέρα μετά τη μεταφύτευση ο αισθητήρας παρουσίασε σφάλμα γι' αυτό και παρατηρήθηκαν αυτές οι διαφορές σε αυτές τις ημέρες. Για την υδροπονία η μέγιστη απόκλιση από τις ενδείξεις του αναλυτή του εργαστηρίου ανήλθε στο 87,5% και η μικρότερη απόκλιση ήταν 13%. Για την ενυδρείοπονία η μέγιστη απόκλιση του πειραματικού αισθητήρα ήταν 79,6% και η ελάχιστη 21,7%. Οι λόγοι που παρατηρήθηκαν αυτά τα αποτελέσματα είναι οι ίδιοι με αυτούς που αναφέρθηκαν πιο πάνω στις συγκρίσεις του AP7000 με τον αναλυτή του εργαστηρίου για τη συγκέντρωση των νιτρικών. Επίσης, οι Saha et al. (2022), για την περίπτωση όπου παρά τη βαθμονόμηση ο αισθητήρας δεν αποδίδει ακριβείς μετρήσεις, εξέτασαν το ενδεχόμενο κατά το οποίο το ηλεκτρικό σήμα επηρεάζεται από τη θερμοκρασία του διαλύματος. Με βάση την αναφερόμενη μελέτη είναι δυνατόν να παρατηρηθούν αποκλίσεις στο ηλεκτρικό σήμα μέχρι και 2mV για κάθε °C διαφορά από τη θερμοκρασία του δείγματος στην οποία το ηλεκτρόδιο αποδίδει σωστές μετρήσεις με βάση τον κατασκευαστή. Η διαφορά των 2 mV αποτελεί σοβαρή διαφορά η οποία είναι 20 φορές μεγαλύτερη από την ευρέως αποδεκτή απόκλιση των 0,086 mV/°C. Έτσι, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία του θρεπτικού διαλύματος επηρεάζει την απόδοση έγκυρων μετρήσεων από τον ιοντοεκλεκτικό αισθητήρα Aquaread AP7000 Mk2.

Επίσης, η αξιολόγηση του αισθητήρα Aquaread AP7000 έγινε και για την ακρίβειά του στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}) σε σχέση με τον αναλυτή του εργαστηρίου (φλογοφωτόμετρο).. Η σύγκριση του πειραματικού αισθητήρα με τον αναλυτή του εργαστηρίου έδειξε ότι τόσο για την υδροπονία όσο και για την ενυδρείοπονία δύο από τις μετρήσεις ανά μεταχείριση δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά και μάλιστα οι ενδείξεις του AP7000 με το φλογοφωτόμετρο είναι πάρα πολύ κοντά (στην CAP την 69^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση οι ενδείξεις σχεδόν συμπίπτουν).

Πέραν αυτών οι υπόλοιπες ενδείξεις των αισθητήρων διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικά. Η μέγιστη απόκλιση του AP7000 από το φλογοφωτόμετρο στην υδροπονία (HP) ήταν 81,6%. Στην ενυδρειοπονία (CAP) η μέγιστη απόκλιση μεταξύ των συγκρινόμενων ήταν 62,7%. Οι λόγοι για τους οποίους παρουσιάστηκαν τόσο μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ του AP7000 και του φλογοφωτόμετρου αναφέρθηκαν πριν αξιολόγηση του AP7000 για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων. Επίσης, κατά την 20^η ημέρα και την 41^η ο αισθητήρας παρουσίασε δυσλειτουργία με αποτέλεσμα να μη δίνει σωστές μετρήσεις. Επιπλέον, οι Criscuolo et al. (2021) αναφέρουν ότι με την πάροδο του χρόνου η επικάλυψη των ηλεκτροδίων φθείρεται. Η φθορά αυτή είναι σχετική με τη δημιουργία συμπλόκων με στοιχεία που περιέχονται στο θρεπτικό διάλυμα, τα οποία τροποποιούν τη σύσταση της επικάλυψης των ηλεκτροδίων κι έτσι δημιουργούνται παρεμβολές στο σήμα που αποδίδει το ηλεκτρόδιο. Η μεταβολή αυτή σε όλων των τύπων τις επικαλύψεις που αναφέρθηκαν είναι αναπόφευκτη. Η μόνη διαφορά μεταξύ των επικαλύψεων σε αυτό το ζήτημα είναι ο χρόνος κατά τον οποίο γίνονται οι μεταβολές αυτές.

Η βαθμονόμηση των ιοντοεκλεκτικών αισθητήρων, σύμφωνα με τα παραπάνω, αποτελεί κρίσιμη διαδικασία για την αξιοπιστία του αισθητήρα. Η βαθμονόμηση, θα πρέπει να γίνεται συχνά. Η συχνότητα της βαθμονόμησης, σύμφωνα με τους Saha et al. (2022) εξαρτάται από πολλές παραμέτρους. Ωστόσο, σύμφωνα με τους Ohmura et al. (2019) η συχνότητα αλλάζει ανάλογα με τη χρήση στην οποία υπόκειται ο αισθητήρας κι έτσι υπάρχει περίπτωση για μικρό χρονικό διάστημα η βαθμονόμηση να αμεληθεί λόγω άγνοιας του χειριστή. Έτσι, είναι δυνατόν να παρατηρηθούν ανακριβείς μετρήσεις με μεγάλο βαθμό απόκλισης από τις εργαστηριακές μεθόδους προσδιορισμού των θρεπτικών στοιχείων σε θρεπτικό διάλυμα. Λύση σε αυτό το πρόβλημα αποτελεί σύμφωνα με τους Ohmura et al (2019) η πρόγνωση της απαίτησης του αισθητήρα για βαθμονόμηση. Η πρόγνωση αυτή στηρίζεται στη λειτουργία ενός στοχαστικού μοντέλου πρόβλεψης περιοδικής συντήρησης του αισθητήρα. Στην εργασία αυτή τα αποτελέσματά της έδειξαν ότι με βάση το παραπάνω μοντέλο προβλέπεται και το διάστημα κατά το οποίο είναι αξιόπιστες οι μετρήσεις που λαμβάνει ο αισθητήρας.

Στην περίπτωση της παρούσας μελέτης θα μπορούσε να προβλεφθεί η απώλεια της βαθμονόμησης του AP7000Mk2 έπειτα από τον έλεγχο που πραγματοποιήθηκε για αυτό

το σκοπό. Συγκεκριμένα, στο διάστημα των 5 ημερών που πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος, παρατηρήθηκε ότι για τη συγκέντρωση των νιτρικών και των αμμωνιακών ιόντων απαιτείται συχνή βαθμονόμηση και μάλιστα σε καθημερινή βάση πριν από τη λήψη μετρήσεων. Αυτό όμως δε συνέβη και με τα ιόντα ασβεστίου, διότι ο αισθητήρας έδειξε ιδιαίτερη σταθερότητα μετρήσεων και παρατηρήθηκε ότι απαιτείτο βαθμονόμηση σε διάστημα 2 ημερών για τη συγκέντρωση 10 ppm προτύπου διαλύματος και 3 ημερών για τη συγκέντρωση των 100 ppm. Αυτό δείχνει ότι ο αισθητήρας εμφανίζει μεγαλύτερη σταθερότητα μετρήσεων σε διαλύματα που περιέχουν συγκεντρώσεις ιόντων μεταξύ 100 και 500 ppm.

Τέλος, στην παρούσα μελέτη αξιολογήθηκε και η ακρίβεια του πειραματικού αναλυτή φωσφορικών ιόντων TelLab Phosphate Analyzer σε σχέση με τον αναλυτή φωσφορικών ιόντων HACH του εργαστηρίου. Αρχικά πρέπει να αναφερθεί ότι την 20^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση έγινε λάθος στην αραιώση του δείγματος (αναλύθηκε 10 φορές πυκνότερο δείγμα) κι έτσι ο αναλυτής έδωσε κατά πολύ αυξημένες μετρήσεις. Κατά τη στατιστική ανάλυση προέκυψαν στατιστικά σημαντικές διαφορές τόσο στη μεταχείριση της υδροπονίας, όσο και στην ενυδρείοπονίας (HP,CAP). Σχετικά με την 20^η ημέρα μετά τη μεταφύτευση όπου αναλύθηκε 10 φορές πυκνότερο δείγμα, η απόκλιση που εμφάνισε ο πειραματικός αναλυτής και στις δύο μεταχειρίσεις ήταν 69,8%. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές και στις δύο μεταχειρίσεις προήλθαν από λάθη στην αραιώση του δείγματος. Αντίθετα, στις υπόλοιπες μετρήσεις ο πειραματικός αναλυτής εμφάνισε ακρίβεια της τάξεως του 99,3% στη μεταχείριση της HP και στη μεταχείριση της CAP 95,8%. Παρόμοια αποτελέσματα βρήκαν στη μελέτη τους και οι Lace et al. (2022) οι οποίοι απέδειξαν πως η απόκλιση του συγκεκριμένου αναλυτή κυμαινόταν από 13,3% η μέγιστη έως και 6,4% η ελάχιστη.

5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα μελέτη αξιολογήθηκε η ακρίβεια του ιοντοεκλεκτικού αισθητήρα ηλεκτροδίων Aquaread AP7000 Mk2 και η ακρίβεια των φορητών ιοντικών χρωματογράφων TelLab Aquamonitrix Nitrate-Phosphate Analyzers σε σύγκριση με την ακρίβεια που προσδίδουν οι εργαστηριακές μέθοδοι με τη χρήση φασματοφωτομέτρων. Έπειτα από τη μελέτη των ενδείξεων όλων των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν εξήχθησαν σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με τη λειτουργία, την αποτελεσματικότητά

τους αλλά και με παραμέτρους που σχετίζονται με τη μείωση της ακρίβειας των μετρήσεων που λαμβάνουν. Σαφές πλεονέκτημα έχουν οι φορητοί ιοντικοί χρωματογράφοι TelLab Aquamonitrix Nitrate Analyzer και TelLab Aquamonitrix Phosphate Analyzer. Αυτοί οι αναλυτές αποτελούν σημαντικά εργαλεία για τον προσδιορισμό των θρεπτικών στοιχείων στο θρεπτικό διάλυμα των υδροπονικών καλλιεργειών σε πραγματικό χρόνο, διότι εμφανίζουν μεγάλη ακρίβεια στις μετρήσεις που λαμβάνουν.

Επίσης, είναι σύγχρονοι πράγμα που προϋποθέτει την ύπαρξη ηλεκτρονικού υπολογιστή με τον οποίο συνδέονται και δέχονται εντολές, γεγονός όμως που επιτρέπει απομακρυσμένη διαχείριση, καταγραφή, αποθήκευση και ανάλυση αποτελεσμάτων εντός βάσης δεδομένων και τήρηση ιστορικού μετρήσεων ώστε να γίνονται συγκρίσεις μετρήσεων σε βάθος χρόνου και επίσης, δεν απαιτούν συχνή βαθμονόμηση. Ακόμη, παράγοντες που παρουσιάστηκαν, κατά τη διάρκεια της μελέτης, ως λόγοι μείωσης της ακρίβειάς τους είναι εύκολα αντιμετωπίσιμοι. Τα παραπάνω συμπεράσματα δείχνουν την ευκολία χρήσης και την αξιοπιστία αυτών των αναλυτών.

Αντιθέτως, ο ιοντοεκλεκτικός αισθητήρας Aquaread AP7000 Mk2, παρά την απλή και εύκολη χρήση του, παρουσιάζει μειονεκτήματα. Αυτά είναι σχετικά με τα χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων και τη σχέση τους με τα περιεχόμενα ιόντα στο θρεπτικό διάλυμα, όπου σε κάποιες περιπτώσεις η ακρίβεια είναι μειωμένη. Ωστόσο, αυτό μπορεί εύκολα να αντιμετωπιστεί με συχνή βαθμονόμηση η οποία για τα νιτρικά και τα αμμωνιακά ιόντα θα πρέπει να εκτελείται πριν από τη λήψη μετρήσεων σε θρεπτικό διάλυμα σε καθημερινή βάση, ενώ για τα ιόντα ασβεστίου, δεδομένης της μεγαλύτερης σταθερότητας της ακρίβειας του αισθητήρα, απαιτείται βαθμονόμησης σε διάστημα 2 ημερών από την τελευταία βαθμονόμηση. Με αυτό τον τρόπο αντιμετωπίζεται εύκολα η απώλεια της ακρίβειας του αισθητήρα και έτσι είναι σε θέση να δώσει ακριβείς μετρήσεις.

6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Al Meselmani, M. A. (2022). Nutrient Solution for Hydroponics. *Recent Research and Advances in Soilless Culture*. Turan, M., Argin, S., Yildirim E. and Güneş, A. 2023. Turkey

Arnold, M. A. and Meyerhoff, M. E. (1984). Ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry*. 56, 5, 20–48. [Online]. Available at < <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac00269a003> > [Accessed 23 November 2023]

Bamsey, M., Graham, T., Thompson, C., Berinstain, A., Scott, A., Dixon, M. (2012). Ion-Specific Nutrient Management in Closed Systems: The Necessity for Ion-Selective Sensors in Terrestrial and Space-Based Agriculture and Water Management Systems. *Sensors*. 12(10), 13349-13392. [Online]. Available at < <https://www.mdpi.com/1424-8220/12/10/13349> > > [Accessed 22 November 2023]

Blanchard, C., Wells, D. E., Pickens, J. M., Blersch, D. M., (2020) Effect of pH on Cucumber Growth and Nutrient Availability in a Decoupled Aquaponic System with Minimal Solids Removal. *Horticulturae*. 6(1), 10. [Online]. Available at < <https://www.mdpi.com/2311-7524/6/1/10> > [Accessed 12 November 2023]

Bluett, S., O'Callaghan, P., Paull, B., Murray, E. (2023). Robust off-grid analyser for autonomous remote in-situ monitoring of nitrate and nitrite in water. *Talanta Open*. 7. 100173. [Online]. Available at < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S266683192200090X> > [Accessed 27 December 2023]

Buhlmann, P., Pretsch, E., Bkker, E. (1998). Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors. *American Chemical Society*. 98, 1593–1687. [Online]. Available at < https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/84399179/cr970113_-libre.pdf?1650295225=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DCarrier_Based_Ion_Selective_Electrodes_a.pdf&Expires=1707942386&Signature=cY0iUm~9bf8wLvuxykm9y8o8sXWslmQ2ICeOGWRi1BwcLkPuGgCdJhkhy8vY3Zs62juUTeLe4pCu0UKc8mGXMV~kXxWA16mSwmjZZgQAEpyjqL5M8ES9ybS6KtiJB2EayRvx1Px8UZX3HMTpVfghst2CuxVQ16JKnmdDD2xT6Aa5Ryb~0ImDIqeYZz5XAX462HDiyxkl~DFF7IGPy-607ThQP1ukMdk4yZys700YLu3mf8xleQzATAiSis1ABxpXqxZr1BL6mvzhTvg1TrsbTmxIx0gNMkNzhQH-Jy1J10zZvVEDjbndE12JHdynDXkGfz7vPqb6F0dDnuwKKG8IjA__&Key-Pair-Id=APKAJLOHF5GGSLRBV4ZA > [Accessed 15 November 2023]

Butinyac, M. G., Montano, V. A., Downes, J., Ruane, N. M., Ryder, E., Fintan, E., Staessen, T., Paull, B., Murray, E. (2023). Continuous nitrite and nitrate monitoring of recirculating aquaculture systems using a deployable ion chromatography-based analyser. *Aquaculture International*. [Online]. Available at < <https://link.springer.com/article/10.1007/s10499-023-01200-w> > [Accessed 27 December 2023]

Cometti, N. N., Bremenkamp, D. M.; Galon; K., Hell; L. R., Zanotelli, M. F. (2013). Cooling and concentration of nutrient solution in hydroponic lettuce crop. *Horticultura Brasileira*. 31 (2). [Online]. Available at < <https://www.scielo.br/j/hb/a/WtWBmnNpBHpfzM5xYvypbTp/?lang=en> > [Accessed 24 January 2024]

Criscuolo, F., Hanitra, M. I. N., Taurino, I., Carrara, S., Micheli, G. (2021). All-Solid-State Ion-Selective Electrodes: A Tutorial for Correct Practice. *IEEE Xplore*. 21, 20, 22143 – 22154. [Online]. Available at < <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9493164> > [Accessed 28 November 2023]

Domingues, D. S., Takahasi, H. W., Camara, C. A. P., Nixdorf, S. L. (2012). Automated system developed to control pH and concentration of nutrient solution evaluated in hydroponic lettuce production. *Computers and Electronics in Agriculture*. 84, 53-61. . [Online]. Available at < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168169912000361> > [Accessed 4 November 2023]

Douek, M., Sullivan, J., Ing, J. (2006). Effect of Sample-Related Sources of Error on the Analysis of Pulp and Paper Mill Process Liquids by Ion Chromatography: Part I—Determination of Sulphur Species. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 439-462 [Online]. Available at < <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02773819308020527> > [Accessed 14 November 2023]

Elkin, K. R., (2014). Portable, fully autonomous, ion chromatography system for on-site analyses. *Journal of Chromatography A*. 1352, 38-45. [Online]. Available at < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967314008127?casa_token=AIW

[vy-AqaKoAAAAA:UNkwo91EnTFtg6I0POw1XAQi67ZPtUbJkTHo2cv-oSXUGXSQeNKCjSA32yKdBAjd110uGLT_a8](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304423812002981?casa_token=ftRZqQCY85UAAAAA:E5aUwD5uSNKa1pBrPMnJqWMNuTZO7wfYJ4tKrHwSnzMSkoZmw0Mkh7sswI-IZWGVVgybZjJEQgUJ) > [Accessed 18 January 2024]

Fan, R., Yang, X., Xie, H., Reb, M. A. (2012). Determination of nutrients in hydroponic solutions using mid-infrared spectroscopy. *Scientia Horticulturae*. 144, 48-54. [Online]. Available at <
https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304423812002981?casa_token=ftRZqQCY85UAAAAA:E5aUwD5uSNKa1pBrPMnJqWMNuTZO7wfYJ4tKrHwSnzMSkoZmw0Mkh7sswI-IZWGVVgybZjJEQgUJ > [Accessed 13 November 2023]

FAO, 2021: Available at <http://faostat3.fao.org/home/index.htm>

Fay, C., Anastasova, S., Slater, C., Buda, S. T., Shepherd, R., Corcoran, B., O'Connor, N. E., Wallace, G. G., Radu, A., Diamond, D. (2011). Wireless Ion-Selective Electrode Autonomous Sensing System. *IEEE Xplore*. 11(10), 2374 – 2382. [Online]. Available at <
<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5723682/authors#authors> > [Accessed 13 November 2023]

Fernandes R. S., Dey, N. (2022). Ion-specific bathochromic shifts: Simultaneous detection of multiple heavy metal pollutants via charge transfer interactions. *Journal of Molecular Liquids*. 367. [Online]. Available at <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732222019080> > [Accessed 14 November 2023]

Gieling, T. H., Van Straten, G., Janssen, H. J. J., Wouters, H. (2005). ISE and Chemfet sensors in greenhouse cultivation. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 105(1), 74-80. [Online]. Available at <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400504001133> > [Accessed 14 November 2023]

Goddek, S., Delaide, B., Mankasingh, U., Ragnarsdottir, K. V., Jijakli, H., Thorarinsdottir, R. (2015). Challenges of Sustainable and Commercial Aquaponics. *Sustainability*. 7(4), 4199-4224 [Online]. Available at <
<https://www.mdpi.com/2071-1050/7/4/4199>> [Accessed 14 November 2023]

Hald, P. M. (1946). *THE FLAME PHOTOMETER FOR THE MEASUREMENT OF SODIUM AND POTASSIUM IN BIOLOGICAL MATERIALS*. Department of Internal Medicine, Yale University School of Medicine, New Haven

Hee-Jo, H., Hak- Jin, K., Dae- Hyun, J., Yeong- Yeol, C. (2020). Real-time Nutrient Monitoring of Hydroponic Solutions Using an Ion-selective Electrode-based Embedded System. *Journal of Bio-Environment Control*. 29(2), 141-152. [Online]. Available at < <https://koreascience.kr/article/JAKO202013965596241.page> > [Accessed 14 November 2023]

Katsoulas, N., Savvas D., Kitta E., Bartzanas T., Kittas C. (2015). Extension and evaluation of a model for automatic drainage solution management in tomato crops grown in semi-closed hydroponic systems. *Science Direct*. 113, 61-71 [Online]. Available at <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0168169915000290> > [Accessed 14 November 2023]

Kerthana, P., Ashlay, G., Bharath, M., Varghese, A., Ghosh, M. (2023). Dual Ion Specific Electrochemical Sensor Using Aminothiazole-Engineered Carbon Quantum Dots. Department of Chemistry, Ashoka University, Haryana-131029, India

Kim, H. J., Kim, W. K., Roh, M. Y., Kang, C. I., Park, J. M., Sudduth, K. A. (2013). Automated sensing of hydroponic macronutrients using a computer-controlled system with an array of ion-selective electrodes. *Computers and Electronics in Agriculture*. 93, 46-54. [Online]. Available at < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0168169913000264> > [Accessed 30 November 2023]

Lace, A., Byrne, A., Bluett, S., Malaquin, L., Raimbault, V., Courson, R., Hayat, Z., Moore, B., Murray, E. (2022). Ion chromatograph with three-dimensional printed absorbance detector for indirect ultraviolet absorbance detection of phosphate in effluent and natural waters. *Journal of Separation Science*. 45(5), 1042-1050. [Online]. Available at < <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jssc.202100897> > [Accessed 15 January 2024]

Liang, L. Z., Qi, H. J., Xu, P., Zhao, X. Q., Dong, X. Y., Shen, R.F. (2015). High phosphorus at seedling stage decreases the post-transplanting fertiliser requirement of cucumber (*Cucumis sativus* L.). *Scientia Horticulturae*. 190, 98-103. [Online]. Available at < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304423815002277> > [Accessed 18 November 2023]

Licamele, J. D. (2009) Biomass Production And Nutrient Dynamics In An Aquaponics System. Department Of Agriculture And Biosystems Engineering. University of Arizona. Arizona

Love, D. C., Fry J. P., Genello L., Hill E. S., Frederick J. A., Li X., Semmens K. (2014). An International Survey of Aquaponics Practitioners. *PLoS ONE*, 9(7). [Online]. Available at <<https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0102662>> [Accessed 15 November 2023]

Maboko, M. M., Du Plooy, C. P., Chiloane, S. (2017). Yield and Mineral Content of Hydroponically Grown Mini-Cucumber (*Cucumis sativus* L.) as Affected by Reduced Nutrient Concentration and Foliar Fertilizer Application. *HortScience*. 52, 12, 1728–1733. [Online]. Available at <<https://journals.ashs.org/hortsci/view/journals/hortsci/52/12/article-p1728.xml>> [Accessed 26 November 2023]

Macmanus, O. B. (2014). HTS assays for developing the molecular pharmacology of ion channels. *Current Opinion in Pharmacology*. 15, 91-96. . [Online]. Available at <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1471489214000058>>.[Accessed 26 November 2023]

Maia, Y., Ghiasvanda, A., Guptaa, V., Edward, S., Cahoonb, S., Debruillea, K., Mikhaila, I., Murray, E. and Paull, B. (2024). *Application of a Portable Ion Chromatograph for Real-Time Field Analysis of Nitrite and Nitrate in Soils and Soil Pore Waters*. Australian Centre for Research on Separation Science, School of Natural Sciences (Chemistry), University of Tasmania, Hobart, Australia

Mavrogianopoulos, G. N. (2015). Irrigation dose according to substrate characteristics, in hydroponic systems. *Open Agriculture*. 1, 1-6. [Online]. Available at <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/opag-2016-0001/html>> [Accessed 12 November 2023]

McDonald, B. (2015). *Hydroponics: Creating Food for Today and for Tomorrow*. Honors College, Indiana State University

Meyerhoff, M. E. and Fraticelli, Y. M. (1982). Ion-Selective Electrodes. Department of Chemistry, The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109

Michalska, A. (2012). All-Solid-State Ion Selective and All-Solid-State Reference Electrodes. *Electroanalysis*. 24(6), 1253-1265. . [Online]. Available at < <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/elan.201200059> > [Accessed 29 November 2023]

Mikhelson, K. N. (2013). *Ion-Selective Electrodes*. Springer Heidelberg New York Dordrecht London, St. Petersburg State University, St. Petersburg

Monisha K. , Kalai, Selvi H., Sivanandhini P., Sona Nachammai A., Anuradha C. T., Rama Devi S., Kavitha Sri A., Neya N. R., Vaitheeswari M., Hikku G. S. (2023). Hydroponics agriculture as a modern agriculture technique. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 116, 25-35. [Online]. Available at < <https://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-8d8c6cd2-fdd0-445d-8c46-0a08d858cda0> > [Accessed 14 November 2023]

Murray, E., Roche, P., Briet, M., Moore, B., Morrin, A., Diamond, D., Paull, B. (2020). Fully automated, low-cost ion chromatography system for in-situ analysis of nitrite and nitrate in natural waters. *Talanta*. 216. [Online]. Available at < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914020302460> > [Accessed 16 November 2023]

Novell, M., Parrilla, M., Crespo, G. A., Rius, X., Andrade, F. (2012). Paper-Based Ion-Selective Potentiometric Sensors. . 84, 11, 4695–4702. [Online]. Available at < <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ac202979j> > [Accessed 15 January 2024]

Ohmura, K., Thurlimann, C. M., Kipf, M., Carbajal, J. P., Villez, K. (2019). Characterizing long-term wear and tear of ion-selective pH sensors. *Water Science & Technology*. 80 (3): 541–550. [Online]. Available at < <https://iwaponline.com/wst/article/80/3/541/69666/Characterizing-long-term-wear-and-tear-of-ion> > [Accessed 15 January 2024]

Richa, A., Fizir, M., Touil, S. (2021). Advanced monitoring of hydroponic solutions using ion-selective electrodes and the internet of things: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 19, 3445–3463. [Online]. Available at < <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-021-01233-8> > [Accessed 21 December 2023]

Rius-Ruiz, F. X., Andrade, F. J., Riu, J. (2014). Computer-operated analytical platform for the determination of nutrients in hydroponic systems. *Food Chemistry*. 147, 92-97. [Online]. Available at <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814613013794> > [Accessed 2 January 2024]

Roosta, R. H. and Schjoerring, J. K. (2008). Effects of Nitrate and Potassium on Ammonium Toxicity in Cucumber Plants. *Journal of Plant Nutrition*. 31,7, 1270-1283.

[Online]. Available at <

https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01904160802135050?casa_token=UyG3xUjx0gsAAAAA%3AUUzpEhPt8zK-Wr8yw0dJ_11bGzvRw9HRu6vMwPNoetJuyyFYbpJMGgrlTNHdnBKeUj9F9DY8qEvaiIw > [Accessed 14 December 2023]

Rowland, A. P., Woods, C., Kennedy, V.H. (1995). Control of errors in anion chromatography applied to environmental research. *Journal of Chromatography A*. 706, 229-239. [Online]. Available at <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021967394011514> > [Accessed 14 January 2024]

Saha, A., Yermembetova, A., Mi, Y., Gopalakrishnan, S., Sedaghat, S., Waimin, J., Wang, P., Glassmaker, N., Mousoulis, C., Raghunathan, N., Bagchi, S., Rahimi, R., Shakouri, A., Wei, A., Alam, M. A. (2022) Temperature Self-Calibration of Always-On, Field-Deployed Ion-Selective Electrodes Based on Differential Voltage Measurement. *American Chemical Society*. 7, 9, 2661–2670. . [Online]. Available at <

<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acssensors.2c01163> > [Accessed 14 January 2024]

Schmautz, Z., Graber, A., Jaenicke, S., Goesmann, A., Junge, R., Smits, T. H. M. (2017) Microbial diversity in different compartments of an aquaponics system. *Archives of Microbiology*. 199, 613–620. [Online]. Available at <

<https://link.springer.com/article/10.1007/s00203-016-1334-1> > [Accessed 8 January 2024]

Silva, F. M., Queiros, C., Pinho, T., Boaventura, J., Santos, F., Barroso, T. G., Pereira, M. R., Cunha, M., Martins, R. C. (2023). Reagent-less spectroscopy towards NPK sensing for hydroponics nutrient solutions. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 395.

[Online]. Available at <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400523011577> > [Accessed 2

December 2023]

Singh, M. C., Kachwaya, D. S., Kalsi, K. (2018). Soilless Cucumber Cultivation under Protective Structures in Relation to Irrigation Coupled Fertigation Management, Economic Viability and Potential Benefits-A Review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. 7, 2319-7706. . [Online]. Available at <

https://www.researchgate.net/profile/Mahesh-Singh-8/publication/323964064_Soilless_Cucumber_Cultivation_under_Protective_Structures_in_Relation_to_Irrigation_Coupled_Fertigation_Management_Economic_Viability_and_Potential_Benefits-A_Review/links/61f2be618d338833e39bb195/Soilless-Cucumber-Cultivation-under-Protective-Structures-in-Relation-to-Irrigation-Coupled-Fertigation-Management-Economic-Viability-and-Potential-Benefits-A-Review.pdf > [Accessed 2

January 2024]

Schlager, K. J. (1991). Two new advanced forms of spectrometry for space and commercial applications. *Blotrones Technologies*. 92, 22481. . [Online]. Available at <

<https://ntrs.nasa.gov/citations/19920013238> > [Accessed 1 January 2024]

Tuan, V. N., Khattak, A. M., Zhu, H., Gao., W., Wang, M. (2020). Combination of Multivariate Standard Addition Technique and Deep Kernel Learning Model for Determining Multi-Ion in Hydroponic Nutrient Solution. *Sensors*. 20(18), 5314. [Online]. Available at < <https://www.mdpi.com/1424-8220/20/18/5314> > [Accessed 1 January 2024]

Vardar, G., Altıkatoglu, M., Ortaç, D., Cemek, M., Işıldak, I. (2014). Measuring calcium, potassium, and nitrate in plant nutrient solutions using ion-selective electrodes in hydroponic greenhouse of some vegetables. *Biotechnology and Applied Biochemistry*. 62(5), 663-668. [Online]. Available at <

<https://iubmb.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bab.1317> > [Accessed 12

December 2023]

Woo-Jae, C., Hak-Jin, K., Dae-Hyun, J., Hee-Jo, H., Young-Yeol, C. (2019). Hybrid Signal-Processing Method Based on Neural Network for Prediction of NO₃, K, Ca, and Mg Ions in Hydroponic Solutions Using an Array of Ion-Selective Electrodes. *Sensors*.

19(24), 5508. [Online]. Available at < <https://www.mdpi.com/1424-8220/19/24/5508> > [Accessed 1 January 2024]

Wu, Y. M., Liu, S. Y., Shi, B. Y., Peng, J. Y., Kao, Z. W., Chen, Y. Y., Hsieh, T. Y., Chung, H. Y., Lin, C. Y., Fang, W., Chen, L. C. (2023) IoT-interfaced solid-contact ion-selective electrodes for cyber-monitoring of element- specific nutrient information in hydroponics. *Computers and Electronics in Agriculture*. 214, 108266. .[Online].

Available at < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0168169923006543> > [Accessed 2 January 2024]

Yan, Q., Duan, Z., Mao, J., Li, X., Dong, F. (2012). Effects of root-zone temperature and N, P, and K supplies on nutrient uptake of cucumber (*Cucumis sativus* L.) seedlings in hydroponics. *Soil Science and Plant Nutrition*. 58, 6, 707-717. [Online]. Available at < <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00380768.2012.733925> > [Accessed 2 December 2023]

Κίττα, Ε. (2009). *Επίδραση της σκίασης και της αλατότητας στις ανταλλαγές ενέργειας και μάζας υδροπονικής καλλιέργειας αγγουριού*. Ιδρυματικό Αποθετήριο - Βιβλιοθήκη & Κέντρο Πληροφόρησης - Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας. Βόλος

Μαυρογιαννόπουλος, Γ. Ν. (2005). *Θερμοκήπια*. Εκδόσεις Σταμούλης. Αθήνα

Ολύμπιος, Χ. Μ. (2001). *Η Τεχνική της Καλλιέργειας των Κηπευτικών στα Θερμοκήπια*. Εκδόσεις Σταμούλης. Αθήνα

Σάββας, Δ. (2011). *ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ ΕΚΤΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ Υδροπονία, Υποστρώματα*. Εκδόσεις ΑΓΡΟΤΥΠΟΣ. Αθήνα

Τζάμος, Ε. Κ. (2007). *ΦΥΤΟΠΑΘΟΛΟΓΙΑ*. Εκδόσεις Σταμούλης. Αθήνα