

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ : ΝΙΚΟΛΗ ΘΩΜΑΗ

«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΦΟΜΟΙΩΣΙΜΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΑ ΕΛΑΦΗ
ΑΙΜΥΡΟΥ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ»



Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Δημήρκου Α., Αναπληρώτρια Καθηγήτρια
Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

ΒΟΛΟΣ 2006



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.: 5747/1
Ημερ. Εισ.: 27-08-2007
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ - ΦΠΑΠ
2006
ΝΙΚ

69 + 3245634

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ : ΝΙΚΟΛΗ ΘΩΜΑΗ

**«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΦΟΜΟΙΩΣΙΜΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΑ ΕΛΑΦΗ
ΑΙΜΥΡΟΥ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ»**

Εξεταστική επιτροπή:

Δημήρκου Α., Επιβλέπουσα Καθηγήτρια, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια
Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Σακελλαρίου Μ., Μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής, Καθηγήτρια
Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Γκόλια Ε., Μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής, διδάσκουσα ΠΛ407/80

ΒΟΛΟΣ 2006

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον εκλιπόντα καθηγητή Μήτσιο Ιωάννη για το ερέθισμα της απασχόλησής μου με την Εδαφολογία. Επίσης, για την επιλογή του θέματος της πτυχιακής μου διατριβής, καθώς και για την καθοδήγηση κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής αυτής.

Ευχαριστώ θερμά την κυρία Δημήρκου Ανθή, για τις πολύτιμες υποδείξεις και διορθώσεις ως επιβλέπουσας καθηγήτριας, που συντέλεσαν στην επιτυχή ολοκλήρωση της πτυχιακής μου διατριβής. Επίσης, την κυρία Σακελλαρίου Μαρία και την κυρία Γκόλια Ευαγγελία για τις διευκρινίσεις και διορθώσεις της πτυχιακής μου διατριβής, ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Θα ήταν παράληψη να μην εκφράσω τις ευχαριστίες μου στη διδάκτορα Γκόλια Ευαγγελία για τις συμβουλές και τις διευκρινήσεις σε απορίες εργαστηριακού περιεχομένου, καθώς και στην κυρία Τσακμάκη Φωτεινή για τη βοήθειά της για την εκπόνηση του πειράματος στο άριστα εξοπλισμένο εργαστήριο Εδαφολογίας. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Σαρλικιώτη Βάγια, Μαλκάκη Κώστα και Γούσσια Βησσαρίωνα για την πολύ καλή συνεργασία.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένειά μου και τους φίλους μου, για τη συμπαράσταση και τη στήριξη της προσπάθειάς μου όλο αυτό το διάστημα.

Νικολή Θωμαή
Βόλος, 2006

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

1.1. Εισαγωγή.....	1
1.2. Χημεία φωσφόρου στο έδαφος.....	1
1.3. Περιεκτικότητα των εδαφών σε φώσφορο.....	1-3
1.4 Ο φώσφορος του εδάφους.....	3
1.4.1. Οργανικός φώσφορος.....	4-5 ✓
1.4.2. Ανόργανος φώσφορος.....	5-7
1.5. Αντιδράσεις μεταξύ των επιφανειών των ορυκτών και του διαλυτού φωσφόρου.....	7
1.5.1. Ο ρόλος των ορυκτών του φωσφόρου.....	8
1.5.2. Οξείδια και υδροξείδια του αργιλίου και σιδήρου και το ηλεκτρικό τους φορτίο.....	8-10
1.5.3. Προσρόφηση ανιόντων.....	10-13
1.6. Αντιδράσεις προσρόφησης φωσφόρου με την οργανική ουσία.....	13-14
1.7. Φωσφορικά ιόντα και χημικές ισορροπίες αυτών.....	15-18
1.8. Χρήση χημικής κλασμάτωσης για τον προσδιορισμό του φωσφόρου.....	18
1.9. Χρήση των σταθερών διάστασης για τον προσδιορισμό των διάφορων ενώσεων του φωσφορικού ασβεστίου.....	19-20
1.10. Ανταλλάξιμος φώσφορος.....	21-24
1.11. Η μικρή κινητικότητα του φωσφόρου και ο ρόλος των μυκόρριζων.....	24-26 ✓
1.12. Πειράματα φυτών σε γλάστρες.....	26

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ο ΦΩΣΦΟΡΟΣ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ

2.1 Προσδιορισμός του φωσφόρου σε διάλυμα.....	27-28
2.2. Μέθοδος.....	28- 29
2.3. Μέτρηση ενός άγνωστου διαλύματος.....	29-30
2.4. Φώσφορος στο εδαφικό διάλυμα.....	30
2.5. Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης του φωσφόρου.....	31-33
2.6. Εκχύλιση του φωσφόρου του εδάφους με όξινο ανθρακικό νάτριο (Μέθοδος Olsen).....	33-37

2.7. Άλλες συμβατικές μέθοδοι προσδιορισμού του φωσφόρου του εδάφους.....	37-39
2.8. Διαθέσιμος φώσφορος σε εδάφη της Θεσσαλίας.....	40-42
2.9. Αντιδράσεις φωσφορικών λιπασμάτων.....	42-45
2.10 Προσπάθεια να προβλεφθεί η διαθεσιμότητα του P των καλλιεργειών.....	45-46
2.11. Η υπολειμματικότητα των φωσφορικών λιπασμάτων.....	46-48
2.12. Οι επιδράσεις του φωσφόρου στο περιβάλλον	48-53.
2.13. Η αρχή της Ισορροπής ή Σταθμισμένης λίπανσης.....	53

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

3.1. Δειγματοληψία.....	54
3.2 Προσδιορισμός εδαφικής υγρασίας.....	54-55
3.3 Μέτρηση pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας των εδαφικών δειγμάτων.....	55-56
3.4 Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας του εδάφους.....	56-58
3.5 Προσδιορισμός Διαθεσίμου Φωσφόρου	58-60
3.6. Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων.....	61
3.7. Αποτελέσματα.....	61-63

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	64-80
----------------	-------

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	81-83
--------------------------	--------------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

1.1. Εισαγωγή

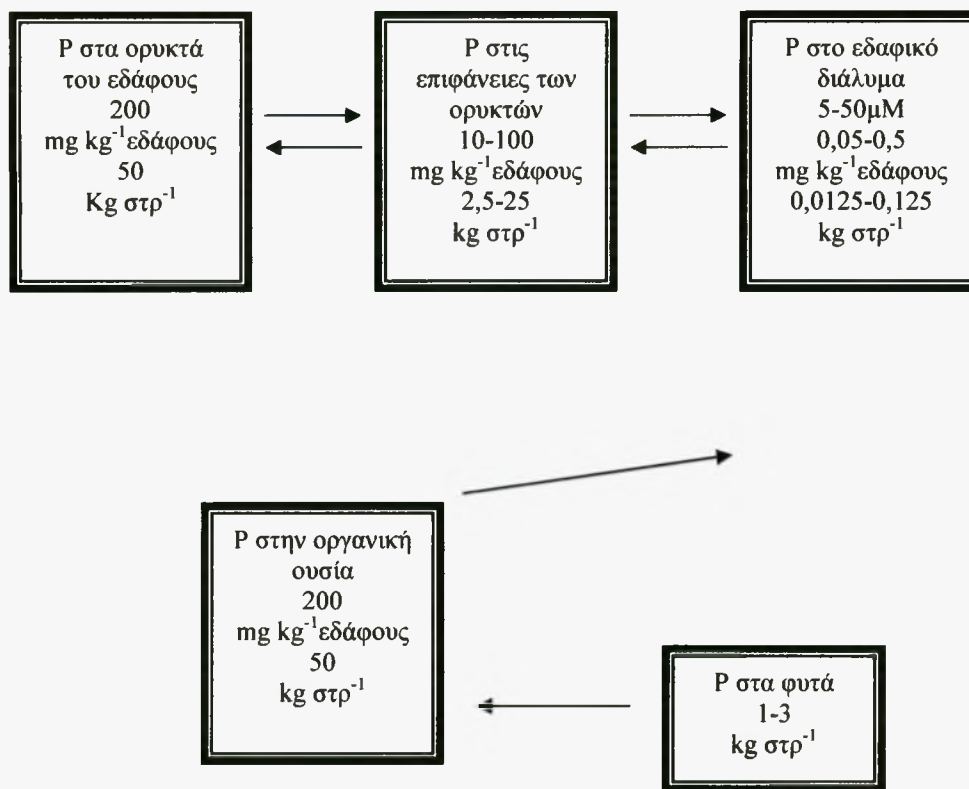
Ο φώσφορος στο έδαφος βρίσκεται με την ανόργανη και την οργανική μορφή. Τα κύρια χαρακτηριστικά του φωσφόρου στο έδαφος είναι η μικρή διαλυτότητα των φωσφορικών ορυκτών και η δέσμευσή του στις επιφάνειες των ορυκτών του εδάφους. Το αποτέλεσμα όλων αυτών είναι οι χαμηλές συγκεντρώσεις του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα. Εξαιτίας των χαμηλών συγκεντρώσεων του φωσφόρου στο έδαφος παρατηρούνται πολύ συχνά τροφοπενίες φωσφόρου στα φυτά. Από περιβαλλοντικής άποψης όμως, η χαμηλή διαλυτότητα του φωσφόρου είναι θετική που σημαίνει ότι τα ύδατα στραγγίσεως περιέχουν φώσφορο σε μικρές συγκεντρώσεις. Η ρύπανση του νερού με φώσφορο σπανίως συνδέεται με το φώσφορο των εδαφών.

1.2. Χημεία φωσφόρου στο έδαφος

Ο φώσφορος υπάρχει στα εδάφη με οργανική και ανόργανη μορφή. Οι οργανικές μορφές του P βρίσκονται στο φυτόχωμα και σε άλλα οργανικά υλικά. Ο φώσφορος στα οργανικά υλικά απελευθερώνεται κατά τη διεργασία της χουμοποίησης των εδαφικών συστατικών που περιλαμβάνει τη δραστηριότητα κάποιων εδαφολογικών οργανισμών. Η δραστηριότητα αυτών των μικροβίων επηρεάζεται ιδιαίτερα από την υγρασία και την θερμοκρασία εδάφους. Η διαδικασία αυτή είναι γρηγορότερη στα θερμά, καλά-αποστραγγιζόμενα εδάφη (Oldham, L. 2004)

1.3. Περιεκτικότητα των εδαφών σε φώσφορο

Η κατανομή του φωσφόρου μεταξύ των διαφόρων κλασμάτων αυτού παρουσιάζεται στην εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1. Ποσότητες φωσφόρου σε γόνιμο έδαφος. Οι τιμές αναφέρονται στο επιφανειακό στρώμα και σε βάθος 0-20 cm (250 t στρ⁻¹).

Οι ποσότητες του οργανικού φωσφόρου αναφέρονται για ένα έδαφος που περιέχει 1,7% οργανική ουσία (OM) και 12g P kg⁻¹ OM. Ο φώσφορος στο εδαφικό διάλυμα υπολογίστηκε θεωρώντας ότι 1 kg εδάφους περιέχει 300 mL διάλυμα. Τα τόξα δείχνουν τις μετατροπές του φωσφόρου μεταξύ διαφόρων κλασμάτων αυτού. Τα δεδομένα της εικόνας 3.1 προέρχονται από την εργασία του Wild (1988).

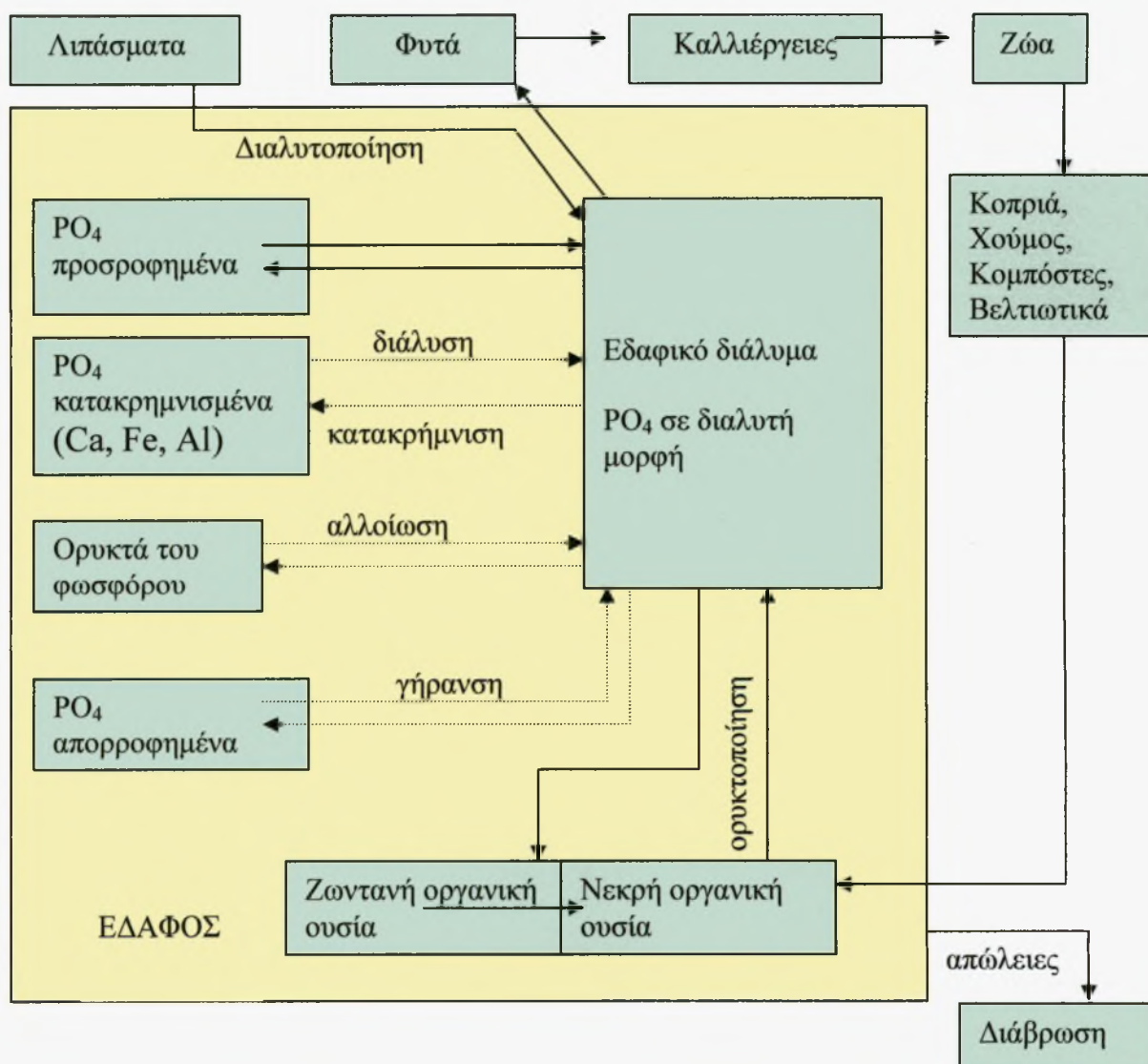
- *Ορυκτά του φωσφόρου.* Τα πρωτογενή ορυκτά του φωσφορικού ασβεστίου, φωσφορικού σιδήρου και φωσφορικού αργιλίου.
- *Επιφάνειες των ορυκτών.* Ο φώσφορος δεσμεύεται από τα οξείδια και υδροξείδια του Al και Fe. Τα ορυκτά της αργίλου συγκρατούν το φώσφορο με μηχανισμούς που δεν έχουν ακόμα διερευνηθεί αρκετά. Οι μηχανισμοί αυτοί περιλαμβάνουν δεσμούς με -OH ομάδες στις ακμές του καολινίτη και τον σχηματισμό στις επιφάνειες των ορυκτών πολύ μικρών σωματιδίων από φωσφορικά ορυκτά. Ο φώσφορος δεν φαίνεται να συγκρατείται στα ορυκτά του τύπου 2:1 εκτός αν στις επιφάνειες των ορυκτών αυτών έχουν σχηματισθεί

οξειδία ή υδροξειδία του Al και Fe. Σε ασβεστούχα εδάφη ο φώσφορος προσροφάται στις επιφάνειες του ασβεστίτη οπότε σχηματίζεται φωσφορικό

- ασβέστιο. Ο φώσφορος επίσης εμφανίζεται να σχηματίζει δεσμούς με το Al στις επιφάνειες του χούμου.
- *Εδαφικό διάλυμα.* Ο φώσφορος στο εδαφικό διάλυμα βρίσκεται κυρίως με τη μορφή H_2PO_4^- και HPO_4^{2-} σ' ένα εύρος τιμών του pH του εδάφους.
- *Ο φώσφορος στα φυτά.* Ο φώσφορος στα φυτά βρίσκεται κυρίως με την μορφή των οργανικών εστέρων όπου ο P συνδέεται με τον C διαμέσου του O_2 .
- *Οργανική ουσία.* Η μορφή του οργανικού φωσφόρου αντανακλά τη μορφή του στα φυτά και στους μικροοργανισμούς όπου βρίσκεται κυρίως με τη μορφή οργανικών εστέρων

1.4. Ο φώσφορος του εδάφους

Οι μορφές του εδαφικού φωσφόρου και οι δυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Εικόνα 1.2 Το δυναμικό σύστημα του φωσφόρου στο έδαφος (Gachon, Bull. Assoc. Fr. Etude Sol, 4:17, 1969)

1.4.1. Οργανικός φώσφορος

Ο φώσφορος προστίθεται στο έδαφος με τα φυτικά υπολείμματα και με την ανοργανοποίηση της οργανικής ουσίας μετατρέπεται σε ανόργανη μορφή.

Γενικά θεωρείται ότι ο οργανικός φώσφορος στο έδαφος προέρχεται κατευθείαν ή μετά από βιοχημικές μετατροπές από τα φυτικά υπολείμματα και φύλλα στα οποία μέρος του φωσφόρου βρίσκεται με τη μορφή οργανικών ενώσεων. Τα επίπεδα του οργανικού φωσφόρου στα εδάφη ποικίλουν από τιμές μηδενικές έως και άνω του 0,2%. Οι συγκεντρώσεις αυτές συνδέονται με την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία τόσο μεταξύ των εδαφών όσο και στην εδαφική κατατομή. Επιπλέον, η περιεκτικότητα της οργανικής ουσίας σε φώσφορο ποικίλλει. Για ένα έδαφος που η περιεκτικότητα αυτού σε οργανική ουσία δε μεταβάλλεται για παράδειγμα καλλιεργούμενες περιοχές στις οποίες ο λόγος της ποσότητας φωσφόρου στο έδαφος προς την ποσότητα του φωσφόρου που εισρέει ετησίως κυμαίνεται μεταξύ 0,4 και 0,8 kg P στρ⁻¹. Ο εφοδιασμός του εδάφους με ποσότητες φωσφόρου από αυτήν την πηγή είναι μεγαλύτερος σε συνθήκες κατά τις οποίες μεγάλες ποσότητες οργανικής ουσίας αποσυντίθενται.

Οι ποσότητες του οργανικού φωσφόρου διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των εδαφών. Οι ποσότητες αυτές χονδρικά συνδέονται με την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία τόσο μεταξύ των εδαφών όσο και στην εδαφική κατατομή. Η περιεκτικότητα της οργανικής ουσίας σε φώσφορο ποικίλλει. Οι λόγοι του επί τοις εκατό ποσοστού του άνθρακα προς το επί τοις εκατό ποσοστό του αζώτου προς το επί τοις εκατό ποσοστό του οργανικού φωσφόρου (C:P και N:P) ποικίλλει σε μεγάλη έκταση, αν και συνήθως ο λόγος του N: οργ. P κυμαίνεται μεταξύ 10:1 μέχρι 10:2 (Barrow, 1961).

Η μεγάλη αυτή διακύμανση οφείλεται μερικώς στις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν επειδή οι συγκρίσεις μεταξύ των μεθόδων έδειξαν διαφορές μεταξύ τους. Ο λόγος C:P ποικίλλει περισσότερο από το λόγο C:N με πιθανή εξήγηση ότι τα άτομα του N χημικά συνδέονται με το χουμικό οξύ εντός της δομής του σε αντίθεση με το οργανικό φώσφορο που βρίσκεται περιφερειακά στη δομή του χουμικού οξέος.

Οι χημικές μορφές του οργανικού φωσφόρου περιλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος από εστέρες φωσφορικών εστέρων φωσφορολιπιδίων, νουκλεονικών οξέων και φωσφόρου χημικά συνδεδεμένος με το άμυλο.

Οι εστέρες του φωσφορικού ινοσίτη προέρχονται από τα διάφορα μικρόβια και μόνο πολύ μικρός αριθμός φωσφορικονινοβίτη προέρχεται από τα φυτικά υπολείμματα. Τα φωσφορολιπίδια προέρχονται από τα φυτά, ζώα και μικρόβια. Επομένως οι μορφές του οργανικού φωσφόρου στο έδαφος δεν είναι μόνο το αποτέλεσμα της συσσώρευσης του οργανικού φωσφόρου από τα φυτά τα οποία ανθίσταται στην ανοργανοποίηση αλλά μπορεί να προέρχονται και από βιοχημικές μετατροπές οι οποίες μέχρι σήμερα είναι άγνωστες.

Γενικά θεωρείται ότι ο οργανικός φώσφορος στο έδαφος προέρχεται κατευθείαν ή μετά από βιοχημικές μετατροπές από τα φυτικά υπολείμματα και φύλλα στα οποία μέρος του φωσφόρου βρίσκεται με τη μορφή οργανικών ενώσεων. ✓

1.4.2. Ανόργανος φώσφορος

Ο φώσφορος στο εδαφικό διάλυμα

Η ισχυρή προσρόφηση του φωσφόρου από τις επιφάνειες των ορυκτών και η μικρή διαλυτότητα των φωσφορικών ορυκτών έχει ως αποτέλεσμα τις μικρές συγκεντρώσεις του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα οι τιμές των οποίων κυμαίνονται μεταξύ 1 και 50μM. Οι τιμές των συγκεντρώσεων του φωσφόρου είναι το ένα δέκατο των τιμών του καλίου και το ένα εκατοστό των τιμών των συγκεντρώσεων των NO_3^- . Ο διαλυτός φώσφορος μετράται με σπεκτροφωτόμετρο ή χρωματομετρικά μετά την ανάπτυξη του μπλε χρώματος μετά του φωσφορο μολυβδαινικού αμμωνίου.

Χημικές μορφές του φωσφόρου στο έδαφος

Οι δυσδιάλυτες ανόργανες ενώσεις του φωσφόρου του εδάφους κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες:

- Ενώσεις με ασβέστιο (Ca-P) και
- Ενώσεις με σίδηρο και αργίλιο (Fe-P και Al-P).

Στη συνέχεια αναφέρονται οι ενώσεις το φωσφόρου του εδάφους που σχηματίζονται ως προϊόντα αντίδρασης φωσφορικών λιπασμάτων με συστατικά του εδάφους.

I. Ενώσεις με Ca

$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}$	Φθοριοαπατίτης
$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$	Ανθρακικός απατίτης
$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$	Υδροξυαπατίτης
$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$	Οξυαπατίτης
$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Φωσφορικό τριασβέστιο
$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Φωσφορικό οκτασβέστιο
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Φωσφορικό διασβέστιο
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Φωσφορικό μονοασβέστιο

II. Ενώσεις με Fe και Al

$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Στρεγκίτης
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Βιβιανίτης
$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Βαρισκίτης
$\text{Al}_3(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_6(\text{PO}_4)_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	NH_4 - Ταρανακίτης
$\text{Al}_3\text{K}_3\text{H}_6(\text{PO}_4)_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	K-Ταρανακίτης

Οι παραπάνω ενώσεις Ca-P παρουσιάζονται κατά σειρά αυξανόμενης διαλυτότητας και κυριαρχούν στα ασβεστούχα- αλκαλικά εδάφη. Οι απατίτες είναι από τα πλέον δυσδιάλυτα φωσφορικά ορυκτά. Οι απλούστερες ενώσεις Ca-P, δηλαδή το **φωσφορικό μονοασβέστιο**, και το **φωσφορικό διασβέστιο** είναι οι πλέον ευδιάλυτες και διαθέσιμες στα φυτά, βρίσκονται όμως σε ελάχιστες ποσότητες, με εξαίρεση τα προσφάτως λιπανθέντα εδάφη. Τα φωσφορικά λιπάσματα περιέχουν το φώσφορο κατά το μεγαλύτερο ποσοστό στη μορφή του υδατοδιαλυτού φωσφορικού μονοασβεστίου. Στο έδαφος οι ευδιάλυτες ενώσεις Ca-P μεταπίπτουν σταδιακά σε πιο δυσδιάλυτες μορφές.

Οι ενώσεις των Fe-P και Al-P επικρατούν σε όξινα εδάφη. Τα ορυκτά **στρεγκίτης** και **βαρισκίτης** βρίσκονται σε ισχυρώς όξινα εδάφη, σχηματίζονται δε και ως προϊόντα αντίδρασης των φωσφορικών λιπασμάτων με υδροξείδια του Fe και Al. Προϊόντα παρόμοιων αντιδράσεων είναι και τα ορυκτά **βιβιανίτης** και **ταρινακίτης** καθώς και άλλες μικτές φωσφορικές ενώσεις με Mg, NH_4^+ , K και Ca. Τα υδροξυφωσφορικά ορυκτά του Fe και του Al είναι πολύ σταθερά και πολύ δυσδιάλυτα σε όξινο pH του εδάφους.

1.5. Αντιδράσεις μεταξύ των επιφανειών των ορυκτών και του διαλυτού φωσφόρου

Ισόθερμες καμπύλες έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη έκταση για τη μελέτη των αντιδράσεων αυτών. Οι σπουδαιότερες διαφορές είναι ο βαθμός προσρόφησης του φωσφόρου και οι μικρές τιμές των συγκεντρώσεων αυτού. Η ισόθερμη καμπύλη προσδιορίζεται με ανακίνηση του εδάφους για 24 ώρες με διάλυμα 10 mM CaCl_2 . Η μέθοδος αυτή περιγράφεται στην παράγραφο 3.10.

Σε αντίθεση με τον προσδιορισμό της ισόθερμης καμπύλης του K όπου το K^+ και Ca^{2+} ανταγωνίζονται για την ίδια επιφάνεια ανταλλαγής, το Cl^- δεν ανταγωνίζεται με το H_2PO_4^- για τις θέσεις προσρόφησης. Το διάλυμα του CaCl_2 απλά εμποδίζει τα ορυκτά να υποστούν διαμερισμό και διατηρεί την τιμή της συγκέντρωσης του διαλύματος ελαφρά υψηλότερη της τιμής της συγκέντρωσης των ουδέτερων εδαφών.

Τονίζεται ότι η ισχυρή προσρόφηση του φωσφόρου από τις επιφάνειες ή όπως είναι η γνωστή ως δέσμευση (fixation) έχει ως αποτέλεσμα τη δυσχερή απομάκρυνση αυτού από τις επιφάνειες των ορυκτών. Όμως ο όρος δέσμευση (fixation) δεν είναι δόκιμος όρος α) γιατί ο όρος αυτός χρησιμοποιείται κατά διαφορετικό τρόπο σε σχέση με το έδαφος -N και β) επειδή η πορεία προσρόφησης είναι αντίστροφος με την βραδεία αποδέσμευση (εκρόφηση) του φωσφόρου ο οποίος προσλαμβάνεται από τα φυτά για πολλά χρόνια. Για τους λόγους αυτούς ο όρος, sorption είναι δόκιμος και παρουσιάζεται στη διεθνή βιβλιογραφία.

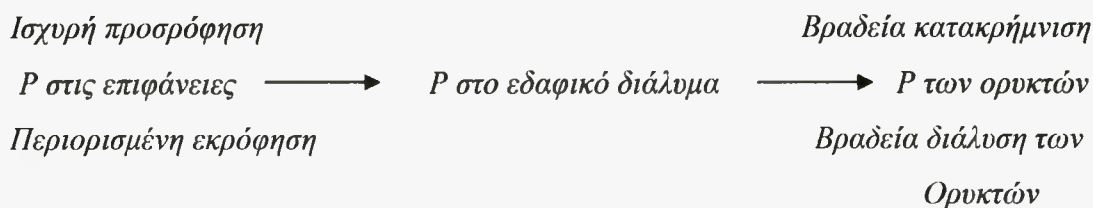
Αν και το Cl^- δεν αντικαθιστά το φώσφορο που είναι προσροφημένος στις επιφάνειες των ορυκτών τα όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-) ανταγωνίζονται τα φωσφορικά ιόντα για τις ίδιες θέσεις στα ορυκτά. Για το λόγο αυτό διάλυμα 0,5 M

NaHCO_3 (pH=8,5) συνήθως χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του διαθέσιμου φωσφόρου.

1.5.1. Ο ρόλος των ορυκτών του φωσφόρου

Οι αντιδράσεις επιφανείας περιλαμβάνουν το σχηματισμό φωσφορικών ορυκτών με μικρή διαλυτότητα. Ο σχηματισμός αυτών είναι βραδύς αν συγκριθεί με την προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων από τα οξείδια και υδροξείδια του αργιλίου και σιδήρου. Επομένως ο προσδιορισμός της ισόθερμης καμπύλης με ανακίνηση του εδάφους για 24 ώρες με διάλυμα 10 mM CaCl_2 δε θα επηρεαστεί πολύ από την κατακρήμνιση των ανωτέρω ορυκτών.

Σε συνθήκες αγρού όμως, ο σχηματισμός των φωσφορικών ορυκτών έχει μεγάλη σημασία και ο φώσφορος μπορεί να αποδεσμευτεί βραδέως (εκρόφηση) με διάλυση των ορυκτών αυτών όταν η τιμή της συγκέντρωσης του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα μειωθεί από την πρόσληψη αυτού από τα φυτά. Προσρόφηση-εκρόφηση και κατακρήμνιση των ορυκτών-διάλυση των ορυκτών παρουσιάζονται παρακάτω.



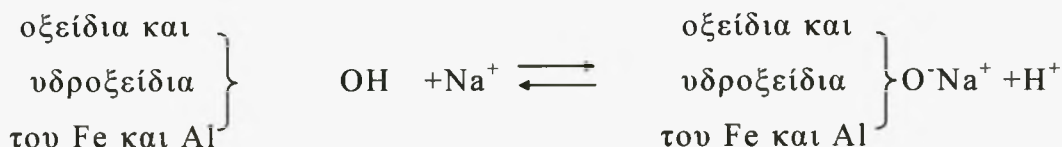
1.5.2. Οξείδια και υδροξείδια του αργιλίου και σιδήρου και το ηλεκτρικό τους φορτίο

Η ανάπτυξη των ηλεκτρικών φορτίων στον γκιψίτη, γκαιτίτη, αιματίτη στα ένυδρα υδροξείδια του σιδήρου και στα άμορφα υδροξείδια του σιδήρου και αργιλίου ακολουθεί τις ίδιες αρχές με την ανάπτυξη των ηλεκτρικών φορτίων στο χούμο. Είναι γνωστό ότι οι υδροξυλικές ομάδες των παραπάνω ορυκτών διασπώνται καθώς η τιμή του pH ανυψώνεται. Κατά τη διάσπαση αυτή ελευθερώνονται υδρογόνα και τα ορυκτά αυτά αποκτούν αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο.

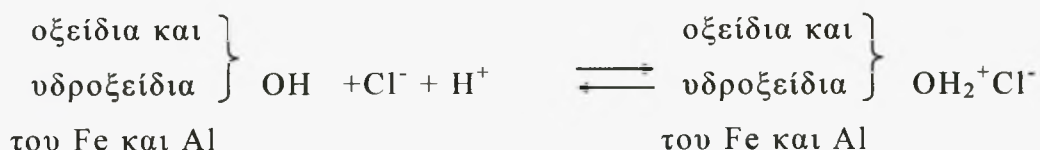
Ο συντελεστής διάστασης K_a , χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της διάστασης των παραπάνω ορυκτών. Ομοίως σε χαμηλό pH το φορτίο των ορυκτών αυτών είναι θετικό. Για το χούμο ο συντελεστής διάστασης, pK_a , δείχνει την τιμή του

pH κατά την οποία το ήμισυ της ποσότητας των αντιδρώντων ομάδων δίστανται. Για τα ορυκτά αυτά είναι πάρα πολύ χρήσιμο να γνωρίζουμε τη συμπεριφορά των υδροξυλιόντων διαμέσου του **σημείου μηδενικού φορτίου** (point of zero net charge) που για συντομία γράφεται ως PZNC. Ως **σημείο μηδενικού φορτίου** (PZNC) χαρακτηρίζεται η τιμή του pH, κατά την οποία οι επιφάνειες φέρουν ίσες ποσότητες θετικού και αρνητικού φορτίου με αποτέλεσμα το καθαρό φορτίο να είναι μηδέν (net charge=0).

Για τα παραπάνω ορυκτά ως σημείο μηδενικού φορτίου θεωρείται η τιμή του pH που κυμαίνεται μεταξύ 8 και 9. Στα ορυκτά αυτά το ηλεκτρικό τους φορτίο είναι εξαρτώμενο από την τιμή του pH του διαλύματος. Για τα μονοσθενή ιόντα το ηλεκτρικό φορτίο είναι ανάλογο με την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης του ιόντος αυτού, αν και αυτό στην πράξη δεν επαληθεύεται. Η επίδραση του αρνητικού φορτίου στα ορυκτά αυτά ερμηνεύεται με την ίδια θεωρητική προσέγγιση που αναπτύχθηκε και για το χούμο.



Η επίδραση όμως των φορτισμένων επιφανειών που φέρουν θετικό φορτίο δεν είναι δυνατόν να ερμηνευθεί με τη θεωρία της **ανταλλαγής ιόντων**. Μια αυξημένη συγκέντρωση του χλωρίου (Cl^-) στο εδαφικό διάλυμα ή αυξημένη συγκέντρωση ανιόντων, προφανώς ευνοεί την προσρόφηση των κατιόντων υδρογόνου (H^+) από τα υδροξυλιόντα, το δε χλώριο γίνεται ένα ανταλλάξιμο ιόν.



Κατά την προσρόφηση αυτή τα ιόντα του χλωρίου (Cl^-) και τα ιόντα του υδρογόνου (H^+) (χαμηλό pH) οδηγούν την αντίδραση προς τα δεξιά.

Ως εναλλακτική προσέγγιση των αντιδράσεων αυτών είναι το γεγονός ότι αναπτύσσονται επιφάνειες με θετικά και αρνητικά ηλεκτρικά φορτία που ευνοούν τη διαθεσιμότητα των ιόντων Na^+ και Cl^- . Στην περίπτωση αυτή, το φορτίο το εξαρτώμενο από το pH (pH-dependent charge) δημιουργεί στα εδάφη θρόμβωση και τα εδαφικά σωματίδια διατάσσονται κατά τρόπον ώστε τα αντίθετα φορτία βρίσκονται έναντι αλλήλων με αποτέλεσμα το σχηματισμό συσσωματωμάτων.

Κατά τον προσδιορισμό της AEC και CEC πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και τα παρακάτω:

- η τιμή του pH του εκχυλιστικού διαλύματος που βρίσκεται σε επαφή με το έδαφος πρέπει να είναι η αυτή με την τιμή του pH του υγρού εδάφους,
- η τιμή της συγκέντρωσης του εκχυλιστικού διαλύματος πρέπει να είναι η αυτή με την τιμή της συγκέντρωσης του εδάφους σε συνθήκες αγρού.

Για παράδειγμα αν για τον προσδιορισμό της AEC χρησιμοποιείται εκχυλιστικό διάλυμα 1M, το ηλεκτρικό φορτίο του εδάφους υπερεκτιμάται γιατί στα εδάφη των υγρών και τροπικών περιοχών η τιμή της συγκέντρωσης των εδαφικών διαλυμάτων είναι περίπου 1 mM.

1.5.3. Προσρόφηση ανιόντων

Αναφέρθηκε ότι με την εμφάνιση στα εδαφικά σωματίδια καθαρού αρνητικού φορτίου αρχίζει η απόθεση των ανιόντων από τις στερεές επιφάνειες (αρνητική προσρόφηση) και η μετακίνηση τους στο εδαφικό διάλυμα.

Η συγκέντρωση των ανιόντων στο εδαφικό διάλυμα, σε συνδυασμό με την υγρασία του εδάφους, ελέγχουν τη συνολική συγκέντρωση των αλάτων στο εδαφικό διάλυμα. Η προσρόφηση των ανιόντων από τις επιφάνειες της στερεής φάσης επιτυγχάνεται με δύο τρόπους όπως έχουμε αναφέρει: με τους μη ειδικούς ανιονικούς δεσμούς (non-specific anion bonding) και με τους ειδικούς ανιονικούς δεσμούς (specific anion bonding).

Μη-ειδικοί ανιονικοί δεσμοί (non-specific anion bonding)

Τα εδάφη όπως είναι γνωστό περιέχουν ελεύθερα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου (Fe^{2+}) και του αργιλίου (Al^{3+}) τα οποία είναι δυνατόν να φορτιστούν θετικά όταν ένα από τα άτομα του οξυγόνου αποδεχθεί ένα ιόν υδρογόνου (H^+). Επίσης, στις αιχμές των αργιλιοπυριτικών ορυκτών της αργίλου υπάρχουν άτομα οξυγόνου, των οποίων τα τροχιακά ηλεκτρόνια δεν είναι πλήρως συντονισμένα με τα άτομα του αργιλίου ή με τα άτομα του πυριτίου. Τα άτομα αυτά του οξυγόνου πολύ εύκολα αποδέχονται πρωτόνια.

Το θετικό ηλεκτρικό φορτίο, δηλαδή η ποσότητα του θετικού ηλεκτρικού φορτίου που δημιουργείται με αυτόν τον τρόπο, εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων του υδρογόνου (H^+), που στην περίπτωση αυτή δημιουργείται ένα δυναμικό των επιφανειών καθοριστικό για τα ιόντα. Η αύξηση των θετικών φορτίων στις επιφάνειες των οξειδίων έχει ως αποτέλεσμα τα ανιόντα να έλκονται από τις επιφάνειες αυτές με ηλεκτροστατικές δυνάμεις.

Τα ανιόντα αυτά ανταλλάσσονται ελεύθερα με τα ανιόντα του εδαφικού διαλύματος. Στις περιπτώσεις δε που το εδαφικό διάλυμα κυριαρχείται από ιόντα χλωρίου, νιτρικά ιόντα και θειικά ιόντα τα ιόντα αυτά κυριαρχούν στις επιφάνειες των παραπάνω οξειδίων και στις αιχμές των αργιλιοπυριτικών ορυκτών της αργίλου.

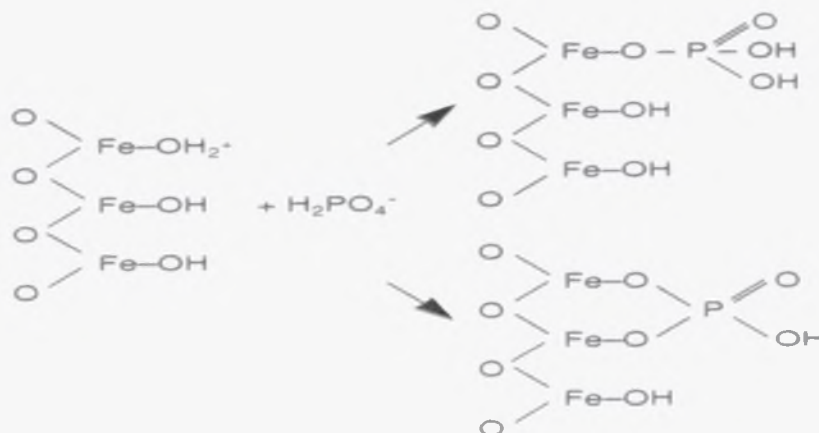
Στην περίπτωση που υπάρχει μικρός αριθμός θέσεων με θετικό φορτίο όπως σε τιμές pH υψηλότερες της τιμής 6, η ποσότητα των όξινων ανθρακικών ιόντων (HCO_3^-) που συγκαταείται στις θέσεις αυτές είναι μικρές. Όταν το εδαφικό διάλυμα κυριαρχείται από φωσφορικά ιόντα, η αύξηση των θετικών φορτίων στις επιφάνειες των οξειδίων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα και αύξηση της τάσης για έλξη των φωσφορικών ιόντων από τις επιφάνειες των οξειδίων (Hartikainen και Simojoki, 1997). Η συσσώρευση, όμως, των φωσφορικών ιόντων στις επιφάνειες των οξειδίων οδηγεί σε αύξηση του αρνητικού φορτίου των οξειδίων (μείωση της επίδρασης του αρνητικού φορτίου).

Ειδικοί ανιονικοί δεσμοί (specific anion bonding)

Πολλά ανιόντα του εδαφικού διαλύματος δημιουργούν ισχυρούς χημικούς δεσμούς με το αργίλιο με τον τρισθενή σίδηρο και με άλλα κατιόντα των υδροξειδίων

και των αργιλοπυριτικών ορυκτών. Οι παραπάνω χημικοί δεσμοί ενεργούν κατά τον ίδιο τρόπο όπως οι χημικοί δεσμοί των πολυσθενών κατιόντων του χούμου. Τα ανιόντα του εδαφικού διαλύματος που δημιουργούν τους δεσμούς αυτούς είναι τα F^- , $H_2PO_4^-$, $HMoO_4^-$, $HSeO_3^-$, $H_2BO_3^-$, $H_3SiO_4^-$, HCO_3^- .

Ο P σχηματίζει απλούς δεσμούς ή διπλούς διαδοχικούς δεσμούς με τον γκαϊτίτη ως εξής :



Οι ερευνητές Geelhoed et. al., (1997), διαπίστωσαν ότι η μεταβολή της προσρόφησης του φωσφόρου από τον γκαϊτίτη σε θρεπτικά διαλύματα σχετίζεται με την πτώση της τιμής του pH με αποτέλεσμα την ύψωση της συγκέντρωσης του φωσφόρου στο διάλυμα. Τα φωσφορικά ιόντα σε χαμηλά pH (όξινα εδάφη) σχηματίζουν ισχυρούς χημικούς δεσμούς με τη στερεή φάση του εδάφους, με αποτέλεσμα η διαθεσιμότητα του φωσφόρου στα όξινα εδάφη να είναι πολύ μικρή και τα φυτά που καλλιεργούνται στα εδάφη αυτά να υποφέρουν από τροφοπενίες φωσφόρου. Οι δεσμοί του φωσφόρου με τη στερεή φάση είναι ισχυροί ακόμα και σε αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες σε ουδέτερες και αλκαλικές συνθήκες. Βέβαια, οι δεσμοί αυτοί είναι ασθενέστεροι από τους δεσμούς που αναπτύσσονται στα όξινα εδάφη. Τα περισσότερα φωσφορικά λιπάσματα που εφαρμόζονται στα εδάφη δρουν με τον τρόπο που περιγράψαμε παραπάνω.

Τα θειικά ιόντα σχηματίζουν ασθενέστερους χημικούς δεσμούς από τους χημικούς δεσμούς που σχηματίζουν τα φωσφορικά ιόντα. Οι χημικοί δεσμοί των θειικών ιόντων σχηματίζονται σε εδάφη με τιμές pH χαμηλότερες από το σημείο μηδενικού φορτίου (Point of zero net charge-PZNC). Στα ουδέτερα εδάφη τα θειικά ιόντα εκπλύνονται μαζί με τα νιτρικά και τα ιόντα του χλωρίου. Οι χημικοί δεσμοί των ανιόντων δείχνουν ότι τα υδροξείδια του αργιλίου (Al^{3+}) και του τρισθενούς σιδήρου

(Fe^{3+}) σε μια δεδομένη τιμή του pH φέρουν μεγαλύτερο αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο από τις χημικά καθαρές ουσίες, με αποτέλεσμα το PZNC να επιτυγχάνεται σε χαμηλότερες τιμές του pH.

Είναι γνωστό ότι τα ορυκτά της αργίλου και ο χούμος φέρουν αρνητικό φορτίο και αυτό σημαίνει ότι το PZNC στο έδαφος παρατηρείται σε ακόμα χαμηλότερες τιμές του pH. Αντίθετα με την προσρόφηση των κατιόντων, η μέγιστη ποσότητα των ανιόντων που προσροφώνται με ειδικούς δεσμούς διαφέρει αρκετά από το ένα ιόν στο άλλο, όπως εξάλλου παρουσιάζεται στην εικόνα (3.2).

Η μέγιστη προσρόφηση είναι πολύ ευαίσθητη στο pH (Hingston et al., 1968) και η καμπύλη που συσχετίζει τη μέγιστη προσρόφηση με το pH δείχνει μια απότομη διακοπή της κλίσης της καμπύλης περίπου στην τιμή pK του οξέος. Ένα ανιόν που προσροφάται με ειδικούς χημικούς δεσμούς είναι δυνατόν να αντικατασταθεί από ένα άλλο ανιόν το οποίο και αυτό προσροφάται με ειδικούς χημικούς δεσμούς, δεν μπορεί όμως να γίνει αντικατάσταση σε υπολογίσιμο βαθμό, από ένα άλλο ανιόν που σχηματίζει μη-ειδικούς ανιονικούς δεσμούς.

Έχει διαπιστωθεί ότι οι ειδικοί ανιονικοί δεσμοί αυξάνουν το αρνητικό φορτίο των επιφανειών στα ορυκτά. Όταν δύο ανιόντα ανταγωνίζονται το ένα το άλλο, τότε το ιόν που αυξάνει το αρνητικό φορτίο των ορυκτών σε μεγαλύτερη έκταση προσροφάται από αυτά προνομιακά.

Οι ερευνητές Obihara και Russel (1972), παρατήρησαν ότι η ανταλλαγή μεταξύ των πυριτικών ιόντων και των φωσφορικών ιόντων σε τέσσερα εδάφη ακολουθεί την παραπάνω θεωρητική προσέγγιση. Διαλύματα με όξινα ανθρακικά ιόντα χρησιμοποιούνται για την αντικατάσταση των φωσφορικών ιόντων σε μεθόδους ρουτίνας για τον προσδιορισμό της διαθεσιμότητας του εδαφικού φωσφόρου. Επίσης, διαλύματα με φωσφορικά ιόντα χρησιμοποιούνται για την αντικατάσταση θεικών ιόντων.

1.6. Αντιδράσεις προσρόφησης φωσφόρου με την οργανική ουσία

Είναι γνωστό ότι το αρνητικά φορτισμένο χουμικό σύμπλοκο δεν μπορεί να συγκρατήσει τα φωσφορικά ιόντα. Όμως, όταν κατιόντα όπως Fe^{3+} , Al^{3+} και Ca^{2+} συνδεθούν με το χουμικό σύμπλοκο, δημιουργούνται **γέφυρες** διαμέσου των οποίων συγκρατείται ικανή ποσότητα φωσφορικών ιόντων.

Σύμπλοκα Fe-P και χουμικού οξέος βρίσκονται σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη. Οι ερευνητές Appelt et al. (1975), παρασκεύασαν ένα ύδροξυ-Al-χουμικό σύμπλοκο που είχε την ικανότητα να συγκρατεί φωσφορικά ιόντα. Οι ερευνητές αυτοί ισχυρίζονται ότι το χουμικό οξύ μπορεί να αντιδράσει στο έδαφος με ιόντα Al σχηματίζοντας παρόμοια σύμπλοκα τα οποία δημιουργούν νέες επιφάνειες προσρόφησης φωσφόρου.

Η οργανική ουσία μπορεί να σχηματίζει οργανικά σύμπλοκα με ιόντα Ca απομακρύνοντας με αυτό τον τρόπο τα ιόντα αυτά από το εδαφικό διάλυμα. Στη συνέχεια, η διάσπαση των οργανικών αυτών ενώσεων Ca-P έχει ως συνέπεια την αύξηση της συγκέντρωσης του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα. Οι ερευνητές Holford και Mattinlgy (1975), ισχυρίζονται ότι σε ασβεστούχα εδάφη, η οργανική ουσία και τα φωσφορικά ιόντα ανταγωνίζονται για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του **ασβεστίτη** οπότε μειώνεται η ενέργεια δέσμευσης του προσροφημένου φωσφόρου με αποτέλεσμα να είναι περισσότερο διαθέσιμο στα φυτά.

Οι ερευνητές El Baruni και Olsen (1973), σε βιβλιογραφική ανασκόπηση διαπίστωσαν ότι κατά την οξειδωτική διάσπαση οργανικού λιπάσματος στο έδαφος παρήχθησαν οργανικά οξέα που σχημάτισαν σταθερά σύμπλοκα με Fe, Al και Ca αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο τη συγκέντρωση του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα.

Ο Stevenson (1994), αναφέρει ότι η διαθεσιμότητα για τα φυτά του φωσφόρου του εδάφους ενισχύεται μετά την προσθήκη *ζυμώσιμης οργανικής ουσίας* όπως νοπής κόπρου και φυτικών υπολειμμάτων.

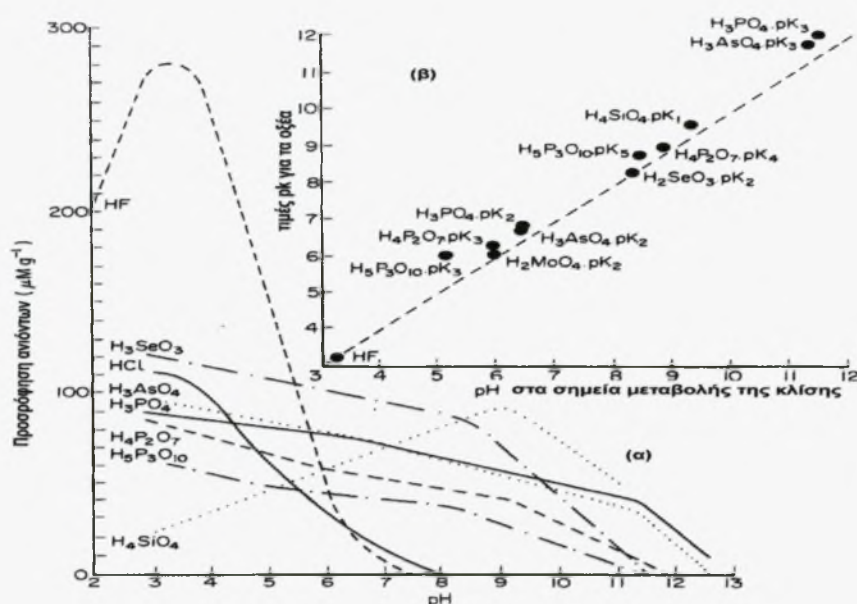
Στη διαδικασία αυτή υπεισέρχονται διάφορες αντιδράσεις οι οποίες είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους, στις οποίες περιλαμβάνονται:

- Σχηματισμός χηλικών συμπλόκων μετά Fe, Al και Ca που καταλήγει σε απελευθέρωση διαλυτών φωσφορικών ιόντων.
- Ανταγωνισμός μεταξύ χουμικών ενώσεων και φωσφορικών ιόντων για θέσεις προσρόφησης που τελικά παρατηρείται μειωμένη δέσμευση του φωσφόρου.
- Σχηματισμός προστατευτικού στρώματος επάνω στην επιφάνεια των ενύδρων οξειδίων Fe και Al που μειώνει την προσροφητική τους ικανότητα και,
- Σχηματισμός φωσφορο-χουμικών συμπλόκων με γέφυρες κατιόντων Fe^{3+} , Al^{3+} και Ca^{2+} .

1.7. Φωσφορικά ιόντα και χημικές ισορροπίες αυτών

Έχουν γίνει πολλά πειράματα για να γίνουν συσχετίσεις της συγκέντρωσης του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα των εδαφικών πόρων και αδιάλυτων φωσφορικών λιπασμάτων. Οι δυσκολίες προέρχονται από το γεγονός ότι είναι πάρα πολύ βραδείς οι ρυθμοί ισορροπίας των φωσφορικών ιόντων του διαλύματος με τις κρυσταλλικές μορφές του φωσφόρου, διότι οι καθαρές κρυσταλλικές μορφές και ειδικότερα ο υδροξυαπατίτης φέρει επιφάνειες με διαφορετική συγκρότηση.

Η συγκέντρωση του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα πιθανότατα ελέγχεται από την προσρόφηση φωσφορικών ιόντων από τον υδροξυαπατίτη όχι μόνο σε αλκαλικά και ουδέτερα εδάφη, αλλά και σε ελαφρά όξινα εδάφη. Σε πολύ όξινα εδάφη με $\text{pH} < 3$ ο βαρισκίτης ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$) πιθανόν να ρυθμίζει τη συγκέντρωση στο διάλυμα.



Εικόνα 1.3. Ειδικοί δεσμοί ανιόντων στον γκαιτίτη (Hingston et al., 1968). α) Προσρόφηση ανιόντων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 0,1M NaCl. Η καμπύλη του Cl^- με μη-ειδικούς ανιονικούς δεσμούς. β) Η σχέση pK των ασθενών οξέων και pH . Παρατηρείται απότομη διακοπή της κλίσης της καμπύλης περίπου στην τιμή pK του οξέος.

Ο βαρισκίτης όμως διαλύεται ακανόνιστα σε $\text{pH} > 3,1$ και σχηματίζεται η πλέον βασική αδιάλυτη φάση του αργίλιο-υδροξυαπατίτη. Ο Bache (1963) παρατήρησε ότι

ο **στρεγκίτης** ($\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$) ποτέ δε βρίσκεται σε χημική ισορροπία με το εδαφικό διάλυμα. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι σε όξινα εδάφη που εξισορροπούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα, προϋπάρχουν πολύπλοκες επιφάνειες τόσο στο βαρισκίτη όσο και στον υδροξυαπατίτη. Επίσης, υπάρχουν πολλές επιστημονικές μαρτυρίες ότι στα όξινα εδάφη τα φωσφορικά ιόντα προσροφώνται στις επιφάνειες των ελευθέρων οξειδίων του σιδήρου. Πολλά εδάφη δεν έχουν αποκτήσει για μεγάλο χρονικό διάστημα την κατάσταση ισορροπίας. Στην πράξη έχει μεγάλη σημασία να είναι γνωστή η αδιάλυτη πολύπλοκη ένωση που ρυθμίζει άμεσα τη συγκέντρωση του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα.

Οι ερευνητές Murrmann και Peach (1969), μελέτησαν εδάφη που δεν είχαν λιπανθεί με φωσφορικά λιπάσματα και δεν είχαν ασβεστωθεί για πολλά χρόνια και δεν είχαν καλλιεργηθεί τουλάχιστον για τα τελευταία πέντε χρόνια. Η εικόνα 3.3 συσχετίζει το pH με τη συγκέντρωση του φωσφόρου στο διάλυμα για μια σειρά πειραμάτων. Από τα πειράματα αυτά προκύπτει ότι η συγκέντρωση του φωσφόρου στο διάλυμα είναι μικρότερη σε $\text{pH} = 6$.

Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η συγκέντρωση του φωσφόρου στο διάλυμα έχει τις μικρότερες τιμές σε τιμές pH που κυμαίνονται μεταξύ 5 και 6,5. Οι παραπάνω ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι, πιθανότατα μια αργίλιοφωσφορική ένωση ρυθμίζει τη συγκέντρωση του φωσφόρου στο όξινο και στο ασβεστούχο έδαφος. Η συγκέντρωση του φωσφόρου μεταβάλλεται με την τιμή του pH κατά τρόπο, όμως, αντίθετο μ' αυτόν που αναμενόταν από τις κρυσταλλικές φωσφορικές μορφές. Στα αλκαλικά εδάφη, αναμενόταν να διατηρήσουν χαμηλή τη συγκέντρωση του φωσφόρου οι ενώσεις του φωσφόρου με το ασβέστιο. Στα όξινα εδάφη, αναμενόταν να διατηρήσουν χαμηλή τη συγκέντρωση του φωσφόρου οι ενώσεις του φωσφόρου με το σίδηρο και το αργίλιο. Η εικόνα (3.3) παρουσιάζει την παύση της συνέχειας των καμπυλών σε υψηλά pH.

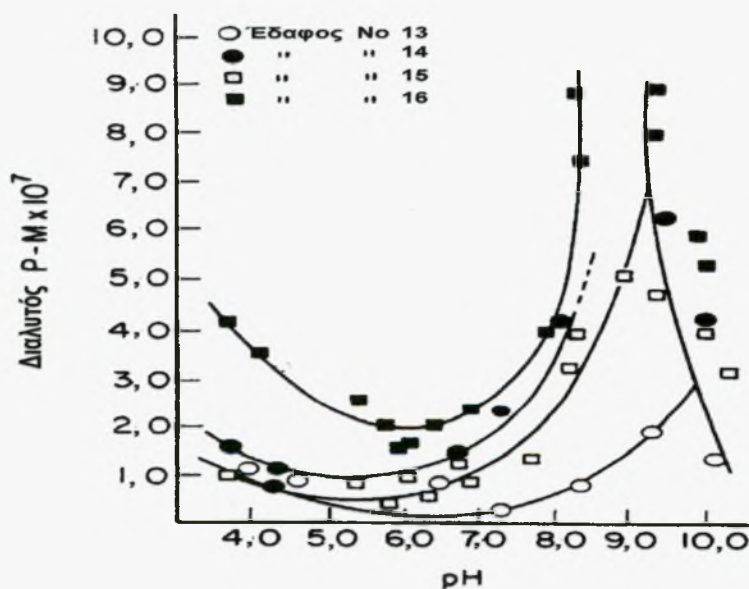
Η μη συνέχεια των καμπυλών αυτών αποδόθηκε στην κατακρήμνιση του οκταφωσφορικού ασβεστίου. Στην πράξη η σχέση αυτή είναι δυνατόν να προσδιοριστεί με εξισορρόπηση του εδάφους με διάλυμα άλατος του ασβεστίου, όπου το ανιόν του να ακολουθεί την προσρόφηση με μη-ειδικούς ιονικούς δεσμούς, (π.χ. το χλώριο) με την προσθήκη βέβαια στο διάλυμα ποσοτήτων φωσφόρου.

Στην εικόνα 3.4 παρουσιάζεται η επίδραση της τιμής του pH στην ισόθερμη καμπύλη του φωσφόρου του εδάφους (Bagshaw et al., 1972). Το έδαφος έχει την

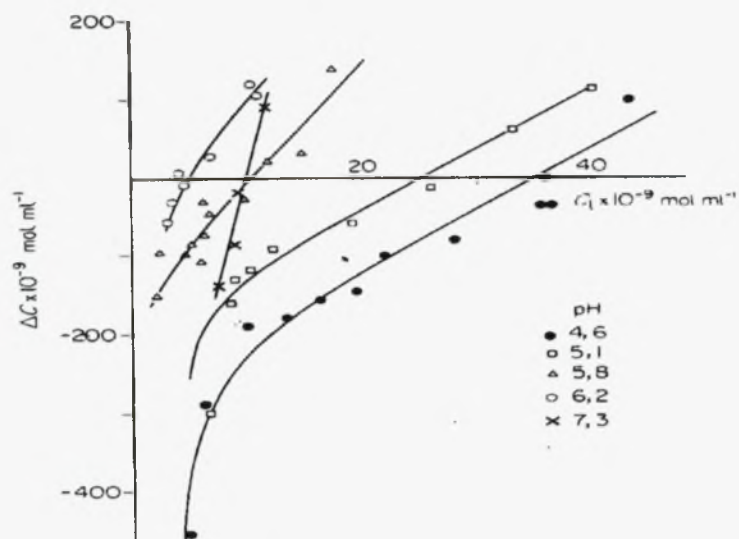
τάση να ρυθμίζει το γινόμενο ενεργοτήτων $(Ca)^{1/2} \times (H_2PO_4)$ στην κατάσταση ισορροπίας του με το διάλυμα.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων του φωσφόρου που αποκτήθηκαν θα εξαρτώνται από την ισχύ του διαλύματος του $CaCl_2$ που χρησιμοποιήθηκε. Μια ιονική ισχύς ενός εκχυλιστικού διαλύματος ίση με την ιονική ισχύ του εδαφικού διαλύματος στους εδαφικούς πόρους θα προκαλέσει την ελάχιστη διατάραξη του φωσφόρου, που προσροφήθηκε στο σημείο εκείνο όπου δεν παρατηρείται εκρόφιση ή προσρόφιση.

Η συγκέντρωση του φωσφόρου στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας όπου δεν παρατηρείται εκρόφιση ή προσρόφιση του φωσφόρου ($\Delta p=0$) όπως και η κλίση των ισόθερμων καμπυλών, εξαρτώνται από την τιμή του pH όπως παρουσιάζεται και στην εικόνα (3.4). Χρονική διάρκεια μισής ώρας είναι αρκετή για να επιτευχθεί ισορροπία. Η κατάσταση της ισορροπίας εξαρτάται από τη σχετική πίεση του CO_2 , από τη μικροβιακή δραστηριότητα (White, 1964) και από τις ανισότητες του δυναμικού του φωσφορικού ασβεστίου που χρησιμοποιήθηκε στα δείγματα (Beckett και White, 1964).



Εικόνα 1.4. Σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του φωσφόρου και της τιμής του pH του διαλύματος σε 4 εδάφη (Murrman και Peech, 1969).



Εικόνα 1.5. Η επίδραση της τιμής του pH στην ισόθερμη καμπύλη του εδάφους (Bagshaw et al., 1972)

1.8. Χρήση χημικής κλασμάτωσης για τον προσδιορισμό του φωσφόρου

Η χημική κλασμάτωση χρησιμοποιήθηκε από τους Chang και Jackson (1957) και αποτελεί ένα μόνο μέρος των χημικών μεθόδων για τον προσδιορισμό του φωσφόρου στο έδαφος. Το έδαφος εκχυλίζεται διαδοχικά με:

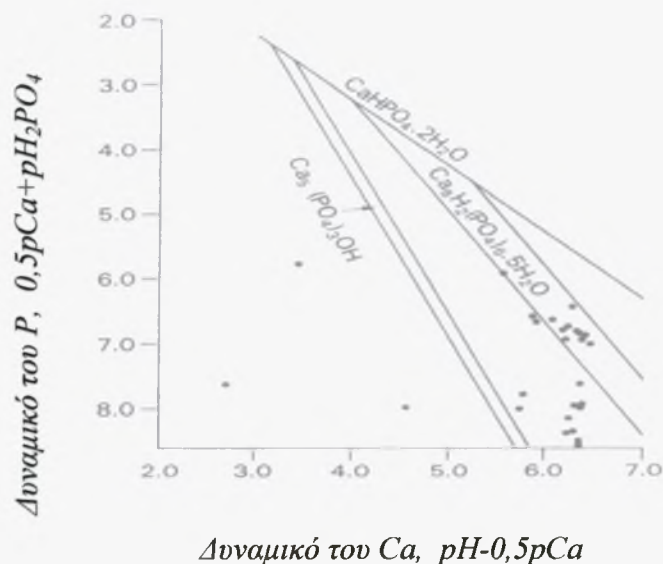
- I. Ουδέτερο 0,5M NH_4F για να προσδιοριστεί το φωσφορικό αργίλιο.
- II. 0,1M NaOH για να προσδιοριστεί ο φωσφορικός σίδηρος.
- III. 0,25M H_2SO_4 για τον προσδιορισμό του φωσφορικού ασβεστίου.
- IV. Βιθινικό νάτριο με ρυθμιστικό διάλυμα κιτρικού οξέος για τον προσδιορισμό της διαλυτής αναγωγικής μορφής του φωσφορικού σιδήρου.
- V. Τελικά, το έδαφος εκχυλίζεται με ουδέτερο διάλυμα 0,5M NH_4F για τον προσδιορισμό της διαλυτής αναγωγικής μορφής του φωσφορικού αργιλίου.

1.9. Χρήση των σταθερών διάστασης για τον προσδιορισμό των διάφορων ενώσεων του φωσφορικού ασβεστίου

Η μέθοδος αυτή έχει ως σκοπό τον προσδιορισμό του P του εδάφους θεωρώντας ότι υπάρχει συμβατότητα μεταξύ της συγκέντρωσης του P στο διάλυμα και του συντελεστή διάστασης σε χημικώς καθαρά φωσφορικά ορυκτά. Η μέθοδος αυτή αρχικά χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των διάφορων χημικών ενώσεων του φωσφορικού ασβεστίου (Larsen, 1967). Οι διάφορες χημικές ενώσεις του φωσφορικού ασβεστίου βρίσκονται στα εδάφη με μειούμενη διαλυτότητα:

- I. Φωσφορικό μονοασβέστιο, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Το φωσφορικό μονοασβέστιο είναι υδατοδιαλυτό και αντιδρά στο έδαφος και σχηματίζει ενώσεις λιγότερο διαλυτές.
- II. Φωσφορικό διασβέστιο, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και η άνυδρος μορφή του φωσφορικού διασβεστίου, CaHPO_4 .
- III. Φωσφορικό οκτασβέστιο, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- IV. Φωσφορικό τριασβέστιο, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Το φωσφορικό τριασβέστιο σχηματίζεται από το υδατικό διάλυμα με το σχηματισμό ιζήματος.
- V. Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{OH}$ και φθοριοαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Μετρήσεις για τη διάσταση του φωσφόρου παρουσιάστηκαν σε διαγράμματα διάστασης με διαφορετικούς τρόπους. Για τα ασβεστούχα εδάφη προτιμάται να παρουσιάζεται το δυναμικό του φωσφόρου ($0,5p \text{Ca}^{2+} + p \text{H}_2\text{PO}_4^-$) σε σχέση με το δυναμικό του ασβεστίου ($p\text{H}^+ - 0,5p\text{Ca}^{2+}$). Στην εικόνα 3.5 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ του φωσφόρου και των δυναμικών των διαφόρων ενώσεων του φωσφορικού ασβεστίου σε εδάφη.



Εικόνα 1.6 Σχέση μεταξύ των φωσφορικών και των δυναμικών του ασβεστίου του φωσφορικού ασβεστίου (από τον Aslyng, H.C., Roy. Vet. Agric. Coll., Copenhagen, Yearbook, p.1, 1954)

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα 10 mM CaCl_2 . Η τιμή της συγκέντρωσης του ασβεστίου στο διάλυμα αυτό είναι περίπου η αυτή με τη συγκέντρωση του ασβεστίου σε ασβεστούχα εδάφη. Αν η τιμή της συγκέντρωσης παραμένει 10 mM, η τιμή του $0,5 \text{ pCa}^{2+}$ είναι περίπου 1,2 υπολογιζόμενη με βάση το συντελεστή ενεργότητας. Η τιμή του pH_2PO_4^- υπολογίζεται από τη συνολική ανόργανη συγκέντρωση του διαλύματος, των σταθερών διάστασης του φωσφορικού οξέος και από τους συντελεστές ενεργότητας των φωσφορικών ιόντων. Τα δυναμικά του ασβεστίου και του φωσφόρου των ενώσεων του φωσφορικού ασβεστίου παρουσιάζονται παρακάτω.

1.10. Ανταλλάξιμος φώσφορος

Το ραδιοϊσότοπο του φωσφόρου ^{32}P έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό ποσοτήτων ανταλλάξιμου φωσφόρου στο έδαφος. Ο P του εδάφους ανταλλάσσεται από το ραδιοϊσότοπο του φωσφόρου. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται να χρησιμοποιηθεί κάποιο άλλο ανιόν όπως τα όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-).

Διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου $\text{pH}=8,5$, (διάλυμα του Olsen) έχει χρησιμοποιηθεί για εκχύλιση φωσφόρου από το έδαφος. Η μέθοδος του Olsen παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 3.13 του βιβλίου αυτού. Το ραδιοϊσότοπο ^{32}P έχει ιδιότητες που η μισή διάρκεια ζωής και η ραδιενεργός εκπομπή παρέχει τη δυνατότητα στο ^{32}P να ακολουθήσει την τύχη αυτού στο έδαφος.

Η θεωρητική προσέγγιση της μεθόδου αυτής είναι ότι όταν το ραδιοϊσότοπο ^{32}P προστεθεί στο έδαφος τότε επιτυγχάνεται χημική ισορροπία μεταξύ αυτού και του κλάσματος του φωσφόρου που είναι στο έδαφος και προσλαμβάνεται από τα φυτά. Το κλάσμα αυτό καλείται "Labile pool" και περιλαμβάνει το P του εδαφικού διαλύματος ή το φώσφορο που μπορεί να μετατραπεί σε P του εδαφικού διαλύματος. Όταν ^{32}P προστεθεί σε εδαφικό αιώρημα τότε ο P της στερεής φάσης του εδάφους θα αντικατασταθεί από το ^{32}P και θα επιτευχθεί ισορροπία στο σύστημα.

Η μελέτη της διαθεσιμότητας του φωσφόρου του εδάφους ενισχύθηκε σημαντικά από τις παρατηρήσεις επί της διαλυτότητας και ανταλλαγής του ^{32}P . Όταν διάλυμα ραδιενεργού φωσφόρου ^{32}P , προστεθεί σε διάλυμα μη ραδιενεργού φωσφόρου θα επιτευχθεί μια χημική ισορροπία, ο δε λόγος των ραδιενεργών και μη ραδιενεργών ατόμων θα είναι σταθερός στο σύστημα.

$$\frac{\text{ολική ποσότητα } ^{31}\text{P}}{\text{ολική ποσότητα } ^{31}\text{P}} = \frac{^{31}\text{P στο δείγμα}}{^{32}\text{P στο δείγμα}}$$

Η πορεία αυτή ονομάζεται πορεία διαλυτότητας των ισοτόπων και παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού του ^{31}P . Στην περίπτωση του εδάφους όπου τα στοιχεία είναι με τη μορφή ιόντων στο εδαφικό διάλυμα αλλά και προσροφημένα στη στερεή φάση του εδάφους, παρατηρείται η πορεία της διαλυτότητας και η πορεία της ανταλλαγής.

Για μια επιφάνεια στην οποία τα ιόντα βρίσκονται σε σταθερή ανταλλαγή με τα χημικώς ενεργά ιόντα του διαλύματος η προσθήκη ισότοπου ^{32}P θα δράσει ως εξής:



Όπου E είναι το ιόν ^{31}P και E* είναι το ισότοπο ^{32}P στην κατάσταση ισορροπίας. Οπότε:

$$\frac{E^* \text{ ανταλλάξιμο}}{E^* \text{ διαλυτό}} = \frac{E \text{ ανταλλάξιμο}}{E \text{ διαλυτό}}$$

Η αρχή αυτή αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό του διαθέσιμου φωσφόρου του εδάφους (McAuliffe et al., 1947). Η προηγούμενη εξίσωση παρουσιάζεται και ως εξής:

$$\frac{{}^{32}\text{P}_{\text{ανταλλάξιμος}}}{{}^{32}\text{P}_{\text{διαλυτός}}} = \frac{{}^{31}\text{P}_{\text{ανταλλάξιμος}}}{{}^{31}\text{P}_{\text{διαλυτός}}}$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του ^{31}P ανταλλάξιμου γιατί όλοι οι όροι της εξίσωσης αυτής προσδιορίζονται πειραματικά. Ο ^{31}P διαλυτός και ^{32}P διαλυτός εκφράζουν τις συγκεντρώσεις του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα και του ^{32}P αντίστοιχα στο εδαφικό διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας. Η ποσότητα ^{32}P ανταλλάξιμο υπολογίζεται ως η διαφορά της ποσότητας του ^{32}P που προστίθεται στο εδαφικό αιώρημα και της ποσότητας αυτού στο εδαφικό διάλυμα με την αποκατάσταση της ισορροπίας στο σύστημα.

Η τεχνική των ραδιοϊσοτόπων όπως αναπτύχθηκε από τους ερευνητές McAuliffe et al. (1947), βελτιώθηκε από τους Russel et al., (1954). Οι ερευνητές αυτοί ανέπτυξαν μια ταχεία εργαστηριακή μέθοδο για τον προσδιορισμό του ανταλλάξιμου (διαθέσιμου) φωσφόρου. Διαπιστώθηκε ότι δεν επιτυγχάνεται πλήρη ισορροπία των ισότοπων σε εργαστηριακές συνθήκες και αναγνώρισαν ότι μετά από χρόνο ο ρυθμός μειώνεται σημαντικά. Οι Russel et al., (1954) επέλεξαν τις 48 ώρες ως χρόνο ανακίνησης του αιωρήματος του εδάφους με το ραδιοϊσότοπο του φωσφόρου για να προσδιορίσουν τον ολικό ανταλλάξιμο φώσφορο.

Ο ολικός ανταλλάξιμος P ορίζεται ως E ή ανταλλάξιμη τιμή. Για τον προσδιορισμό του διαθέσιμου φωσφόρου επιτεύχθηκε μεγαλύτερη προσέγγιση από τον Larsen (1952) με τη βοήθεια του ^{32}P . Σύμφωνα με τη μέθοδο του Larsen το έδαφος αναμιγνύεται πολύ καλά με φορέα ελεύθερο ^{32}P σαν διαλυτός P. Για τα πειράματα αυτά ως βιολογικό υλικό χρησιμοποιήθηκε το Λόλλιο το πολυετές (*Lolium perenne*). Το Λόλλιο το πολυετές έχει τη δυνατότητα να αναβλαστάνει μετά από κάθε κοπή του υπεργείου τμήματος των φυτών. Επίσης η μεγάλη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου του φυτού αυτού διευκολύνει τη διαλυτότητα του ^{32}P στο έδαφος. Με βάση την εξίσωση διαλυτότητας του ισοτόπου μπορεί να υπολογιστεί η τιμή L (Labile value).

$$L = \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) X$$

Όπου C_0 και C είναι οι ειδικές ενεργότητες του φωσφόρου που προστέθηκε στο έδαφος και του φωσφόρου των φυτών αντίστοιχα, και X είναι η ποσότητα του φωσφόρου που προστέθηκε στο έδαφος.

Η τιμή L είναι ανεξάρτητη από την ποσότητα του φωσφόρου που προστέθηκε στο έδαφος όπως και ανεξάρτητη του χρόνου γεγονός που ενισχύει την άποψη ότι η ισότοπη ισορροπία επιτυγχάνεται κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου των φυτών *Lolium perenne*. Η τιμή L είναι η ποσότητα του φωσφόρου του εδάφους που είναι διαθέσιμη στα φυτά. Έχει οριστεί ότι η τιμή L είναι το άθροισμα της ποσότητας του φωσφόρου στο έδαφος και του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας των ισοτόπων.

Η ποσότητα αυτή ανταλλάσσεται με τα ορθοφωσφορικά ιόντα που προστίθενται στο έδαφος όπως υπολογίζεται στο σύστημα του Larsen με τα καλλιεργούμενα φυτά. Η βασική έννοια είναι ότι οι τιμές E και οι τιμές L είναι ίδιες. Οι τιμές E ή οι τιμές L υπολογίζουν το ευμετάβλητο απόθεμα (Labile Pool) του P με μόνη τη διαφορά ότι η τιμή E προσμετράται με χημικές εκτιμήσεις στο εδαφικό διάλυμα ενώ για τα φυτά χρησιμοποιείται η τιμή L. Αυτό ισχύει για μεγάλες συσχετίσεις μεταξύ των δύο εκτιμήσεων.

Τονίζεται από τον Larsen (1967) ότι οι εκτιμήσεις δεν είναι ίδιες, ακριβώς γιατί η ανταλλαγή των ραδιοϊσοτόπων ^{32}P συμβαίνει σε διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος για τον προσδιορισμό των τιμών E και L. Η τιμή E αναφέρεται στην επιφάνεια του εδάφους όπου δεν παρατηρείται μετακίνηση φωσφόρου. Για την τιμή

L η περιεκτικότητα της υγρασίας του εδάφους είναι μικρότερη της υδατοικανότητας και ότι αν συμβεί μικρή απομάκρυνση του φωσφόρου μπορεί να προκαλέσει διαλυτότητα σε μεγαλύτερη έκταση από ότι θα συνέβαινε μόνο από την ανταλλαγή των ισοτόπων.

Η τιμή L δίνει τις καλύτερες μετρήσεις για τον παράγοντα ποσότητα (quantity factor). Στον αγρό η τιμή L εξαρτάται από τον όγκο του εδάφους που αξιοποιείται από τις ρίζες των φυτών, από το βάθος του εδάφους, από τις φυσικές συνθήκες της εδαφικής κατατομής και από την υγρασία του εδάφους στην εδαφική κατατομή (Williams, 1970).

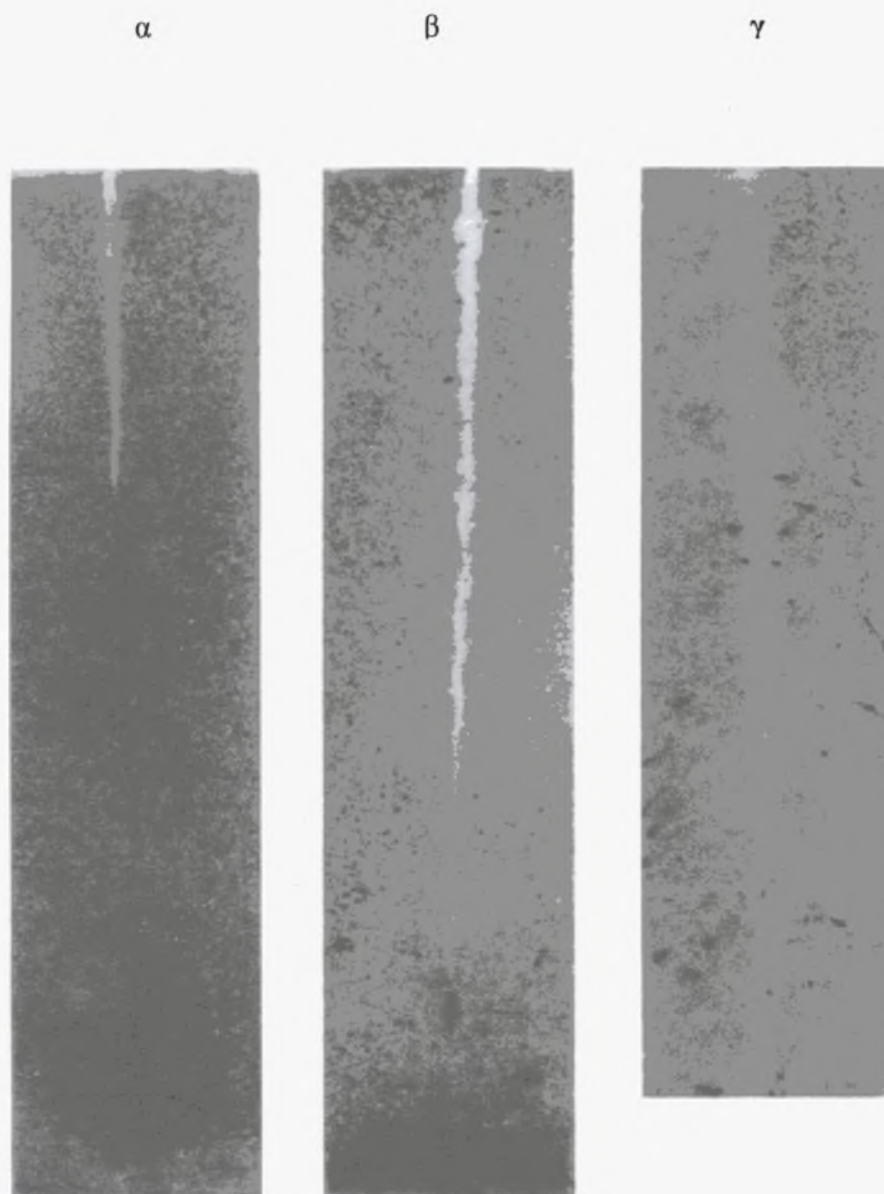
1.11. Η μικρή κινητικότητα του φωσφόρου και ο ρόλος των μυκόρριζων

✓ Επειδή η προσρόφηση του φωσφόρου από τη στερεή φάση του εδάφους είναι ισχυρή και από το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα είναι μικρές η συνεισφορά της μαζικής ροής στην πρόσληψη του φωσφόρου από τις ρίζες είναι πολύ μικρή, οι δε ρυθμοί διάχυσής του είναι βραδείς. Επομένως οι ρίζες των φυτών προσλαμβάνουν φώσφορο μόνο από την περιοχή που βρίσκεται κοντά στη ρίζα.

Με τη χρήση τεχνικών με ραδιοϊσότοπα (Εικόνα 3.6), η έκταση της περιοχής εξάντλησης (κανονικά καλείται ζώνη εξάντλησης) έχει υπολογιστεί (Εικόνα 3.7). Για παράδειγμα η μεγαλύτερη ποσότητα φωσφόρου που εφοδιάζονται τα σιτηρά συμβαίνει κατά την έντονη περίοδο ανάπτυξης αυτών (εικόνα 4.3) η δε ζώνη εξάντλησης του φωσφόρου έχει ακτίνα 2-3 mm γύρω από τις ρίζες. Επομένως το εκτεταμένο ριζικό σύστημα έχει μεγάλη σημασία για τον επαρκή εφοδιασμό των φυτών με θρεπτικά στοιχεία.

Η μεγάλη σημασία ης μικρής κινητικότητας του φωσφόρου στη θρέψη των φυτών φάνηκε σε πειράματα φυτών σε γλάστρες το 1980 στον Πειραματικό Σταθμό του Rothamsted της Αγγλίας. Δέκα διαφορετικά εδάφη με μικρή περιεκτικότητα σε φώσφορο λιπάνθηκαν με 5 δόσεις φωσφορικών λιπασμάτων. Ο διαθέσιμος P προσδιορίστηκε με τη μέθοδο του όξινου ανθρακικού νατρίου.

Κάθε δείγμα εδάφους χωρίστηκε στα δύο. Η μισή ποσότητα του εδάφους απολυμάνθηκε με ακτίνες γ και η υπόλοιπη αφέθηκε στη φυσική κατάσταση. Η ακτινοβολία σκότωσε τους μικροοργανισμούς του εδάφους.



Εικόνα 1.7 Η χρήση τεχνικών με ραδιοϊσότοπα για τη μελέτη των ζωνών εξάντλησης του φωσφόρου γύρω από ρίζες φυτών *Brassica napus* που καλλιεργούνται σε στήλες εδάφους με ^{32}P . Οι στήλες εδάφους είχαν διαστάσεις 9cm μήκος x 2cm πλάτος και 0,5 cm πάχος. Το έδαφος ήταν αμμώδες (<0,15mm). Η σκοτεινή πλευρά της εικόνας προκλήθηκε από ακτινοβολία των ραδιοϊσοτόπων. Οι λευκές περιοχές δείχνουν ότι το έδαφος έχει εξαντληθεί από φώσφορο εξαιτίας της απορρόφησης αυτού από τα φυτά. Οι μαύρες κηλίδες στις κύριες ρίζες καθώς και στα πλευρικά ριζίδια των φυτών

υποδηλώνουν συσσώρευση φωσφόρου.(α) Μετά από περίοδο ανάπτυξης 2 ημερών, (β) Μετά από περίοδο ανάπτυξης 4 ημερών και (γ) Μετά από περίοδο ανάπτυξης 7 ημερών.

- Στα εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις εκχυλιζόμενου P τα μυκόρριζα δεν αύξησαν την πρόσληψη του φωσφόρου από τα φυτά. Οι απαιτήσεις των φυτών σε φώσφορο καλύφθηκαν με διάχυση.
- Η μέγιστη απόδοση είναι μεγαλύτερη στα εδάφη που απολυμάνθηκαν, πιθανότατα εξαιτίας της απομάκρυνσης των παθογόνων ή στην ανοργανοποίηση του οργανικού N και P που συμβαίνει μετά την απολύμανση. Στην περίπτωση αυτή τα μυκόρριζα πιθανόν να ενεργούν σαν παθογόνοι οργανισμοί και λαμβάνουν υδατάνθρακες από τα φυτά που τους φιλοξενεί με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης.

Εκτός των πειραμάτων αυτών και άλλα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με μυκόρριζα για να αυξηθούν οι ρυθμοί πρόσληψης του φωσφόρου από τα φυτά. Όμως αποδείχθηκε δύσκολος ο εμβολιασμός των σπόρων με μυκόρριζα για να εξασφαλιστεί ένας αποτελεσματικός τρόπος συμβίωσης .

Ο μόνος αποτελεσματικός τρόπος για να υπερνικηθεί η μικρή κινητικότητα του φωσφόρου είναι να τοποθετηθούν κόκκοι λιπάσματος κοντά στους σπόρους παρά να αναμιχθούν τα λιπάσματα μέσα στο έδαφος κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας. Οι ρίζες τότε αξιοποιούν καλά μικρό όγκο πλούσιο σε φώσφορο έδαφος. Όμως σε εντατικοποιημένη γεωργία το επίπεδο του P σε όλο το έδαφος ανυψώνεται με αποτέλεσμα αρκετή ποσότητα από το P είναι διαθέσιμη παρά τη μικρή κινητικότητα του φωσφόρου.

1.12. Πειράματα φυτών σε γλάστρες

Η προηγούμενη συζήτηση έδειξε τη χρησιμότητα των πειραμάτων με φυτά σε γλάστρες για τη μελέτη της διαθεσιμότητας του P. Όπως και στο κάλιο πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την αξιοποίηση του P από τα φυτά στον αγρό δεν ελήφθησαν υπόψη. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του P στα φυτά περιγράφεται με τεχνικές στην παράγραφο 3.14.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ο ΦΩΣΦΟΡΟΣ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ

2.1 Προσδιορισμός του φωσφόρου σε διάλυμα

Οι τιμές των συγκεντρώσεων του P στα εδαφικά διαλύματα και στα ύδατα στράγγισης κυμαίνονται μεταξύ 1 μM και 50 μM (0,03-2 mg P L^{-1}).

Για να προσδιοριστούν οι μικρές αυτές συγκεντρώσεις απαιτούνται τεχνικές οι οποίες είναι ακριβείς σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η μέθοδος του φασματοφωτόμετρου είναι πολύ ακριβής, κατά την οποίαν ο P και το μολυβδαινικό αμμώνιο σχηματίζουν ένα σύμπλοκο το οποίο ανάγεται με ασκορβικό οξύ για να σχηματιστεί ένα μπλε χρώμα στο διάλυμα. Η ερυθρή ακτινοβολία περνάει διαμέσου του διαλύματος που απορροφάται, ο δε βαθμός απορρόφησης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του φωσφόρου στο διάλυμα. Το φασματοφωτόμετρο χρησιμοποιείται για να μετρηθεί η απορρόφηση της ακτινοβολίας.

Βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου

Αντιδραστήρια

Διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου Διαλύονται 12g κονιοποιημένου μολυβδαινικού αμμωνίου, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, και 0,33g $\text{K.SbO C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ σε 600 mL αποσταγμένο ύδωρ. Προστίθενται πολύ αργά 148 mL πυκνό θεϊκό οξύ (περίπου 98% m/m H_2SO_4), ΠΡΟΣΟΧΗ, και στη συνέχεια αραιώνονται μέχρι όγκου 1L. Στη συνέχεια 125 mL από το διάλυμα αυτό αναμιγνύεται με 875 mL αποσταγμένο ύδωρ. Το διάλυμα διατηρείται σε σκοτεινό και ψυχρό μέρος.

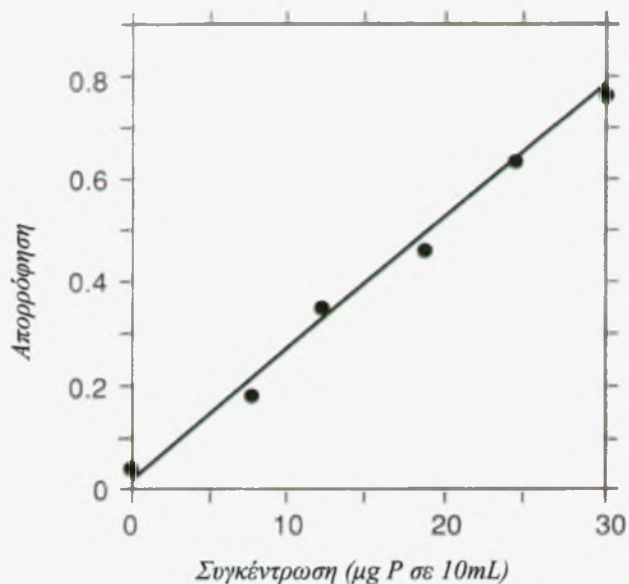
Πρότυπο διάλυμα φωσφόρου. Το ορθοφωσφορικό δισόξινο κάλιο, KH_2PO_4 , ξηραίνεται στους 105°C για μια ώρα και ψύχεται στο ξηραντήρα. Διαλύονται 1,099g σε αποσταγμένο ύδωρ και στη συνέχεια προστίθεται 1 mL πυκνό υδροχλωρικό οξύ (περίπου 36% m/m HCl) και στη συνέχεια αραιώνεται μέχρι όγκου 250 mL. Το διάλυμα αυτό περιέχει 1 mg P mL^{-1} . Προστίθεται μια σταγόνα τουλουόλης και διατηρείται για μερικές ημέρες.

Διάλυμα ασκορβικού οξέος. Διαλύονται 1,5g ασκορβικού οξέος, $C_6H_8O_6$, σε αποσταγμένο ύδωρ, και στη συνέχεια αραιώνεται με αποσταγμένο ύδωρ μέχρι της χαραγής 10 mL. Κάθε μέρα παρασκευάζεται νέο διάλυμα.

Καθαρά γυάλινα σκεύη. Τα σιφόνια και οι ογκομετρικές φιάλες πρέπει να κλείνονται προσεκτικά. Τα σκεύη αυτά μουσκεύονται σε πυκνό θειικό οξύ για χρονικό διάστημα 24h ή στο "Decon" ή σε ύδωρ της βρύσης και με απιονισμένο ύδωρ.

2.2. Μέθοδος

Από το διάλυμα 1 mg P mL^{-1} μεταφέρονται με σιφόνιο 10mL σε ογκομετρική φιάλη 100 mL το δε διάλυμα αραιώνεται μέχρι τη χαραγή προκειμένου να παρασκευαστεί διάλυμα που να περιέχει $100 \text{ } \mu\text{g P mL}^{-1}$. Σε ογκομετρική φιάλη του 1L μεταφέρονται με σιφόνιο 10mL από το διάλυμα που περιέχει $100 \text{ } \mu\text{g P mL}^{-1}$ και αραιώνεται μέχρι τη χαραγή για να παρασκευαστεί διάλυμα που να περιέχει $1 \text{ } \mu\text{g P mL}^{-1}$. Σε έξι ογκομετρικές φιάλες των 100mL μεταφέρεται με σιφόνιο 0, 5, 10, 15, 20 και 30 mL από το διάλυμα συγκέντρωσης $1 \text{ } \mu\text{g P mL}^{-1}$. Σε κάθε φιάλη προστίθεται αποσταγμένο ύδωρ όγκου 80mL και γίνεται καλή ανάμιξη. Σε κάθε ογκομετρική φιάλη που περιέχει το παραπάνω διάλυμα προστίθενται 8 mL μολυβδαινικού αμμωνίου και 8 mL διαλύματος ασκορβικού οξέος. Αραιώνεται μέχρι τη χαραγή, αναμιγνύεται καλά το διάλυμα και αφήνεται να ηρεμήσει για 20 min προκειμένου να δημιουργηθεί χρώμα. Τα πρότυπα αυτά διαλύματα περιέχουν 0, 5, 10, 15, 20 και 30 $\mu\text{g P}$ στις ογκομετρικές φιάλες των 100 mL. Μετά από 1h μετράται η απορρόφηση στα 840-880 nm, με κυψελίδα 1 cm. Στην αρχή το όργανο μηδενίζεται με το διάλυμα που περιέχει 0 $\mu\text{g P}$ και στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση στα υπόλοιπα 5 πρότυπα διαλύματα με τη σειρά περιεκτικότητας σε διάλυμα P. Στην αρχή κατασκευάζεται η ενδεικτική καμπύλη βαθμονόμησης (εικόνα 3.9). Μετά την κατασκευή της ενδεικτικής καμπύλης βαθμονόμησης (εικόνα 3.9) ακολουθεί η μέτρηση του αγνώστου διαλύματος.



Εικόνα 2.1. Ενδεικτική καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτόμετρου για το φώσφορο.

2.3. Μέτρηση ενός άγνωστου διαλύματος

Το εδαφικό διάλυμα ή δείγματα νερού μπορεί να μετρηθούν ως εξής: Με σιφόνιο μεταφέρονται 5 mL από το δείγμα του άγνωστου διαλύματος σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL συγχρόνως δε παρασκευάζονται τα πρότυπα διαλύματα. Το παραπάνω δείγμα του άγνωστου διαλύματος αραιώνεται με 80 mL αποσταγμένου ύδατος και στη συνέχεια αναπτύσσεται το χρώμα όπως και στα πρότυπα διαλύματα. Μετά τη βαθμονόμηση του οργάνου εισάγεται το διάλυμα και σημειώνεται η ένδειξη του οργάνου. Με βάση την ενδεικτική καμπύλη που έχει κατασκευαστεί, αντιστοιχίζεται η ένδειξη του οργάνου για το διάλυμα και σημειώνεται η συγκέντρωση του P σε μg σε 100 mL.

Υπολογισμοί

Περίληψη της μεθόδου

Δείγμα νερού ($\mu\text{g P mL}^{-1}$)



5mL → 100mL : μgP σε 100mL

Παράδειγμα

Με βάση την πρότυπη καμπύλη η συγκέντρωση του P είναι 2,5 μg P σε 100 mL. Το διάλυμα προήλθε από τα 5 mL δείγματος νερού. Επομένως το δείγμα αυτό του νερού έχει $2,5/5=0,5 \text{ μg P mL}^{-1}$. Η συγκέντρωση αυτή του P μπορεί να εκφραστεί σε molarity ως εξής:

$$0,5 \times 10^{-3} \text{ gL}^{-1} / 31 \text{ gmol}^{-1} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ molPL}^{-1} \text{ ή } 16 \mu\text{M}$$

2.4. Φώσφορος στο εδαφικό διάλυμα

Αν το παραπάνω δείγμα που μετρήθηκε η συγκέντρωση του P, είναι ένα εκχύλισμα εδάφους με ύδωρ (100g από αεροξηραθέν έδαφος + 100 mL αποσταγμένο ύδωρ), η συγκέντρωση στο εκχύλισμα αυτό θα ήταν 16μM P με τη μορφή φωσφορικών. Τα φωσφορικά στο εδαφικό διάλυμα μπορεί να μετρηθούν η δε συγκέντρωση του P στο εκχύλισμα είναι ίδια με τη συγκέντρωση του P στο διάλυμα του υγρού εδάφους. Αν το αεροξηραθέν έδαφος περιέχει 5g H₂O στα 100g ξηρού εδάφους, τότε το εκχύλισμα περιέχει 95,24g ξηρού εδάφους και 104,76 mL ύδωρ αν ληφθεί υπόψη ότι υγρό έδαφος περιέχει 30 mL ύδωρ. Επομένως το εδαφικό διάλυμα αραιώθηκε περίπου 3 φορές η δε συγκέντρωση P μεταξύ 1 και 3. Αξίζει να αναφερθεί δε ότι η συγκέντρωση του P στο εδαφικό διάλυμα εξαρτάται από τη ρυθμιστική ικανότητα αυτού.

Η έκφραση της συγκέντρωσης

Αν ένα υγρό έδαφος στον αγρό περιέχει 30 mL εδαφικό διάλυμα στα 100g ξηρού εδάφους και στο διάλυμα η συγκέντρωση του P έχει τιμή $0,5 \text{ μg P mL}^{-1}$, η ποσότητα του P στο εδαφικό διάλυμα ανέρχεται σε $0,5 \times 30=15\mu\text{g}$. Η συγκέντρωση συνήθως εκφράζεται σε σχέση με τη μάζα εδάφους. Υπάρχουν 15μg P στο διάλυμα 100g ξηρού εδάφους, ή $15 \times 1000/100=150 \text{ μg διαλυτός P kg}^{-1}$ εδάφους.

2.5. Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης του φωσφόρου

Ο όρος «ισόθερμη καμπύλη» εκφράζει την καμπύλη που ενώνει τα σημεία (στο χάρτη ή σε γραφική παράσταση) σε συνθήκες της αυτής θερμοκρασίας. Ο P προσροφάται και εκροφάται από τα οξειδία και υδροξειδία του αργιλίου και σιδήρου ως και από τα ορυκτά της αργίλου. Στην περίπτωση δε αυτή η ισόθερμη καλείται *ισόθερμη προσρόφησης*

Αντιδραστήρια και όργανα

Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου, 0,4 M. Διαλύονται 14,7g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αποσταγμένο ύδωρ και το διάλυμα αραιώνεται με την προσθήκη αποσταγμένου νερού μέχρι τη χαραγή 250 mL.

Πρότυπο διάλυμα φωσφόρου. Το ορθοφωσφορικό δισόξινο κάλιο, KH_2PO_4 , ξηραίνεται στους 105°C για 1h και ψύχεται στο ξηραντήρα. Διαλύονται 2,197g KH_2PO_4 σε αποσταγμένο ύδωρ και το διάλυμα αραιώνεται με την προσθήκη αποσταγμένου νερού μέχρι τη χαραγή 250 mL. Με το σιφόνιο μεταφέρονται 25 mL από το διάλυμα αυτό σε ογκομετρική φιάλη 500 mL και αραιώνεται με αποσταγμένο ύδωρ μέχρι τη χαραγή. Η ογκομετρική αυτή φιάλη περιέχει $100 \mu\text{g P mL}^{-1}$.

Πρότυπα διαλύματα φωσφόρου σε διάλυμα 10 mM χλωριούχου ασβεστίου. Σε έξι ογκομετρικές φιάλες του 1L μεταφέρονται με σιφόνιο 0, 0,5, 1, 2, 3 και $5 \mu\text{g P mL}^{-1}$ σε διάλυμα 10 mM CaCl_2 .

Φυγοκεντρικοί σωλήνες με πώματα.

Φασματοφωτόμετρο τύπου Shimadzu UV-120-01 με μέγιστο απορρόφησης 870nm.

Μέθοδος

Σε έξι φυγοκεντρικούς σωλήνες ζυγίζονται 2,5g ($\pm 0,01$) αεροξηραθέν έδαφος (<2mm). Με το σιφόνιο μεταφέρονται στους φυγοκεντρικούς σωλήνες 25 mL από τα πρότυπα διαλύματα των φωσφορικών διαλυμάτων. Οι φυγοκεντρικοί σωλήνες πωματίζονται με τα πώματα και τοποθετούνται στον ανακινητήρα για ανακίνηση 24 ωρών ή ανακινούνται με τα χέρια περιοδικά κατά τη διάρκεια των 24 ωρών. Τα εκχυλίσματα διηθούνται με ηθμό Whatman No 41 σε πλαστικές φιάλες αφού

προηγουμένως απορριφθούν οι πρώτες σταγόνες του εκχυλίσματος. Ακολουθώντας τη μέθοδο που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.9 το φασματοφωτόμετρο βαθμονομείται.

Από τα παραπάνω πρότυπα διαλύματα του P ($0-5 \mu\text{g P mL}^{-1}$) λαμβάνονται δείγματα όγκου 5 mL για δημιουργία χρώματος. Οι ογκομετρικές φιάλες των 100 mL που περιέχουν τα διαλύματα χρώματος μπλε θα περιέχουν 0, 2,5, 5, 10, 15 και 25 μgP . Μετά τη διήθηση των έξι εκχυλισμάτων λαμβάνονται 5 mL από το καθένα για την ανάπτυξη χρώματος όπως περιγράφηκε παραπάνω για ανάπτυξη χρώματος σε άγνωστο διάλυμα.

Υπολογισμοί

Σε κάθε φυγοκεντρικό σωλήνα υπολογίζεται η τελική συγκέντρωση του διαλύματος ($\mu\text{g P mL}^{-1}$) και η ποσότητα του P που προσροφήθηκε ή εκροφήθηκε κατά τη διάρκεια της ανακίνησης ($\mu\text{g P g}^{-1}$ εδάφους).

Παράδειγμα

Ένα διάλυμα αρχικά περιέχει $2 \mu\text{g P mL}^{-1}$. Μετά την ανακίνηση, το μπλε σύμπλοκο αναπτύχθηκε και 100mL από έγχρωμο διάλυμα περιέχει 5,2 μg .

1. Η τελική συγκέντρωση: Τα 5 mL από το διήθημα περιείχαν 5,2 $\mu\text{g P}$. Επομένως η συγκεκριμένη είχε τιμή $5,2/5=1,04 \mu\text{g P mL}^{-1}$
2. Η αρχική ποσότητα του P στο διάλυμα ήταν $5 \mu\text{g mL}^{-1} \times 25 \text{ mL}=125 \mu\text{g P}$. Η τελική ποσότητα του P ήταν $1,04 \times 25=26 \mu\text{g P}$.
3. Η ποσότητα του P που απομακρύνθηκε από το διάλυμα ήταν $125-26=99 \mu\text{g P}$. Η ποσότητα αυτή προσροφήθηκε από τα 2,5g εδάφους. Επομένως,

$$\text{Ποσότητα P που προσροφήθηκε} = 99/2,5=39,6 \mu\text{g P}^1 \text{g} \text{ (Παρατήρηση 1).}$$

ή

$$\text{Ποσότητα P που προσροφήθηκε} (\mu\text{g g}^{-1})=10 \times (\text{αρχική συγκέντρωση} - \text{τελική συγκέντρωση}) (\mu\text{g P mL}^{-1})$$

το θετικό αποτέλεσμα δείχνει εκρόφηση.

Παρατήρηση 1

Οι μετρήσεις αυτές σχετίζονται με την προσρόφηση από 25 mL διαλύματος που προστέθηκε σε 2,5g αεροξηραθέντος εδάφους. Αν τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ξηρό έδαφος, τότε είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί το επί τοις εκατό ποσοστό υγρασίας του εδάφους. (π.χ. 5g H₂O στα 100g ξηρού εδάφους). Η μάζα του ξηρού εδάφους που χρησιμοποιήθηκε είναι 2,38g και οι υπολογισμοί προσαρμόζονται στην υπολογισθείσα ποσότητα του P που προσροφήθηκε. Η ποσότητα του νερού στο αεροξηραθέν έδαφος (0,12 mL στα 2,5g) είναι μικρή αν συγκριθεί με τον όγκο του διαλύματος 25 mL που προστέθηκε και κανονικά δε λαμβάνεται υπόψη στους υπολογισμούς.

2.6. Εκχύλιση του φωσφόρου του εδάφους με όξινο ανθρακικό νάτριο (Μέθοδος Olsen)

Ο P που εκχυλίζεται από το έδαφος με διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου μετρείται με τη μέθοδο του φωσφορομολυβδαινικού διαλύματος όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 3.11 (προσδιορισμός του P στο διάλυμα). Η ποσότητα του εκχυλίσιμου P χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό δεικτών διαθεσιμότητας P στο έδαφος. Η μέθοδος αυτή προτάθηκε από τους Olsen et al. (1954), για τα ασβεστολιθικά εδάφη των Κεντροδυτικών Η.Π.Α. αλλά στη συνέχεια διαδόθηκε ευρύτατα. Ο Olsen εισήγαγε τη χρησιμοποίηση διαλύματος όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO₃) 0,5M και pH 8,5 για να εκχυλίσει το P από τα ασβεστούχα, αλκαλικά, και ουδέτερα εδάφη. Αυτό το μέσο εκχύλισης μειώνει το ασβέστιο στο διάλυμα (μέσω της πτώσης του ανθρακικού ασβεστίου), και αυτή η μείωση ενισχύει τη διάλυση των ασβέστιο-φωσφορικών αλάτων. Επιπλέον, αυτό το διάλυμα εκχύλισης αφαιρεί το διαλυμένο και προσροφημένο P από επιφάνειες ανθρακικού ασβεστίου και οξειδίων του Fe. Το HCO₃⁻ αντικαθιστά αποτελεσματικά το P που είναι προσροφημένο στη στερεή φάση, το δε Na⁺ μειώνει την ενεργότητα του Ca²⁺ στο διάλυμα.

Αντιδραστήρια και όργανα

Διάλυμα πολυακρυλαμιδίου (Παρατήρηση 1). Διαλύονται 0,5g πολυακρυλαμιδίου σε αποσταγμένο ύδωρ όγκου 600 mL περίπου με συνεχή ανάδειξη μερικών ωρών και στη συνέχεια αραιώνεται με αποσταγμένο ύδωρ μέχρι όγκου 1L.

Διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου, 0,5 M. Διαλύονται 84g όξινου ανθρακικού νατρίου, NaHCO_3 , σε αποσταγμένο ύδωρ και προστίθενται 10 mL διαλύματος πολυακρυλαμιδίου και αραιώνεται μέχρι όγκου 2L διαλύματος πολυακρυλαμιδίου και αραιώνεται μέχρι όγκου 2L. Το pH ρυθμίζεται στο 8,5 ($\pm 0,02$) με διάλυμα NaOH με την προσθήκη μερικών σταγόνων διαλύματος NaOH (το διάλυμα NaOH παρασκευάζεται λίγο πριν από τη χρήση του). Διαλύονται 50g NaOH σε 100 mL αποσταγμένου νερού.

Θεικό οξύ περίπου 1,5 M. Σε αποσταγμένο ύδωρ προστίθενται 80 mL πυκνού H_2SO_4 (περίπου 98 m/m H_2SO_4) και αραιώνεται με αποσταγμένο ύδωρ μέχρι όγκου 1L.

(ΠΡΟΣΟΧΗ).

Φιάλες ανακίνησης με πόματα

Φασματόμετρο τύπου Shimadzu UV-120-01 με μέγιστο απορρόφησης 870nm.

Εκχύλιση

Ζυγίζονται 5g ($\pm 0,05$) αεροξηρανθέντος εδάφους (<2mm) σε κωνική φιάλη των 250 mL. Προστίθενται 100 mL διαλύματος NaHCO_3 (pH=8,5), η φιάλη πωματίζεται και ανακινείται για 30 min στους 20° C (Παρατήρηση 2). Το εκχύλισμα διηθείται με ηθμό Whatman N° 125 σε πλαστικές φιάλες αφού προηγουμένως απορριφθούν οι πρώτες σταγόνες. Διατηρείται το υπόλοιπο διήθημα για τον προσδιορισμό του P (παρατήρηση 3).

Μετρήσεις

Κατασκευάζεται η πρότυπη καμπύλη του οργάνου όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 3. Στη συνέχεια με το σιφώνιο μεταφέρονται 0-30 mL από το πρότυπο διάλυμα 1 $\mu\text{g P mL}^{-1}$ σε ογκομετρικές φιάλες 100 mL. Σε κάθε ογκομετρική φιάλη προστίθενται 5 mL διαλύματος όξινου ανθρακικού νατρίου. Στη συνέχεια σε κάθε

ογκομετρική φιάλη προστίθεται 1 mL διαλύματος 1,5 M H_2SO_4 και για να ελευθερωθεί το CO_2 η φιάλη ανακινείται κυκλικά. Δεν τοποθετούνται τα πώματα μέχρις ότου όλο το παραγόμενο CO_2 απομακρυνθεί από τη φιάλη. Αναπτύσσεται το μπλε χρώμα και μετράται η απορρόφηση όπως προηγουμένως.

Η συγκέντρωση του P στο εκχύλισμα μετράται ως ακολούθως :

Με σιφόνιο μεταφέρονται 5mL (παρατήρηση 3) σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL κατά τον ίδιο χρόνο που παρασκευάστηκαν τα πρότυπα διαλύματος. Προστίθεται 1mL διαλύματος 1,5M H_2SO_4 και η διαδικασία είναι όπως παραπάνω.

Η προσέγγιση της μεθόδου είναι ότι κατά την εκχύλιση, το εκχύλισμα αποκτά pH ουδέτερο έτσι ώστε οι συνθήκες για τη δημιουργία χρώματος είναι ίδιες όπως στο υδατικό εκχύλισμα της παραγράφου 3.11. Τα πρότυπα διαλύματα πρέπει να αντιπαραταχθούν με τα εκχυλίσματα. Επίσης αυτά περιέχουν όξινο ανθρακικό νάτριο και οξύ.

Υπολογισμοί

Περίληψη της μεθόδου

Αεροξηραθέν έδαφος (; mg P kg^{-1})



5g → 100 mL εκχύλισμα του εδάφους



5 mL → 100 mL διαλύματος μπλε χρώματος: $\mu\text{g P}$ σε 100 mL

Παράδειγμα.

Η ποσότητα P που μετρήθηκε στα 100 mL του διαλύματος χρώματος μπλε είναι 11,0 μg . Η ποσότητα αυτή προέρχεται από 5 mL του εκχυλίσματος. Στα 100 mL από

το εκχύλισμα υπάρχει $11 \times 100/5 = 220 \mu\text{g P} = 44.000 \mu\text{g}$ ή 44 mg P kg^{-1} αεροξηραθέντος εδάφους.

Οι υπολογισμοί παρουσιάζονται με απλούστερη μορφή ως εξής:

$$\text{mg P kg}^{-1} \text{ αεροξηραθέντος εδάφους} = 4 \times (\mu\text{g P στα } 100 \text{ mL διαλύματος χρώματος μπλε})$$

Αν το αεροξηραθέν έδαφος περιέχει 5g H₂O στα 100g ξηρού εδάφους τότε 4,76g ξηρού εδάφους χρησιμοποιήθηκε. Επομένως ο P που εκχυλίστηκε είναι $220 \times 1000/4,76 = 462.218 \mu\text{g}$ ή 46 mg P kg^{-1} ξηρού εδάφους.

Η χρήση όγκου εδάφους

Για αναλύσεις ρουτίνας χρησιμοποιείται κύπελλο όγκου 5 mL. Το έδαφος τοποθετείται στο κύπελλο χωρίς να συμπιεστεί και με τη βοήθεια σπάτουλας απομακρύνεται η περίσσεια του εδάφους. Το κύπελλο αυτό έχει εσωτερική διάμετρο 18 mm και εσωτερικό βάθος 19 mm (εικόνα 2.13). Στη διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται έδαφος όγκου 5 mL αντί μάζας 5g χωρίς να υπάρχουν αλλαγές σ' αυτή. Οι υπολογισμοί παρουσιάζονται με την απλούστερη μορφή ως εξής: mg P L^{-1} εδάφους = $4 \times (\mu\text{g P σε } 100 \text{ mL διαλύματος χρώματος μπλε})$. Στην παράγραφο 2.7 δίδονται οι απαραίτητες εξηγήσεις γιατί χρησιμοποιείται όγκος εδάφους.

Παρατήρηση 1.

Το πολυακρυλαμίδιο χρησιμοποιείται για να αποφευχθεί διασπορά της αργίλου όταν το έδαφος ανακινείται με διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου. Το πολυακρυλαμίδιο είναι οργανική ουσία με μεγάλο μοριακό βάρος η οποία σχηματίζει δεσμούς με τα σωματίδια της αργίλου.

Παρατήρηση 2

Η ποσότητα του P που εκχυλίζεται εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Αν δεν υπάρχει χώρος με σταθερή θερμοκρασία τότε χρησιμοποιείται χώρος με θερμοκρασία περίπου 20°C.

Παρατήρηση 3

Αν το εκχύλισμα έχει χρώμα καφέ εξαιτίας της οργανικής ουσίας ακολουθείται η κατασκευή της καμπύλης όπως περιγράφηκε. Προετοιμάζονται δύο δείγματα από το εκχύλισμα όπως αναφέρεται στην πορεία της μεθόδου με τον **αστερίσκο**. Προετοιμάζεται το ένα δείγμα όπως αναφέρεται στη μέθοδο αλλά στο άλλο δείγμα δεν προστίθεται ασκορβικό οξύ: απλά προστίθεται αποσταγμένο ύδωρ μέχρι τη χαραγή μετά την προσθήκη μολυβδαινικού αμμωνίου. Παρά το γεγονός ότι δημιουργείται μπλε χρώμα, απορρόφηση θα παρατηρηθεί στο διάλυμα χρώματος καφέ και το όργανο θα δώσει ένδειξη. Η διαφορά των ενδείξεων του οργάνου θα δώσει την ποσότητα P που έχει εκχυλιστεί.

2.7. Άλλες συμβατικές μέθοδοι προσδιορισμού του φωσφόρου του εδάφους

Ο τύπος του εδάφους και η τιμή του pH αυτού μας υπαγορεύει ποια μέθοδο θα χρησιμοποιήσουμε για τη μέτρηση του εδαφικού P. Συνοπτικά προτείνονται οι παρακάτω μέθοδοι:

Τύπος Εδάφους	pH	Ορυκτά	Μέθοδοι
Όξινο	< 6.0	Al-P, Fe-P, και Mn-P	Bray 1, Mehlich 1, Mehlich 3, Water, IIP, και AER
Ελαφρώς όξινο ως ελαφρώς αλκαλικό	6.0-7.2	Al-P, Fe-P, Mn-P, Mg-P, και Ca-P	Bray 1, Mehlich 1, Mehlich 3, Olsen, Water, IIP, και AER
Αλκαλικό, αβεστούχο	> 7.2	Ca-P and Mg-P	Olsen, Water, IIP, and AER

Η εκχύλιση του P με διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου (μέθοδος Olsen) χρησιμοποιείται για να κατανεμηθούν οι δείκτες διαθεσιμότητας του P στο έδαφος. Η μέθοδος αυτή ενδιαφέρει περισσότερο την ανάλυση του εδάφους. Εκτός από τη μέθοδο του Olsen υπάρχουν και άλλες συμβατικές μέθοδοι που η ιδιαιτερότητα κάθε μεθόδου έγκειται στη φύση του εκχυλιστικού διαλύματος που χρησιμοποιείται για

παραλαβή του P από το έδαφος. Οι αναλυτικές αυτές μέθοδοι είναι εμπειρικές και η επιδίωξη αυτών είναι η εκτίμηση των δύο μορφών (κλασμάτων) του P δηλαδή ο διαλυτός P + Διαθέσιμος P της στερεής φάσης του εδάφους. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι πλέον διαδεδομένες μέθοδοι προσδιορισμού του φωσφόρου του εδάφους καθώς και τα εκχυλιστικά διαλύματα των μεθόδων αυτών.

Πίνακας 2.1. Μέθοδοι προσδιορισμού του φωσφόρου του εδάφους καθώς και τα εκχυλιστικά διαλύματα αυτών.

Μέθοδος	Εκχυλιστικά διαλύματα	Μάζα εδάφους (g)	Όγκος εκχυλιστικού διαλύματος (mL)	Χρόνος ανακίνησης (min)
Morgan	0,7N CH ₃ COONa + 0.54N	5	25	30
Bray P1	0.03N NH ₄ F +0.025N HCl	2	20	5
Bray P2	0.03N NH ₄ F +0.1N HCl	2	20	5
Mehlich No 1	0.05N HCl + 0.025N H ₂ SO ₄	5	25	5
Olsen	0.5N NaHCO ₃ , pH = 8.5 1M NH ₄ CO ₃ +	2.5	50	30
AB-DTPA	0.005M DTPA, pH = 7.6 0.2N CH ₃ COOH + 0.015N NH ₄ F	10	20	15
Mehlich no 3	+ 0.25N NH ₄ NO ₃ + 0.013N HNO ₃ + 0.001M EDTA	2.5	25	5
Χλωριούχο ασβέστιο	0.01M CaCl ₂ ·2H ₂ O	10	100	120

Ειδικότερα η καταλληλότητα των μεθόδων για τον προσδιορισμό του φωσφόρου του εδάφους εξαρτάται από τις ιδιότητες του εδάφους, ως εξής:

Μέθοδος	Έδαφος που εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό του φωσφόρου
Morgan	Όξινα εδάφη με C.E.C. < 10meq/100g
Bray P1	Όξινα εδάφη ($pH_{H_2O} < 6.8$) με μέτρια κοκκομετρική σύσταση
Bray P2	Όξινα εδάφη στα οποία η κύρια πηγή φωσφορικών λιπασμάτων είναι οι φωσφορίτες και το κύριο κλάσμα φωσφόρου του εδάφους είναι οι διάφορες μορφές φωσφορικού ασβεστίου
Mehlich No1	Όξινα εδάφη ($pH_{H_2O} < 6.5$) με C.E.C. < 10meq/100g και μικρή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία <5%
Olsen	Ασβεστούχα, αλκαλικά ή ουδέτερα εδάφη στα οποία ο φώσφορος του εδάφους βρίσκεται σε διάφορες μορφές φωσφορικού ασβεστίου..
Olsen	Ασβεστούχα, αλκαλικά ή ουδέτερα εδάφη στα οποία ο φώσφορος του εδάφους βρίσκεται σε διάφορες μορφές φωσφορικού ασβεστίου..
AB-DTPA	Ο εκχυλίσσιμος φώσφορος με τη μέθοδο AB-DTPA έχει υψηλό συντελεστή συσχέτισης με τον εκχυλίσσιμο φώσφορο της μεθόδου Olsen
Mehlich No3	Για μεγάλο εύρος όξινων εδαφών με εκχυλίσσιμο φώσφορο που συσχετίζεται πολύ καλά με τον εκχυλίσσιμο φώσφορο της μεθόδου Bray P1 σε ασβεστούχα, αλκαλικά και ουδέτερα εδάφη
Χλωριούχο ασβέστιο	Για όλες τις κατηγορίες εδαφών

2.8. Διαθέσιμος φώσφορος σε εδάφη της Θεσσαλίας.

Στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας η μεταπτυχιακή φοιτήτρια Κ^α Ιωάννα Σταματοπούλου πραγματοποίησε πολυετή έρευνα για τα εδάφη της Θεσσαλίας σχετικά με το διαθέσιμο φώσφορο στα εδάφη αυτά ως και τη περιεκτικότητα των καπνόφυλλων σε P.

Ο διαθέσιμος P των εδαφών προσδιορίστηκε με τη μέθοδο του Olsen, η τιμή του pH του εδάφους σε υδατικό αιώρημα 1:1, ενώ η περιεκτικότητα των καπνόφυλλων σε φώσφορο με τη μέθοδο της φυλλοδιαγνωστικής. Για την καλύτερη ερμηνεία και μελλοντική χρήση των αποτελεσμάτων, τα εδάφη ταξινομήθηκαν ανάλογα με τη συγκέντρωση του διαθέσιμου P και με βάση τους δείκτες διαθεσιμότητας του φωσφόρου του εδάφους (MAFF, 1988; Μήτσιος, 2000). Στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές διαθέσιμου φωσφόρου σε 400 δείγματα εδαφών ως και το pH των εδαφών αυτών ανά περιοχή (Μήτσιος, Σταματοπούλου και Τσάτσα, 2000).

Πίνακας 2.2. Τιμές pH και διαθέσιμος φώσφορος σε εδάφη της Θεσσαλίας καλλιεργούμενα με καπνό

Αριθμός δειγμάτων N=400				
	pH (1:1)		Διαθέσιμος P (mg.kg ⁻¹ εδάφους)	
Περιοχή	Ελάχιστη	Μέγιστη	Ελάχιστη	Μέγιστη
N. Καρδίτσας	4,4	8,0	6,2	93,8
N. Λαρίσης	4,7	8,4	0,4	75,6
N. Τρικάλων	5,9	8,3	5,2	51,3

Στην περιοχή της Καρδίτσας, σε σύνολο 2.525 καλλιεργούμενων στρεμμάτων, το 2% των εδαφών περιέχουν από 0 έως 2,3 kg Ρστρ⁻¹, το 8% των εδαφών περιέχουν από 2,4 έως 3,8 kg Ρστρ⁻¹, το 29% των εδαφών περιέχουν από 3,9 έως 6,3 kg Ρστρ⁻¹, το 48% των εδαφών περιέχουν από 6,4 έως 11,3 kg Ρστρ⁻¹, το 12% των εδαφών περιέχουν από 11,4 έως 17,5 kg Ρστρ⁻¹ και το 1% των εδαφών περιέχουν από 17,6 έως 25 kg Ρστρ⁻¹. Επίσης, το 10% των εδαφών είναι ισχυρώς όξινα, το 17% των εδαφών είναι όξινα, το 27% των εδαφών είναι μετρίως όξινα, το 39% των εδαφών είναι ουδέτερα και το 7% των εδαφών είναι αλκαλικά.

Στην περιοχή της Λάρισας (Ελασσόνα), σε σύνολο 1.535 στρεμμάτων, το 11% των εδαφών περιέχουν από 0 έως 2,3 kg Ρστρ⁻¹, το 27% των εδαφών περιέχουν από 2,4 έως 3,8 kg Ρστρ⁻¹, το 41% των εδαφών περιέχουν από 3,9 έως 6,3 kg Ρστρ⁻¹, το 16% των εδαφών περιέχουν από 6,4 έως 11,3 kg Ρστρ⁻¹, το 4% των εδαφών περιέχουν από 11,4 έως 17,5 kg Ρστρ⁻¹ και το 1% των εδαφών περιέχουν από 17,6 έως 25 kg Ρστρ⁻¹. Επίσης, το 2% των εδαφών είναι ισχυρώς όξινα, το 19% των εδαφών είναι όξινα, το 19% των εδαφών είναι μετρίως όξινα, το 28% των εδαφών είναι ουδέτερα και το 32% των εδαφών είναι αλκαλικά.

Στην περιοχή των Τρικάλων, σε σύνολο 774 στρεμμάτων, το 6% των εδαφών περιέχουν από 0 έως 2,3 kg Ρστρ⁻¹, το 24% των εδαφών περιέχουν από 2,4 έως 3,8 kg Ρστρ⁻¹, το 38% των εδαφών περιέχουν από 3,9 έως 6,3 kg Ρστρ⁻¹, το 29% των εδαφών περιέχουν από 6,4 έως 11,3 kg Ρστρ⁻¹ και το 3% των εδαφών περιέχουν από 11,4 έως 17,5 kg Ρστρ⁻¹. Σε σχέση με την τιμή του pH, το 3% των εδαφών είναι μετρίως όξινα, το 15% των εδαφών είναι ουδέτερα και το 82% των εδαφών είναι αλκαλικά.

Στον πίνακα 3.4 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα των φύλλων καπνού στο 1^ο, 2^ο, 3^ο και 4^ο χέρι συλλογής.

Πίνακας 2.3. Περιεκτικότητα σε φώσφορο των φύλλων καπνού (mg.kg⁻¹ ξηρής ουσίας) που καλλιεργούνται σε εδάφη της Θεσσαλίας

Αριθμός δειγμάτων N=198				
Ποικιλία Virginia				
Χέρι συλλογής	1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο	4 ^ο
Ελάχιστο	0,04	0,05	0,04	0,05
Μέγιστο	0,32	0,34	0,36	0,29
Αριθμός δειγμάτων N=66				
Ποικιλία Burley				
Χέρι συλλογής	1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο	
Ελάχιστο	0,11	0,15	0,09	
Μέγιστο	0,32	0,37	0,32	
Αριθμός δειγμάτων N=478				
Ποικιλία Ελασσόνα				
Χέρι συλλογής	1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο	4 ^ο
Ελάχιστο	0,04	0,05	0,06	0,04
Μέγιστο	0,38	0,35	0,35	0,43

Μετά τον προσδιορισμό του διαθέσιμου φωσφόρου, τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία θεματικών ψηφιακών χαρτών, με τη χρήση GIS.

2.9. Αντιδράσεις φωσφορικών λιπασμάτων.

Με την προσθήκη στο έδαφος φωσφορικών λιπασμάτων ή συνθέτων λιπασμάτων που περιλαμβάνουν και την ορθοφωσφορική ρίζα συμβαίνει η διαλυτότητα αυτών και αντιδράσεις καθιζήσεως.

Διαλυτότητα

Ακόμα και όταν οι συνθήκες υγρασίας που επικρατούν στο έδαφος είναι περίπου 0,5 του ισοδυνάμου υγρασίας, η διαλυτότητα των κόκκων ενός υδατοδιαλυτού φωσφορικού λιπάσματος όπως το φωσφορικό μονοασβέστιο (MCP) είναι ταχεία, εξαιτίας της άντλησης υγρασίας από τη μάζα του εδάφους (σε υγρή κατάσταση ή αέρια κατάσταση) διαμέσου των τριχοειδών πόρων.

Το κορεσμένο διάλυμα που σχηματίζεται επιτοπίως κατά τη διάλυση των κόκκων του λιπάσματος δημιουργεί μια σημαντική διαφορά οσμωτικού δυναμικού με το ύδωρ του εδάφους.

Η εισροή του εδαφικού ύδατος εντός των κόκκων του λιπάσματος και της προς τα έξω κίνησης κορεσμένου διαλύματος συνεχίζεται μέχρι να διαλυθεί πλήρως το άλας και εξισώσεως των οσμωτικών δυναμικών. Στον πίνακα 3.5 παρουσιάζεται η σύνθεση των κορεσμένων διαλυμάτων που προέρχονται από τη διάλυση των φωσφορικών λιπασμάτων. Οι υδατοδιαλυτές ενώσεις του πίνακα 3.5 χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου και αντιστοίχων κατιόντων, με υψηλή ρυθμιστική ικανότητα ως προς το pH.

Οι αρχές που διέπουν τη διάλυση των ευδιάλυτων φωσφορικών αλάτων ισχύουν και για τα δυσδιάλυτα φωσφορικά λιπάσματα όπως το φωσφορικό διασβέστιο (DCP) και ο υδροξυαπατίτης. Στις περιπτώσεις των δυσδιάλυτων φωσφορικών λιπασμάτων τα κορεσμένα διαλύματα που προκύπτουν είναι πολύ αραιά (καθορίζεται από τα γινόμενα διαλυτότητας).

Η διαφορά οσμωτικού δυναμικού μεταξύ του πυρήνα του διαλύματος και του ύδατος του εδάφους είναι στις περιπτώσεις αυτές πολύ μικρότερη δηλαδή η κίνηση του εδαφικού ύδατος προς τους κόκκους του λιπάσματος είναι πολύ βραδεία, η δε επίδραση των αραιών αυτών διαλυμάτων στη χημική σύνθεση των εδαφικών συστατικών που βρίσκονται πλησίον αυτών είναι πολύ μικρότερη. Σημειώνεται ότι με τη χορήγηση λιπασμάτων σε μορφή διαλύματος όπως τα υδατοδιαλυτά κρυσταλλικά λιπάσματα, η χημική συμπεριφορά κοντά στα σημεία εφαρμογής (π.χ. σταλλακτήρες) είναι παρόμοια όπως και με τη διάλυση των ευδιάλυτων κόκκων των στερεών λιπασμάτων.

Πίνακας 2.4. Χημική σύνθεση κορεσμένων διαλυμάτων προερχόμενα από τυπικά φωσφορικά λιπάσματα (Sample et al., 1980).

Χημική ένωση	Χημική σύνθεση		κορεσμένου διαλύματος		
	Χημικός τύπος	Σύμβολο	pH	P (moles.L ⁻¹)	Συνοδευτικό κατιόν (moles.L ⁻¹)

Ευδιάλυτες φωσφορικές ενώσεις

Φωσφορικό Μονοασβέστιο	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	MCP	1.0	4.5	Ca	1.3
Φωσφορικό Μονοαμμώνιο	NH ₄ H ₂ PO ₄	MAP	3.5	2.9	NH ₄	2.9
Φωσφορικό Διαμμώνιο	(NH ₄) ₂ HPO ₄	DAP	8.0	3.8	NH ₄	7.6
Φωσφορικό Μονοκάλιο	KH ₂ PO ₄	MKP	4.0	1.7	K	1.7
Φωσφορικό Δικόλιο	K ₂ HPO ₄	DKP	10.1	6.1	K	12.2

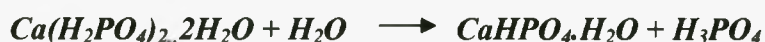
Δυσδιάλυτες φωσφορικές ενώσεις

Φωσφορικό Διασβέστιο	CaHPO ₄ CaHPO ₄ ·H ₂ O	DCP	6.5	=0.002	Ca	0.001
Υδροξυ-απατίτης	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	HAP	6.5	=10 ⁻⁵	Ca	0.001

Αντιδράσεις καθίζσεως.

Όταν τα λιπάσματα που περιέχουν MCP όπως το απλό και το τριπλό υπερφωσφορικό λίπασμα, προστεθούν σε έδαφος με όξινο ή ακόμα και αλκαλικό pH παρουσιάζουν μια σειρά με ενδιαφέρουσες αντιδράσεις.

Το $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ που περιέχεται στους κόκκους του λιπάσματος μετά τη διάλυσή του υδρολύεται ως εξής:



Η ταυτόχρονη παρουσία των φωσφορικών αλάτων μονο- και διασβεστίου και του φωσφορικού οξέος καλείται **διάλυμα τριπλού σημείου** (triple point solution). Το διάλυμα αυτό με το H_3PO_4 και με pH 1.0-1.5 διαχέεται στο εγγύς περιβάλλον των κόκκων του λιπάσματος διαλύοντας οποιοδήποτε ορυκτό που έρχεται σε επαφή. Τα οξειδία Fe και Al αφού διαλυθούν στη συνέχεια καθιζάνουν και πάλι ως σύμπλοκες ενώσεις Fe-P και Al-P.

Σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη αρχικά σχηματίζεται το **φωσφορικό διασβέστιο** (CaHPO_4) και στη συνέχεια ενώσεις προοδευτικά περισσότερο δυσδιάλυτες όπως το **φωσφορικό οκτασβέστιο** και το **φωσφορικό τριασβέστιο**.

Μετά την προσθήκη λιπασμάτων που περιέχουν φωσφορικό μονοασβέστιο, τα άμεσα προϊόντα της αντίδρασης που παρουσιάζονται μετά τη διάλυσή τους εξασφαλίζουν την τροφοδοσία των φυτών με φώσφορο. Με την πάροδο του χρόνου τα προϊόντα αυτά υφίστανται **παλαιώση** ή **γήρανση** (aging) δηλαδή μετατρέπονται σε δυσδιάλυτες ενώσεις, αντιδρώντας με Fe και Al στα όξινα εδάφη και με Ca στα αλκαλικά εδάφη.

Σε ουδέτερα και όξινα εδάφη, με την πάροδο του χρόνου τα αρχικά προϊόντα της αντίδρασης όπως ο ταρανακίτης, τα άμορφα φωσφορικά άλατα με Fe και Al ως και οι φωσφορικές ενώσεις Ca μετατρέπονται σε κρυσταλλικά ορυκτά παρόμοια με το βαρισκίτη και στρεγκίτη.

Στα αλκαλικά ασβεστούχα εδάφη τα τελικά προϊόντα αντίδρασης είναι **ύδροξυ- και φθοριοαπατίτες**.

Συμπερασματικά, διαπιστώνεται ότι στην αρχική φάση της διάλυσης ο φώσφορος των λιπασμάτων μπορεί να ακολουθήσει τις εξής διαδρομές:

- Ένα κλάσμα προσλαμβάνεται από τις ρίζες των φυτών
- Ένα άλλο κλάσμα παρασύρεται από τα ύδατα των βροχοπτώσεων ή των αρδεύσεων και μεταφέρεται πλευρικά ή σε βάθος στο έδαφος οπότε λαμβάνει μέρος σε αντιδράσεις καθίζησης ή προσρόφησης.
- Το κλάσμα του εδάφους που δεν έχει προσληφθεί από τις ρίζες των φυτών ή δεν έχει σχηματίσει δυσδιάλυτες ενώσεις, προσροφάται επιφανειακά από τη στερεή φάση του εδάφους.

2.10 Προσπάθεια να προβλεφθεί η διαθεσιμότητα του P των καλλιεργειών

Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί αυξημένη προσοχή στις γεωργικές πρακτικές που συνδέονται με την εφαρμογή και τη μετακίνηση του εδαφολογικού φωσφόρου. Η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων έχει αυξηθεί σχεδόν κάθε έτος από το 1945 (Goettel, 1987). Τα φωσφορικά λιπάσματα προστίθενται στο έδαφος για να παρέχει έναν επαρκή εφοδιασμό αυτής της σημαντικής θρεπτικής ουσίας κατά τη συγκομιδή των φυτών. Ο φώσφορος είναι ουσιαστικός για την ομαλή ανάπτυξη και τη λειτουργία των μηχανισμών και εξασφαλίζει μια σειρά λειτουργιών που κυμαίνονται από τους αρχικούς μηχανισμούς για τη μεταφορά ενέργειας ως την κωδικοποίηση των γονιδίων (Wallingford, 1978). Ωστόσο, η διαθεσιμότητα και η διαλυτότητα του P διαφέρει μεταξύ των εδαφών και τα φυτά φαίνονται να έχουν διαφορετικούς τρόπους να χρησιμοποιούν το P.

Οι ανάγκες σε P είναι βασισμένες σε εδαφολογικές δοκιμές, ανάλογα με την καλλιέργεια και την επιθυμητή παραγωγή. Τα μικρά φυτά χρειάζονται περισσότερο P σε σχέση με άλλες θρεπτικές ουσίες, καθιστώντας σημαντικό το γεγονός να έχουν το P διαθέσιμο για αύξηση, νωρίς κατά την καλλιεργητική περίοδο. Έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε υπό μελέτη εδάφη, έδειξαν ότι η εφαρμογή λιγότερο από 30 κιλών P είχε σαν αποτέλεσμα την πρωίμιση της παραγωγής και την αύξηση της απόδοσης. Εντούτοις, μια πιο πρόσφατη έρευνα στην οποία εφαρμόστηκε μεγαλύτερη ποσότητα P δεν έδειξε αύξηση της απόδοσης παρόλο που έγινε πάλι πρωίμιση της παραγωγής. Τέλος, είναι μικρή η πιθανότητα μια μεγαλύτερη ποσότητα P (π.χ. 60 κ / στρ) να έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής τουλάχιστον όσον αφορά τις περισσότερες καλλιέργειες.

Όπως είναι κατανοητό, είναι σημαντική η σωστή πρόβλεψη της απαραίτητης φωσφορικής λίπανσης, ώστε να καλυφθούν οι ανάγκες της καλλιέργειας και

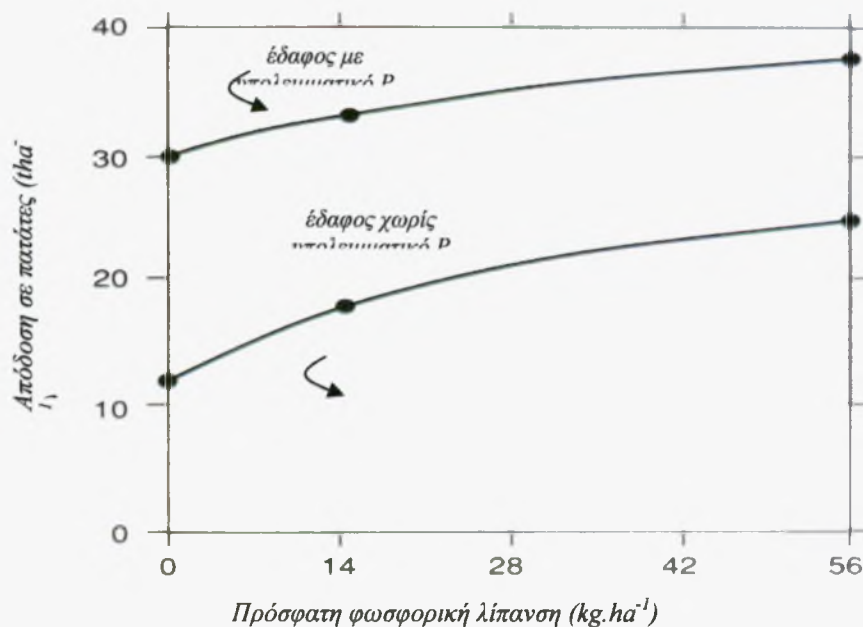
παράλληλα να μην επιβαρυνθεί το έδαφος. Μια καλή δοκιμή πρόβλεψης της διαθεσιμότητας P πρέπει να περιλαμβάνει όλους τους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα και την πρόσληψη των φυτών σε P, συμπεριλαμβανομένων των εδαφολογικών χαρακτηριστικών όπως ο τύπος των ορυκτών, το pH του εδάφους, και οι συνθήκες αύξησης της ρίζας. Ο υπολογισμός όλων αυτών των παραγόντων δεν είναι μια εύκολη διαδικασία. Κατά συνέπεια, συνίστανται αρκετές εδαφολογικές δοκιμές P για να προσαρμοστούν καλύτερα στις ποικίλες εδαφολογικές συνθήκες. Επιπλέον, η διαθεσιμότητα των καλλιεργειών σε P απαιτεί και την κατανόηση πρακτικών όπως το βάθος εδαφολογικής δειγματοληψίας, η τοποθέτηση λιπάσματος και ο χρόνος λίπανσης.

Η διαθεσιμότητα φωσφόρου είναι συνήθως χαμηλότερη στα έντονα όξινα και αλκαλικά εδάφη λόγω της αυξανόμενης ικανότητας άμεσης αντιδράσεως του P με το έδαφος και το σχηματισμό των αδιάλυτων ενώσεων με το Al και το Fe στα όξινα χρώματα και με το Ca στα αλκαλικά εδάφη. Η μέγιστη διαθεσιμότητα P απαντάται συνήθως σε εδάφη με pH 6.0 ως 7.0.

Επειδή το μεγαλύτερο μέρος του P που εφαρμόζεται στο έδαφος παραμένει σε βάθος 3-5 cm από το σημείο εφαρμογής, το λίπασμα ενσωμάτωσης P, μπορεί να μειώσει ένα μεγάλο μέρος της πιθανής απορροής P, και να καταστήσει περισσότερο P διαθέσιμο στη συγκομιδή. Αυτό δε συμβαίνει πάντα, εντούτοις, μπορούν να γίνουν κάποιες οικονομικές εκτιμήσεις (όπως οι δαπάνες εφαρμογής) που είναι σημαντικές.

2.11. Η υπολειμματικότητα των φωσφορικών λιπασμάτων

Η ταχύτητα προσρόφησης του P από τις επιφάνειες της στερεής φάσης του εδάφους ακολουθείται από βραδύτερη αντίστροφη πορεία σε λιγότερο διαθέσιμες μορφές στις οποίες περιλαμβάνονται και τα φωσφορικά ορυκτά. Επομένως τα φωσφορικά λιπάσματα είναι περισσότερο διαθέσιμα στην πρώτη καλλιεργητική περίοδο μετά την εφαρμογή και μόνο μικρές ποσότητες παραμένουν διαθέσιμες για πολλές καλλιεργητικές περιόδους. Οι αντιδράσεις στη φωσφορική λίπανση μετά την πρώτη καλλιεργητική περίοδο καλούνται υπολειμματικές επιδράσεις (residual effects). Η σημασία των υπολειμματικών επιδράσεων παρουσιάζεται στην εικόνα 3.10.



Εικόνα 2.2. Η υπολειμματική επίδραση των φωσφορικών λιπασμάτων σε καλλιέργεια πατάτας στον Πειραματικό Σταθμό του Rothamsted το 1960 (Johnstov et al., 1970).

Τα πειράματα έγιναν στον Πειραματικό Σταθμό του Rothamsted της Αγγλίας. Σύμφωνα με το πειραματικό σχέδιο δυο πειραματικά τεμάχια δε δέχτηκαν φωσφορικά λιπάσματα από το 1848, τα δε άλλα πειραματικά τεμάχια δέχτηκαν φωσφορικά λιπάσματα σε ποσότητες $37 \text{ kg P} \cdot \text{ha}^{-1}$ κάθε τέσσερα χρόνια. Το έτος 1960 τα πειραματικά τεμάχια δέχτηκαν δύο μεταχειρίσεις με διάφορες δόσεις φωσφορικών λιπασμάτων. Χωρίς πρόσφατη φωσφορική λίπανση, ο υπολειμματικός P διπλασίασε την απόδοση σε πατάτες, ενώ πρόσφατες προσθήκες μεγάλων ποσοτήτων φωσφορικών λιπασμάτων δεν ανταγωνίστηκαν τις συνδυασμένες επιδράσεις του υπολειμματικού P και των πρόσφατων φωσφορικών λιπάνσεων.

Η ιδιαίτερη επίδραση του υπολειμματικού P οφείλεται στην ομοιόμορφη κατανομή του στο έδαφος. Όλο το ριζικό σύστημα βρίσκεται σε επαφή με το έδαφος που είναι καλά εφοδιασμένο με P. Τα φωσφορικά λιπάσματα προστιθέμενα στο έδαφος δεν κατανέμονται ομοιόμορφα σε αυτό αλλά παραμένουν σε μικρό όγκο εδάφους γύρω από κάθε κόκκο λιπάσματος. Παρά το γεγονός ότι στον όγκο αυτό η

συγκέντρωση του P είναι υψηλότερη, εντούτοις τα φυτά δεν εφοδιάζονται με επαρκείς ποσότητες P για να καλύψουν τις ανάγκες τους.

2.12. Οι επιδράσεις του φωσφόρου στο περιβάλλον

Οι αρνητικές επιπτώσεις του P στο περιβάλλον σχετίζονται με τη ρυπογόνο δράση του στοιχείου αυτού στα υδατικά οικοσυστήματα (λίμνες και παράκτιες θαλάσσιες περιοχές) καθώς και στην ποιότητα του πόσιμου νερού, όταν η συγκέντρωσή του υπερβεί ορισμένα όρια. Σε εντατικές γεωργοκτηνοτροφικές εκμεταλλεύσεις οι εισροές φωσφόρου στο οικοσύστημα είναι αυξημένες προερχόμενες από τα χημικά λιπάσματα, τη ζωική κόπρο και τα άλλα κτηνοτροφικά απόβλητα. Τα βιομηχανικά φωσφορικά λιπάσματα ελέγχονται ως προς την περιεκτικότητα αυτών σε βαρέα

μέταλλα προερχόμενα από τις φυσικές πρώτες ύλες (φωσφορικά ορυκτά) παραγωγής των λιπασμάτων.

Φώσφορος, ποιότητα νερού και ευτροφισμός

Ο P θεωρείται ότι είναι ένας παράγοντας ευτροφισμού των λιμναίων συστημάτων γλυκών νερών. Στους πίνακες 3.6 και 3.7 παρουσιάζονται παράμετροι ευτροφισμού μερικών λιμνών της Ελλάδος. Ο E OCD (1982), έχει καθορίσει τις μέσες περιεκτικότητες του ολικού P στους σχηματισμούς γλυκού νερού στους οποίους αντιστοιχούν με αυξημένη πιθανότητα οι καταστάσεις ολιγοτροφισμού, μεσοτροφισμού, ευτροφισμού και υπερτροφισμού. Οι περιεκτικότητες είναι αντιστοίχως 25, 75, 90 και 1000 μg ολικού φωσφόρου στο λίτρο. Το κατώτατο όριο περιεκτικότητας P των λιμναίων υδάτων που ευνοεί τη γρήγορη αύξηση του φυτοπλαγκτού (φωτοσυνθετικών μονοκύτταρων φυκιών) είναι τα 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ αν η βιοδιαθεσιμότητα (bioavailability) του P είναι επαρκής και με την προϋπόθεση επάρκειας του N και των άλλων απαραίτητων θρεπτικών. Η βιοδιαθεσιμότητα του ολικού P των υδάτων εξαρτάται από τη φυσικοχημική του κατάσταση και ειδικότερα από την υδατοδιαλυτότητά του.

Διευκρινίζεται ότι ο διαλυτός P (DP) ή διαλυτός δραστικός P (DRP) ή μολυβδαινοδραστικός P (MRP) απαντάται σε μορφή ορθοφωσφορικών ιόντων, αλλά μπορεί να περιλαμβάνει και οργανικές φωσφορικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους,

οι οποίες υδρολύονται κατά τη διαδικασία του χρωματομετρικού προσδιορισμού του διαλυτού P.

Ο ευτροφισμός έχει συνδεθεί με ποικίλα οικολογικά και προβλήματα υγείας, που κυμαίνονται από την αυξανόμενη αύξηση των ανεπιθύμητων αλγών και των υδρόβιων ζιζανίων ως την θανάτωση ψαριών και ανθρώπινες ασθένειες.



Εικόνα 2.3. Το φαινόμενο του ευτροφισμού

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει ποιοτικά κριτήρια του νερού για οικιακή χρήση με την οδηγία "ποσίμου ύδατος" (Drinking water Directive 80/778/EEC), η οποία καθορίζει ως το ανώτατο αποδεκτό όριο τα $5000\mu\text{g P}_2\text{O}_5$ (ή $2200\mu\text{g P L}^{-1}$) με συνιστώμενη τιμή τα $400\mu\text{g P}_2\text{O}_5$.

Πίνακας 3.6. Παράμετροι ευτροφισμού μερικών μεγάλων λιμνών

Παράμετροι	Λίμνες			
	Ζάζαρη ¹	Κορώνια ²	Καστοριά ³	Κερκίνη ⁴
Θερμοκρασία (°C)	0 - 23,7	0,5 - 20		6,5 - 27,5
Διαλυμένο O ₂ (%)	0 - 170	58 - 160	0,1 - 12,1(α)	2,5 - 14,6
pH	7,52 - 8,56	8,1 - 9,5	5,9 - 9,5	7,2 - 9,3
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (mmhos.cm ⁻¹)	0,135 - 9,217	0,8 - 1,88	50 - 310	
Διαφάνεια Secchi (m)	0,35 - 0,92	0,4 - 0,6	0,5 - 2,8	0,1 - 1,2
Χλωροφύλλη-α (mg·m ⁻³)	11,3 - 45,5	32 - 48	187	
Χλώριο (mg·L ⁻¹)	3 - 5	134 - 193	7,40	
Θευικά ιόντα (mg·L ⁻¹)	2 - 4	18 - 24		10 - 17,5
BOD ₅ (mg·L ⁻¹)	4 - 7,6			1,2 - 6,0
NO ₃ -N (μg·L ⁻¹)	20 - 400	147 - 166	5 - 1011	6 - 1477
NH ₄ -N (mg·L ⁻¹)				0,05 - 0,48
Ολικός P (μg·L ⁻¹)	90* - 450**	100* - 170**	28,1 - 87,6	10 - 320
Κατάσταση ευτροφισμού	(5)		(5)	(5)

1. Μουρκίδης και συνεργάτες (1981)

2. Μουρκίδης και Τσικρίτης (1998)

3. Κουσσούρης κ.α (1991)

4. Φώτης (1988)

(5) Υπερτροφική, (α) mg·L⁻¹

* Τιμή το χειμώνα

** Τιμή το καλοκαίρι

Πίνακας 2.5. Παράμετροι ευτροφισμού των λιμνών της Φλώρινας (Κουτσομπίδης, 1988)

Παράμετροι	Λίμνες			
	Χειμαδίτιδα	Βεγορίτιδα	Πετρών	Μεγάλη Πρέσπα
Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)	14,7 – 28,6	8,1 – 26,9	15,1 – 29,8	10,7 – 21,7
Διαφάνεια Secchi (m)	1,40 – 2,20	1,0 – 5,5	0,2 – 0,5	3,9 – 6,8
Ενεργός Οξύτητα	7,7 – 10,5	7,3 – 9,0	7,3 – 9,3	8,0 – 8,9
Διαλυμένο O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2,4 – 10,5	3,4 – 15,5	6,0 – 42,5	6,2 – 8,5
Χλώριο ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	15,6 – 20,9	17,0 – 80,7	19 – 159,9	5,67 – 21,6
Θειικά ιόντα ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	25,5 – 118,5	29,2 – 78,8	36 – 195	0,38 – 1,29
NH_3 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,02 – 1,87	0,3 – 8,5	0,37 – 3,11	0,01 – 0,34
NO_2^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,02 – 0,793	0,2 – 9,3	0,044 – 0,314 0,17 – 2,36	
NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,03 – 1,49	3 – 10	0,009 – 4,30	0,003 – 0,096
Ολικός P ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,04 – 1,76	0,1 – 1,21	0,09 – 1,54	0,0044 – 0,0755
Fe ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,04 – 2,34	0,018 – 1,20		0,052 – 0,196
Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		0 – 0,002		
Cu				
Επίπεδο ευτροφισμού κατά το παρελθόν		Ολιγοτροφισμός		Ολιγοτροφισμός
Παρούσα κατάσταση ευτροφισμού	Ευτροφισμός	Μεσοτροφισμός μέχρι ευτροφισμός	Μεσοτροφισμός	Ολιγοτροφισμός

* Μουρκίδης και συνεργάτες, (1978)

Οι Johnson και Poulton (1997), παρατηρούν ότι στα ύδατα αποστράγγισης των εδαφών που καλλιεργούνται, μία συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (αρκετή για την έναρξη ευτροφισμού) είναι φαινόμενο σύνηθες, διότι αντιστοιχεί σε απώλεια μόνο $0,05\text{kg P ha}^{-1}$ με όγκο αποστραγγιστικού νερού ύψους 250mm.

Απώλειες φωσφόρου από τα εδάφη

Η απομάκρυνση του φωσφόρου διαμέσου του ύδατος μπορεί να γίνει με τρεις τρόπους (Ryden et al., 1973; Morgan, 1997):

- Υδατοδιαλυτός φώσφορος ή και **τεμαχιδιακός φώσφορος** που απομακρύνεται από το έδαφος με την επιφανειακή απορροή του ύδατος των βροχοπτώσεων και με τη διάβρωση του εδάφους.
- Υδατοδιαλυτός φώσφορος ή και τεμαχιδιακός φώσφορος παρασυρόμενος με το καθοδικό ρεύμα του νερού των βροχοπτώσεων, το οποίο κινούμενο διαμέσου του εδάφους καταλήγει σε ρυάκια ή ποτάμια, χωρίς να φτάσει στον κύριο υπεδάφιο υδροφόρο ορίζοντα (υπεδάφια απορροή – subsurface runoff).
- Υδατοδιαλυτός φώσφορος ή και τεμαχιδιακός φώσφορος, που απομακρύνεται με έκπλυση (leaching), δηλαδή παραλαμβάνεται από το καθοδικό ρεύμα του νερού του εδάφους, φτάνει στον υδροφόρο ορίζοντα και διηθείται σε ρυάκια, ποτάμια ή λίμνες.

Το μεγαλύτερο ποσοστό (60-90%) του φωσφόρου που απομακρύνεται από τα εδάφη είναι ορθοφωσφορικά ιόντα που είναι προσροφημένα σε ανόργανα ή οργανικά τεμαχίδια (Sharpley και Lemunyon, 1997; 1992, Sharpley και Rekolainen, 1997). Το σύνολο των μορφών αυτών μαζί με τις δυσδιάλυτες χημικές ενώσεις του φωσφόρου αποτελούν το δυσδιάλυτο φώσφορο (Particulate P-PP) σε αντίθεση με το διαλυτό φώσφορο (Dissolved P-DP). Η βιοδιαθεσιμότητα του PP για την υδρόβια μικροχλωρίδα κυμαίνεται εντός ευρύτατων ορίων, από 10% μέχρι και 90% (Sharpley και Rekolainen, 1997). Τα κλάσματα DP και βιοδιαθέσιμος φώσφορος (BAP), δηλαδή το κλάσμα εκείνο του ολικού φωσφόρου ενός υδατικού οικοσυστήματος που είναι διαθέσιμο για πρόσληψη από την υδρόβια χλωρίδα και προκαλεί ευτροφισμό.

Έκπλυση υδατοδιαλυτού φωσφόρου

Η συγκέντρωση του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 50μM (εικόνα 3.1.). Οι μικρές τιμές του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα δείχνουν ότι μικρές ποσότητες φωσφόρου μπορούν να απομακρυνθούν με έκπλυση. Σύμφωνα με

τα αποτελέσματα πειραμάτων που έγιναν στη Δανία, η μετακίνηση του φωσφόρου στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής είναι πολύ μεγαλύτερη σε αμμώδες έδαφος παρά σε αμμοπηλώδη εδάφη.

Σε κάθε βάθος βρέθηκε η ίδια περίπου συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου, ανεξάρτητα αν η προσθήκη του φωσφόρου είχε γίνει με τη μορφή ζωικών αποβλήτων ή ανόργανου λιπάσματος. Πολυετή πειράματα στο Rothamsted παρέχουν σαφείς ενδείξεις περί καθοδικής μετακίνησης του φωσφόρου με την πάροδο του χρόνου κάτωθεν του βάθους αρόσεως (Johnson και Poulton, 1997).

2.13. Η αρχή της Ισόρροπης ή Σταθμισμένης λίπανσης.

Για να περιοριστούν οι απώλειες θρεπτικών στοιχείων από τη γεωργία στο περιβάλλον, εφαρμόστηκε η αρχή της **"ισόρροπης λίπανσης"** (balanced fertilization). Η περιβαλλοντική αντίληψη περί ισόρροπης λίπανσης είναι διαφορετική με την αγρονομική έννοια του όρου. Για τη θρέψη των φυτών ως γνωστόν ισόρροπη λίπανση είναι η παροχή θρεπτικών στοιχείων στα φυτά σε ποσότητες και σχέσεις μεταξύ τους, ώστε να ικανοποιούνται πλήρως οι θρεπτικές απαιτήσεις των καλλιεργειών.

Με βάση την περιβαλλοντική προσέγγιση η ισόρροπη λίπανση αναφέρεται στην παροχή θρεπτικών στοιχείων στα φυτά από κάθε πηγή, έτσι ώστε:

- Να καλύπτονται οι ανάγκες των καλλιεργειών
- Οι προκύπτουσες απώλειες των θρεπτικών στοιχείων και ο εμπλουτισμός του υδάτινου και του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος να τηρούνται σε περιβαλλοντικά επίπεδα.

Η αρχή αυτή αποδείχτηκε ανεπαρκής στην εφαρμογή, εξαιτίας της ασάφειας των όρων **ικανοποίηση αναγκών των καλλιεργειών και περιβαλλοντικά αποδεκτά επίπεδα.**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Δειγματοληψία και εργαστηριακές αναλύσεις

3.1. Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε εδάφη της ευρύτερης περιοχής του Αλμυρού Μαγνησίας από 11 – 24/5/2004 (Συνολική καλυπτόμενη έκταση περί τα 150.000 στρέμματα). Για την πραγματοποίηση της χρησιμοποιήθηκε ορθοφωτοχάρτης της περιοχής και εφαρμόστηκε η μέθοδος της Τυχαίας δειγματοληψίας (random sampling). Τυχαία δειγματοληψία λαμβάνεται όταν οι στατιστικές μονάδες επιλέγονται τυχαία από τον πληθυσμό που είναι προς μελέτη. Αυτό σημαίνει ότι δεν συντελεί στην επιλογή ή όχι μιας στατιστικής μονάδας αυτός που κάνει την δειγματοληψία (δεν υπάρχει υποκειμενικός παράγοντας) και κάθε στατιστική μονάδα έχει γνωστή πιθανότητα να επιλεγεί σαν μονάδα του δείγματος (Τζώρτζιος, 1997).

Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας έγινε χρήση D.G.P.S. με σκοπό των ακριβή εντοπισμό των σημείων δειγματοληψίας και την καταγραφή των συντεταγμένων και του υψομετρικού σημείου αυτών. Ελήφθησαν 135 συνολικά εδαφικά δείγματα μάζας περίπου 1 kg, τα οποία συλλέχθηκαν από βάθος 0 – 30 cm και από διάφορες καλλιέργειες (πίνακας 6.1). Ο κύριος όγκος των εδαφικών δειγμάτων προέρχεται από καλλιέργειες βάμβακος, σιταριού και ελιάς. Χρησιμοποιήθηκε δε για τη πραγματοποίηση της δειγματοληψίας εδαφολήπτης τύπου Edelman (εικόνα 6.2) και τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες, ενώ ταυτόχρονα καταγράφηκαν στοιχεία που αφορούσαν τη δειγματοληψία όπως περιοχή δειγματοληψίας, αριθμός τομής, χρήση γης, γεωμορφή, φυσιογραφία, ημερομηνία δειγματοληψίας και γενικές παρατηρήσεις για κάθε δείγμα ξεχωριστά.

Στη συνέχεια τα εδαφικά δείγματα μεταφέρθηκαν στο καταψύκτη του εργαστηρίου Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στο Βόλο όπου και διατηρήθηκαν μέχρι να γίνει ο προσδιορισμός του εδαφικού φωσφόρου.

3.2 Προσδιορισμός εδαφικής υγρασίας

Σε κάψα από πορσελάνη μεταφέρθηκαν 10 g εδάφους από κάθε δείγμα και ζυγίστηκε το μικτό βάρος της κάψας και του εδάφους. Στη συνέχεια η κάψα με το δείγμα

εδάφους μεταφέρθηκαν στο πυριαντήριο όπου και παρέμειναν για 24 ώρες σε θερμοκρασία 110 °C. Μετά από 24 ώρες η κάψα και το έδαφος τοποθετήθηκαν στον ξηραντήρα για να ψυχθεί το έδαφος. Ακολούθησε ζύγισμα του συστήματος αυτού (κάψα + έδαφος) και προσδιορίστηκε από τη διαφορά των δύο μετρήσεων το βάρος του ύδατος που περιείχε το δείγμα. Έπειτα έγινε αναγωγή της υγρασίας των δέκα γραμμαρίων δείγματος εδάφους στα εκατό γραμμάρια, έτσι ώστε να υπολογισθεί το επί τοις εκατό ποσοστό της υγρασίας του εδαφικού δείγματος.

3.3 Μέτρηση pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας των εδαφικών δειγμάτων

Σε κάθε εδαφικό δείγμα προσδιορίστηκε το pH και η ηλεκτρική αγωγιμότητα των εδαφικών δειγμάτων.

Η τιμή του pH των εδαφικών δειγμάτων προσδιορίστηκε σε υδατικό αιώρημα εδάφους, σε αναλογία 1:1 (w/w) (McLean, 1982), με pH-μετρο του οίκου Crison, μοντέλο 200, το οποίο συνοδεύεται από ηλεκτρόδιο υάλου και ενσωματωμένο θερμόμετρο. Τα δεδομένα εκφράστηκαν με ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου.

Τα αντιδραστήρια και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

1. Ποτήρι ζέσεως των 100 ml.
2. Ογκομετρικός κύλινδρος των 50 ml.
3. Ρυθμιστικά διαλύματα με pH=4 και pH=7.
4. pH - μετρο Crison.
5. Γυάλινη ράβδος.
6. Αποσταγμένο ύδωρ.
7. Ζυγός ακριβείας.

Αρχικά έγινε η βαθμονόμηση του πεχαμέτρου με πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα τα οποία είχαν τιμή pH = 4 και 7. Στη συνέχεια παρασκευάστηκε ο εδαφικός πολτός ως εξής: Στο ποτήρι ζέσεως των 100 ml μεταφέρθηκαν 30 g αεροξηραθέντος εδάφους και με τη βοήθεια του ογκομετρικού κυλίνδρου προστέθηκαν 30 ml αποσταγμένου ύδατος.

Με τη γυάλινη ράβδο πραγματοποιήθηκε ανάδευση για χρονικό διάστημα 15 λεπτών. Το αιώρημα αφέθηκε προς εξισορρόπηση. Στη συνέχεια εισήχθη το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου στο ανώτερο τμήμα του υδατικού αιωρήματος εδάφους και έγινε καταγραφή της τιμής του pH αμέσως μετά τη σταθεροποίηση της στην οθόνη του οργάνου.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των εδαφικών δειγμάτων προσδιορίστηκε σε υδατικό αιώρημα εδάφους, σε αναλογία 1:1 (w/w) (McLean, 1982), με το ηλεκτρικό αγωγιμόμετρο του Οίκου Methrohm. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Τα αντιδραστήρια και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

1. Ποτήρι ζέσεως των 100 ml.
2. Ογκομετρικός κύλινδρος των 50 ml.
3. Ρυθμιστικό διάλυμα 0,1 M KCl.
4. Αγωγιμόμετρο του Οίκου Methrohm
5. Γυάλινη ράβδος.
6. Αποσταγμένο ύδωρ.
7. Ζυγός ακριβείας.
8. Θερμόμετρο.

Αρχικά έγινε η βαθμονόμηση του οργάνου με τη βοήθεια του ρυθμιστικού διαλύματος KCl 0.1M (Στους 25 °C η ένδειξή του πρέπει να είναι 1,41 dS/m ενώ σε διαφορετική θερμοκρασία ρυθμίζεται η ένδειξή του με βάση τις οδηγίες του κατασκευαστή).

Στη συνέχεια παρασκευάστηκε ο εδαφικός πολτός ως εξής: Στο ποτήρι ζέσεως των 100 ml μεταφέρθηκαν 30 g αεροξηραθέντος εδάφους και με τη βοήθεια του ογκομετρικού κυλίνδρου προστέθηκαν 30 ml αποσταγμένου ύδατος. Με τη γυάλινη ράβδο πραγματοποιήθηκε ανάδευση για χρονικό διάστημα 15 λεπτών. Στη συνέχεια εισήχθη το αγωγιμόμετρο στο εδαφικό αιώρημα και καταγράφηκε η μέτρηση ενώ ακόμα τα εδαφικά τεμαχίδια ευρίσκονταν σε αιώρηση. Για τη διατήρηση των εδαφικών τεμαχιδίων σε αιώρηση ανακινείται ελαφρά το αγωγιμόμετρο. Τέλος να σημειωθεί ότι λαμβάνεται η ένδειξη του αγωγιμομέτρου αφού σταθεροποιηθεί για περίπου 10 sec.

3.4 Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας του εδάφους.

Η οργανική ουσία των εδαφικών δειγμάτων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο των Nelson and Sommers (1982). Τα όργανα και τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Κωνικές ευρύλαιμες φιάλες των 500mL.
- Ζυγός ακριβείας δύο δεκαδικών ψηφίων.
- Σιφόνια 20mL, 10mL, 1mL.
- Προχοΐδα.

ενώ τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Πρότυπο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$, 1N. Για τη παρασκευή του ζυγίστηκαν 49,04 g $K_2Cr_2O_7$, το οποίο είχε προηγουμένως ξηραθεί στους $105\text{ }^\circ\text{C}$ για 1 ώρα και κατόπιν διαλύθηκε σε αποσταγμένο νερό. Μεταφέρθηκε στη συνέχεια σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml, η οποία συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με αποσταγμένο νερό.
- Πυκνό H_2SO_4 (96% και άνω w/w), του εμπορίου (Όταν στο έδαφος υπήρχαν Cl^- γίνονταν προσθήκη 15 gr l^{-1} Ag_2SO_4 στο οξύ).
- Πυκνό H_3PO_4 (96% και άνω w/w), του εμπορίου.
- Πρότυπος τιτλοδότης, διάλυμα $FeSO_4$ 0,5N. Διαλύθηκαν 139g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ σε αποσταγμένο νερό και προστέθηκαν 15ml πυκνού H_2SO_4 . Ακολούθησε ψύξη και αραιώση μέχρι τελικού όγκου 1000 ml (Για την συγκέντρωση του αντιδραστηρίου γίνονταν έλεγχος πριν τη χρήση, με τιτλοδότηση με 10mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 1N).
- Δείκτης ο-φαινανθρολίνης, η οποία είχε συμπλοκοποιηθεί με διάλυμα $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,025M: 14,85 g από το αντιδραστήριο της ο-φαινανθρολίνης και 6,95 g από το αντιδραστήριο $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, ζυγίστηκαν και διαλύθηκαν σε μικρή ποσότητα αποσταγμένου νερού. Ακολούθησε αραιώση σε ογκομετρική φιάλη των 1000mL με αποσταγμένο νερό.

Μεθοδολογία :

Ζυγίστηκαν 0,2 - 1,0 g αεροξηραθέντος εδάφους, που είχε λειοτριβηθεί και κοσκινιστεί με κόσκινο (όχι μεταλλικό), διαμέτρου 0,5mm. Το δείγμα μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη των 500mL. Κατόπιν, προστέθηκαν 10mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 1N και ανακινήθηκε ελαφρά η φιάλη, έτσι ώστε να επιτευχθεί πλήρης διασπορά του δείγματος στο διάλυμα. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 20mL πυκνού H_2SO_4 . Η φιάλη ανακινήθηκε για ένα λεπτό και αφέθηκε σε ηρεμία για 30 λεπτά της ώρας.

Κατόπιν, προστέθηκαν 200mL αποσταγμένου νερού, 10mL H_3PO_4 και 1mL δείκτη ο-φαινανθρολίνης. Τελικά, ογκομετρήθηκε η περίσσεια του $K_2Cr_2O_7$ με το διάλυμα $FeSO_4$ μέχρις αλλαγής του χρώματος του δείκτη από κυανό σε ερυθρό χρώμα. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε και ο τυφλός προσδιορισμός της κανονικότητας του πρότυπου τιτλοδότη, $FeSO_4$ 0,5N. Όταν γίνονταν αναγωγή από τον οργανικό άνθρακα σε ποσοστό μεγαλύτερο από το 75% των ιόντων $Cr_2O_7^{-2}$, τότε ο προσδιορισμός επαναλαμβάνονταν με χρήση μικρότερης ποσότητας εδαφικού δείγματος.

Ο οργανικός άνθρακας υπολογίστηκε από τον τύπο :

$$\text{Οργανικός C, (\%)} = \frac{(\text{meqK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{meqFeSO}_4)(0.003)(100)}{\text{gξηρού εδάφους}} \times f$$

όπου :

meq $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ είναι ίσα με τα meq FeSO_4 που καταναλώνονται για τον τυφλό προσδιορισμό, meq FeSO_4 είναι τα mL του τιτλοδότη που καταναλώθηκαν για το δείγμα επί την κανονικότητα του διαλύματος και f είναι συντελεστής διόρθωσης που έχει τιμή 1,3.

Συμπληρωματικά, αναφέρεται ότι οι τιμές του ολικού άνθρακα % καθώς και της ολικής οργανικής ουσίας %, υπολογίστηκαν ως εξής :

$$\text{Ολικός Οργανικός C, \%} = \frac{(\text{meqK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{meqFeSO}_4)(0.0039)(100)}{\text{gξηρού εδάφους}} \times f$$

$$\text{Οργανική Ουσία, \%} = \frac{(\text{meqK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{meqFeSO}_4)(0.0067)(100)}{\text{gξηρού εδάφους}} \times f$$

3.5 Προσδιορισμός Διαθεσίμου Φωσφόρου

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση του εδαφικού φωσφόρου είναι η μέθοδος Olsen (Olsen et al., 1954). Η μέθοδος αυτή δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα για τα εδάφη σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH, όπως ασβεστούχα, αλκαλικά, ουδέτερα και όξινα (Farina and Channon, 1979; Smyth and Sanchez, 1982; Μήτσιος, 2004).

Κατά τη μέθοδο αυτή τα HCO_3^- αντικαθιστούν αποτελεσματικά το φώσφορο που είναι προσροφημένος στη στερεά φάση του εδάφους, το δε Na^+ μειώνει την ενεργότητα του Ca^{2+} στο διάλυμα. Τα όργανα και τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Κωνικές φιάλες των 250 mL.
- Ηθμός Whatman No 2.
- Πλαστικές φιάλες των 100 mL.
- Φασματόμετρο τύπου Shimadzu UV-120-01 με μέγιστο απορρόφησης 870 nm.

ενώ τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- **Διάλυμα οξίνου ανθρακικού νατρίου (NaHCO_3), 0,5N:** Διαλύθηκαν 84 g οξίνου ανθρακικού νατρίου σε 1600 ml απεσταγμένου νερού μέχρι όγκου 2L. Στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH του διαλύματος στο 8,5 με το διάλυμα NaOH 0,5N.
- **Διάλυμα θεικού οξέως (H_2SO_4) 5N :** Διαλύθηκαν 141 ml πυκνού θεικού οξέως 96% σε 800 ml απεσταγμένου νερού και μετά από ψύξη του διαλύματος συμπληρώθηκε μέχρι όγκου 1000mL.
- **Διάλυμα NaOH 5N :** Διαλύθηκαν 40 g NaOH σε 800 ml απεσταγμένου νερού και συμπληρώνεται μέχρι 1000 ml.
- **Μολυβδαινικό αμμώνιο $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.**
- **Τρυγικό καλιοαντιμώνιο $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.**
- **Διάλυμα A :** Διαλύθηκαν 6 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ σε 125 ml απεσταγμένου νερού σε ποτήρι ζέσεως των 500 ml, καθώς και 0,145 g $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ με 50 ml απεσταγμένο νερό σε ποτήρι ζέσεως των 200 ml. Τα παραπάνω διαλύματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml, προστέθηκαν 500 ml διαλύματος θεικού οξέως 5N και συμπληρώθηκαν με απεσταγμένο νερό μέχρι όγκου 1000 ml.
- **Ασκορβικό οξύ (L(+)) – Ascorbic acid).**
- **Διάλυμα ασκορβικού οξέως:** Διαλύθηκαν 0,528 g ασκορβικού οξέως σε 100 ml διαλύματος A (διατηρείται μόνο για 24 ώρες).
- **Δείκτης p – νιτροφαινόλη :** Διαλύθηκαν 0,25 g p - νιτροφαινόλη σε 100 ml απεσταγμένο νερό.
- **Πρότυπο διάλυμα φωσφόρου:** Το ορθοφωσφορικό δισόξινο κάλιο, KH_2PO_4 , ξηράθηκε στους 105 °C για μία ώρα και ψύχθηκε στο ξηραντήρα. Διαλύθηκαν 1,099 g KH_2PO_4 σε 250 ml αποσταγμένο νερό και προστέθηκαν 4 ml πυκνού θεικού οξέως. Πάρθηκαν 10 ml από το παραπάνω διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και έγινε συμπλήρωση με απεσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 100 ml. Στη συνέχεια πάρθηκαν 5 ml από το παραπάνω διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml και έγινε συμπλήρωση με απεσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 500 ml.

Για τη βαθμονόμηση του Φασματοφωτομέτρου και τη κατασκευή της καμπύλης προσδιορισμού του φωσφόρου ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Ελήφθησαν 10 ml NaHCO_3 0,5N (pH=8,5) σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml. Προστέθηκε μια σταγόνα δείκτη p – νιτροφαινόλης (το διάλυμα απέκτησε κίτρινο χρώμα) και στη συνέχεια προστέθηκε

διάλυμα H_2SO_4 5N ενώ ταυτόχρονα μετρούταν το pH του διαλύματος μέχρι τελικής τιμής pH=5 (αποχρωματισμός του διαλύματος).

Σε 6 ογκομετρικές φιάλες των 50 ml μεταφέρθηκαν με σιφώνιο 10 ml $NaHCO_3$ 0,5N (pH=8,5) και αντίστοιχα 0, 5, 10, 15, 20 και 30 ml πρότυπου διαλύματος φωσφόρου ενώ προστέθηκε η ποσότητα H_2SO_4 5N που υπολογίστηκε οπότε το pH των διαλυμάτων έγινε pH=5. Προστέθηκε απεσταγμένο νερό και το διάλυμα αφέθηκε για 30 λεπτά. Στη συνέχεια προστέθηκε σε κάθε φιάλη 8ml διαλύματος ασκορβικού οξέως, έγινε συμπλήρωση με νερό, πωματισμός της φιάλης και ανακίνηση. Μετά από παραμονή 45 λεπτών μετρήθηκε η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο στα 880 nm με κυψελίδα 1 cm. Στην αρχή το όργανο μηδενίστηκε με το διάλυμα που περιείχε 0 μg P και στη συνέχεια μετρήθηκε η απορρόφηση στα υπόλοιπα 5 πρότυπα διαλύματα με την αυξανόμενη σειρά περιεκτικότητας σε διάλυμα P. Στη συνέχεια κατασκευάστηκε η ενδεικτική καμπύλη βαθμονόμησης και ακολούθησε η μέτρηση των δειγμάτων.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εκχύλιση είναι η εξής: Ζυγίστηκαν 5 g ($\pm 0,05$) αεροξηραθέντος εδάφους (<2mm) σε κωνική φιάλη των 250 mL. Προστέθηκαν 100 mL διαλύματος $NaHCO_3$ (pH=8,5), η φιάλη πωματίστηκε και ανακινήθηκε για 30 min στους 20°C. Έπειτα το εκχύλισμα διηθήθηκε με ηθμό Whatman No. 2 σε πλαστικές φιάλες αφού προηγουμένως απορρίφθηκαν οι πρώτες σταγόνες. Διατηρήθηκε το υπόλοιπο διήθημα για τον προσδιορισμό του φωσφόρου.

Από το διήθημα ελήφθησαν 10 ml σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Προστέθηκε απεσταγμένο νερό και έπειτα H_2SO_4 5N σε ποσότητα ίση με αυτή που υπολογίστηκε. Το διάλυμα αφέθηκε για 30 λεπτά και στη συνέχεια προστέθηκε σε κάθε φιάλη 8 ml διαλύματος ασκορβικού οξέως, έγινε συμπλήρωση με νερό, πωματισμός της φιάλης και ανακίνηση. Μετά από παραμονή 45 λεπτών μετρήθηκε η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο στα 880 nm με κυψελίδα 1 cm. Οι μετρήσεις της απορρόφησης μέσω της καμπύλης που κατασκευάστηκε μας δίνουν μια τιμή συγκέντρωσης φωσφόρου. Αυτή η τιμή πολλαπλασιαζόμενη επί 100 (συντελεστής αραιώσης) δίνει τη τελική τιμή του φωσφόρου κατά Olsen σε mgr/gr εδάφους.

Η εκχύλιση του φωσφόρου με διάλυμα ανθρακικού νατρίου χρησιμοποιείται για να κατανεμηθούν οι δείκτες διαθεσιμότητας του φωσφόρου στο έδαφος.

3.6. Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Για τη στατιστική ανάλυση και τη τελική παρουσίαση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα MS Excel, Stat graphics v.2.1 και το πρόγραμμα ArcGIS v.9.0.

Σε κάθε περίπτωση υπολογίστηκε η μέγιστη, η ελάχιστη και η μέση τιμή κάθε παραμέτρου καθώς και η τυπική απόκλιση (Standard deviation) και ο συντελεστής παραλλακτικότητας (Coefficient of Variance).

Για την εύρεση της σχέσης μεταξύ των τιμών δύο παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε η ευθεία συμμεταβολή (Linear Regression).

3.7. Αποτελέσματα:

Όπως ήδη αναφέρθηκε το μεγαλύτερο ποσοστό των εδαφών της περιοχής (90%) είναι ουδέτερα έως αλκαλικά γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την προέλευση των μητρικών υλικών των εδαφών (γεωλογία) της περιοχής.

Ισχυρώς όξινα εδάφη παρατηρούνται βορειοδυτικά της Ευξεινούπολης, ενώ στο Κρόκιο και στη περιοχή του Νέου Πλατάνου παρατηρούνται μετρίως όξινα εδάφη. Στα ισχυρά όξινα εδάφη τα περισσότερα είδη των καλλιεργούμενων φυτών δίνουν αποδόσεις μικρότερες του δυναμικού τους. Αυτό οφείλεται είτε σε τοξικότητες αργιλίου, μαγγανίου και σιδήρου, είτε σε τροφοπενίες ασβεστίου, μαγνησίου και μολυβδαινίου. Επιπλέον είναι δυνατόν να παρατηρούνται τροφοπενίες αζώτου, φωσφόρου και θείου λόγω της μικρής ταχύτητας αποσύνθεσης της οργανικής ουσίας.

Λόγω των δυσμενών επιπτώσεων της οξύτητας των εδαφών στην ανάπτυξη των φυτών κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη βελτιωτικών εδάφους στα συγκεκριμένα εδάφη έτσι ώστε να επιτευχθεί η ανύψωση του pH στα συγκεκριμένα εδάφη.

Η δε περιεκτικότητα σε οργανική ουσία των εδαφών της περιοχής μελέτης είναι της τάξης του 2 έως 3 %, γεγονός που οφείλεται στο ότι τα περισσότερα εδάφη είναι εντατικής καλλιέργειας, καλλιεργούνται δε με βαμβάκι, αραβόσιτο, μηδική κλπ.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στα εδάφη της περιοχής βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα αφού το 68 % των εδαφών έχουν από μέτριο έως υψηλό κίνδυνο αλατότητας γεγονός που οφείλεται τόσο στο ότι η περιοχή μελέτης βρίσκεται κοντά στη θάλασσα αλλά και στο ότι υπάρχει υπεράντληση του υδροφόρου ορίζοντα με αποτέλεσμα την υφαλμύρωση του αρδευτικού νερού.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα τους σε φώσφορο, από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν βρέθηκε ότι τα εδάφη στη περιοχή του Αλμυρού Μαγνησίας και για το βάθος 0 – 30 cm κατατάσσονται ως εξής: το 13,8% των εδαφών με δείκτη 0, το 20,6% των εδαφών με δείκτη 1, το 27,5% των εδαφών με δείκτη 2, το 29% των εδαφών με δείκτη 3, το 5,4% με δείκτη 4 και το 3,8% με δείκτη 5. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φωσφόρου βρέθηκαν σε μετρίως όξινα εδάφη.

Συμπεράσματα

1. Τα εδάφη στα οποία πραγματοποιήθηκε η έρευνα καλλιεργούνται ως επί το πλείστον με καλλιέργειες υψηλών απαιτήσεων σε φώσφορο (βαμβάκι, μηδική, σιτάρι κ.α.). Στο μεγαλύτερο ποσοστό των εδαφών (65%) της περιοχής οι συγκεντρώσεις του φωσφόρου είναι υψηλές. Παρατηρείται έλλειψη φωσφόρου σε ένα μικρό ποσοστό των εδαφών της περιοχής και κατά συνέπεια η προσθήκη φωσφορικών λιπασμάτων σε αυτά κρίνεται απαραίτητη.

2. Οι καλλιέργειες στη συντριπτική τους πλειοψηφία έχουν τις απαιτούμενες συγκεντρώσεις P στα εδάφη που καλλιεργούνται. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι της δειγματοληψίας προηγήθηκε η βασική λίπανση, αφού η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε από τα μέσα μέχρι τα τέλη Μαΐου. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε διαθέσιμο φώσφορο (κατά μέσο όρο ανά καλλιέργεια) βρέθηκαν σε εδάφη που καλλιεργούνται με βαμβάκι ενώ οι χαμηλότερες σε έδαφος καλλιεργούμενο με μηδική.

3. Οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα εδάφη του Αλμυρού κυμαίνονται σε πολύ υψηλά επίπεδα και κατά συνέπεια υπάρχει υψηλός κίνδυνος αλατότητας. Επιβάλλεται να ληφθούν μέτρα για τη βελτίωση της κατάστασης όπως κατασκευή στραγγιστικών δικτύων, έλεγχος ποιότητας του αρδευτικού νερού, αποφυγή υπεράντλησης υπογείων υδάτων και επιλογή ανθεκτικών καλλιεργειών.

4. Τα εδάφη της περιοχής μελέτης χαρακτηρίζονται ως ισχυρώς όξινα σε ποσοστό 2,96%, μετρίως όξινα σε ποσοστό 7,39%, ουδέτερα σε ποσοστό 25,19%, ελαφρώς

αλκαλικά σε ποσοστό 60,68% και αλκαλικά σε ποσοστό 3,64%. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διαθεσίμου φωσφόρου παρατηρήθηκαν σε εδάφη μετρίως όξινα.

5. Υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης των επιφανειακών υδάτων και ευτροφισμού από τη παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων φωσφόρου. Η υψηλότερη συγκέντρωση σε εδαφικό φώσφορο με τη μέθοδο Olsen βρέθηκε σε ελαιώνα στη περιοχή δυτικά του Νέου Πλατάνου (209 mg/kg ξηρού εδάφους).

6. Η περιοχή του βάλτου βρίσκεται πολύ κοντά στη θάλασσα και στα χαμηλότερα σημεία αυτής η θάλασσα σχεδόν μπαινοβγαίνει στην ξηρά (αποτελεί δηλαδή ένα estuary). Είναι δε πάρα πολύ ευαίσθητη οικολογικά περιοχή και προτείνεται να συνταχθεί μια πολύ λεπτομερής εδαφολογική μελέτη, για την όσο το δυνατόν άριστη από κάθε πλευρά διαχείριση, αυτού του πολύ ευαίσθητου οικοσυστήματος.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Πίνακας 1 .Τμές των εδαφικών ιδιοτήτων pH, EC και περιεκτικότητα σε οργανική ουσία για τις εδαφοτομές 1 – 45.

ΑΡΙΘΜΟΣ ΕΔΑΦΟΤΟΜΗΣ	pH (1:1)	EC (μS/cm)	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ (%)
T1	7,3	419	1,89
T2	6,85	175	1,65
T3	6,95	412	1,96
T4	8,3	455	2,18
T5	7,47	457	2,23
T6	8,09	627	2,85
T7	7,9	670	1,87
T8	8,15	602	2,27
T9	8,1	507	2,81
T10	7,29	356	2,3
T11	7,81	531	2,63
T12	8,03	567	3,01
T13	7,79	409	3,41
T14	7,5	403	2,75
T15	8,06	390	1,69
T16	8,21	406	2,36
T17	8,48	380	2,5
T18	7,05	515	2,7
T19	8,5	211	2,03
T20	7,45	372	2,17
T21	8,4	339	2,01
T22	7,15	608	2,2
T23	7,27	550	1,9
T24	7,9	78	2,07
T25	7,83	159	1,76
T26	6,63	205	2,49
T27	7,31	239	2,3
T28	7,67	165	1,26
T29	7,34	266	1,57
T30	7,85	228	1,64
T31	6,8	203	1,82
T32	6,1	226	1,59
T33	6,03	470	1,85
T34	5,65	201	2,71
T35	7,8	189	1,45
T36	6,09	101	2,01
T37	7,35	193	2,38
T38	7,74	212	2,37
T39	6,96	337	2,16
T40	7,74	218	2,76
T41	7,4	360	2,55
T42	7,4	290	1,78
T43	6,77	472	1,59
T44	6,55	378	2,22
T45	7,64	294	1,38

Πίνακας 2 .Τιμές των εδαφικών ιδιοτήτων pH, EC και περιεκτικότητα σε οργανική ουσία για τις εδαφοτομές 46 - 90.

ΑΡΙΘΜΟΣ ΕΔΑΦΟΤΟΜΗΣ	pH (1:1)	EC (μS/cm)	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ (%)
T46	8,1	59	2,51
T47	8,17	615	2,21
T48	7,8	504	2,2
T49	7,7	435	2,72
T50	7,3	312	2,42
T51	8,2	147	2,26
T52	8,3	283	2,23
T53	8,2	496	1,86
T54	5,43	202	2,03
T55	7,41	189	1,66
T56	5,58	243	1,46
T57	7,13	321	1,93
T58	6,3	333	2,22
T59	8,15	294	3,1
T60	5,89	154	1,82
T61	8,2	258	3,37
T62	8,5	293	2,16
T63	8,19	178	2,77
T64	8,33	365	2,88
T65	7,8	493	2,89
T66	7,9	442	2,59
T67	8,41	306	2,29
T68	8,2	289	2,81
T69	7,57	323	1,48
T70	7,37	237	5,6
T71	8,28	311	1,92
T72	8,25	285	2,26
T73	7,94	440	2,11
T74	8,6	240	2,51
T75	6,82	404	1,95
T76	7,55	101	1,66
T77	5,96	100	1,48
T78	6	38,7	2,03
T79	6,79	228	1,76
T80	8,27	275	1,96
T81	8,5	225	2,79
T82	8,11	355	3,26
T83	8,44	274	2,38
T84	8,7	202	2,05
T85	8,1	288	2,34
T86	8,5	372	2,99
T87	8,3	422	3,77
T88	6,89	103	1,39
T89	6,43	380	1,67
T90	7,34	196	2,84

Πίνακας 3. Τιμές των εδαφικών ιδιοτήτων pH, EC και περιεκτικότητα σε οργανική ουσία για τις εδαφοτομές 91 - 135.

ΑΡΙΘΜΟΣ ΕΔΑΦΟΤΟΜΗΣ	pH (1:1)	EC ($\mu\text{S/cm}$)	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ (%)
T91	8,31	290	1,92
T92	7,9	459	2,24
T93	5,4	560	2,49
T94	7,73	395	2,5
T95	7,85	438	1,99
T96	7,85	687	2,24
T97	8,4	218	2,16
T98	7,9	174	1,97
T99	6,8	256	1,72
T100	8,64	305	2,54
T101	7,78	465	2,14
T102	7,74	1430	1,79
T103	7,5	208	1,85
T104	7,8	517	2,06
T105	7,9	478	1,94
T106	8,25	300	2,3
T107	8,2	183	2,12
T108	8,08	435	2,21
T109	8,25	1116	2,98
T110	8,5	517	1,04
T111	6,5	150	2,33
T112	8	189	0,22
T113	8,8	248	2,26
T114	7,9	277	3,49
T115	8,4	375	3,08
T116	8,6	969	3,25
T117	8,02	188	3,14
T118	7,26	359	2,43
T119	7,4	1772	2,19
T120	5,89	101	1,77
T121	7,9	5500	4,54
T122	8,16	5380	0,31
T123	8,27	6000	4,15
T124	6,8	1347	6,19
T125	8,38	7190	2,67
T126	8,18	600	4,09
T127	7,69	801	2,69
T128	7,6	504	2,7
T129	8,17	675	2,62
T130	8,1	447	2,58
T131	8,2	1485	3,17
T132	8,43	521	1,47
T133	7,9	475	2,91
T134	7,93	131	1,63
T135	7,77	2118	2,53

Πίνακας 4. Τιμές των εδαφικών ιδιοτήτων pH, EC και περιεκτικότητα σε οργανική ουσία για τις εδαφοτομές 151 - 185.

ΑΡΙΘΜΟΣ ΕΔΑΦΟΤΟΜΗΣ	pH (1:1)	EC (μS/cm)	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ (%)
T151	7,97	301,8	0,89
T152	7,94	271,9	1,68
T153	7,86	193,4	1,68
T154	7,33	150,6	0,89
T155	5,17	125,6	1,41
T156	5,07	95,1	0,72
T157	8,10	146,9	0,96
T158	6,71	105,1	0,93
T159	8,06	127,8	0,69
T160	6,61	100,8	0,34
T161	6,39	233,4	0,96
T162	5,02	72,01	2,37
T163	7,09	121,7	1,72
T164	6,77	66,11	1,44
T165	4,84	54,22	1,55
T166	8,01	140,1	1,92
T167	7,39	306,8	1,44
T168	7,81	173,3	0,48
T169	7,74	444,3	1,99
T170	6,14	51,7	1,72
T171	7,75	290,1	1,61
T172	7,87	306,1	1,55
T173	7,63	240,6	1,41
T174	8,20	171,6	2,30
T175	7,66	232,1	1,41
T176	8,13	263,3	1,65
T177	7,68	135,7	1,86
T178	8,01	207,7	0,93
T179	7,96	221,2	1,24
T180	5,29	78,4	1,07
T181	8,08	135,6	1,96
T182	5,57	201,1	2,37
T183	7,49	252,3	2,03
T184	6,90	269,2	0,48
T185	7,20	128,5	1,00

Πίνακας 5. Τιμές των εδαφικών ιδιοτήτων pH, EC και περιεκτικότητα σε οργανική ουσία για τις εδαφοτομές 186 – 220

ΑΡΙΘΜΟΣ ΕΔΑΦΟΤΟΜΗΣ	pH (1:1)	EC (μS/cm)	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ (%)
T186	8,28	228,6	1,17
T187	8,02	539,7	1,31
T188	7,58	250,7	2,41
T189	7,40	292,6	1,58
T190	8,30	206,8	2,44
T191	8,37	213,2	0,93
T192	6,37	135,3	1,51
T193	8,28	133,5	1,17
T194	7,65	136,3	2,16
T195	7,03	112	1,72
T196	7,36	130,2	1,58
T197	7,67	158,1	1,99
T198	7,86	280,4	1,00
T199	7,09	177,8	1,96
T200	7,90	158,3	1,48
T201	8,12	495	1,89
T202	8,28	540,5	2,16
T203	8,22	670,2	1,86
T204	7,84	214,5	2,23
T205	7,75	612,85	3,95
T206	8,52	866,9	2,03
T207	8,20	503	3,47
T208	8,01	575,3	4,29
T209	8,31	276,6	4,47
T210	8,36	646,6	2,58
T211	7,90	733,7	4,98
T212	4,75	149,8	3,26
T213	6,11	263,4	2,58
T214	7,98	612,3	1,31
T215	5,25	303,9	1,07
T216	7,55	374,2	0,48
T217	7,67	354,7	1,24
T218	7,89	143,1	0,38
T219	8,17	283,9	1,13
T220	7,51	270,2	1,86

Πίνακας 6 .Τιμές των συγκεντρώσεων σε διαθέσιμο εδαφικό φώσφορο για τις εδαφοτομές 1- 45

ΑΡΙΘΜΟΣ ΕΔΑΦΟΤΟΜΗΣ	P mg/kg ξ.ε.
T1	13,87
T2	18,89
T3	37,02
T4	14,58
T5	4,09
T6	24,31
T7	46,18
T8	29,29
T9	46,24
T10	22
T11	24,56
T12	33,65
T13	33,66
T14	20,46
T15	20,47
T16	12,33
T17	13,87
T18	31,6
T19	12,61
T20	13,46
T21	31,53
T22	10,09
T23	32,28
T24	36,46
T25	35,46
T26	27,75
T27	25,09
T28	37,02
T29	27,88
T30	16,83
T31	13,46
T32	78,08
T33	77,09
T34	32,74
T35	14,58
T36	24,11
T37	24,66
T38	27,88
T39	18,5
T40	5
T41	27,75
T42	44,14
T43	20,44
T44	30,44
T45	23,13

Πίνακας 7. Τιμές των συγκεντρώσεων σε διαθέσιμο εδαφικό φώσφορο για τις εδαφοτομές 46 – 90

ΑΡΙΘΜΟΣ ΕΔΑΦΟΤΟΜΗΣ	P mg/kg ξ.ε.
T46	24,55
T47	16,73
T48	10,79
T49	9,55
T50	14,71
T51	30,67
T52	17,33
T53	55,77
T54	20,46
T55	78,08
T56	46,18
T57	41,63
T58	8,19
T59	15,77
T60	26,21
T61	11,11
T62	29,17
T63	12,33
T64	9,25
T65	24,3
T66	12,66
T67	4,09
T68	16,81
T69	3,36
T70	25,87
T71	46,18
T72	21,87
T73	44,61
T74	21,02
T75	7,7
T76	27,88
T77	40,93
T78	27,32
T79	28,22
T80	23,56
T81	7,29
T82	12,27
T83	8,92
T84	4,88
T85	12,5
T86	57,22
T87	131,26
T88	15,41
T89	10,09
T90	15,41

Πίνακας 8 .Τιμές των συγκεντρώσεων σε διαθέσιμο εδαφικό φώσφορο για τις εδαφοτομές 91 – 135

ΑΡΙΘΜΟΣ ΕΔΑΦΟΤΟΜΗΣ	P mg/kg ξ.ε.
T91	28,61
T92	18,5
T93	18,42
T94	6,73
T95	44,13
T96	33,91
T97	16,81
T98	39,04
T99	6,73
T100	15,15
T101	8,18
T102	55,77
T103	25,22
T104	14,58
T105	15,41
T106	22,3
T107	29,17
T108	6,44
T109	8,42
T110	26,74
T111	29,42
T112	21,37
T113	16,81
T114	16,83
T115	16,81
T116	7,99
T117	33,46
T118	25,09
T119	25,09
T120	83,66
T121	14,58
T122	28,22
T123	12,33
T124	12,61
T125	13,46
T126	8,18
T127	20,19
T128	27,88
T129	26,21
T130	40,18
T131	37,55
T132	3,36
T133	16,81
T134	8,41
T135	25,09

Πίνακας 9 .Τιμές των συγκεντρώσεων σε διαθέσιμο εδαφικό φώσφορο για τις εδαφοτομές 151 – 201

ΑΡΙΘΜΟΣ ΕΔΑΦΟΤΟΜΗΣ	P mg/kg ξ.ε.
T151	91,841
T152	208,333
T153	28,019
T154	99,462
T155	73,402
T156	36,109
T157	91,398
T158	81,097
T159	45,699
T160	72,581
T161	151,882
T162	77,348
T163	96,882
T164	29,570
T165	32,504
T166	130,376
T167	108,129
T168	9,669
T169	7,822
T170	69,944
T171	31,768
T172	12,431
T173	76,361
T174	53,763
T175	22,423
T176	36,290
T177	41,144
T178	40,253
T179	76,939
T180	56,452
T181	30,914
T182	28,595
T183	12,234
T184	68,710
T185	130,426
T186	64,801
T187	103,495
T188	54,459
T189	58,406
T190	86,608
T191	28,019
T192	31,886
T193	18,309
T194	102,037
T195	83,333
T196	32,709
T197	15,017
T198	50,403
T199	53,075
T200	75,269
T201	57,668

Πίνακας 10 Τιμές των συγκεντρώσεων σε διαθέσιμο εδαφικό φώσφορο για τις εδαφοτομές 202 –250

ΑΡΙΘΜΟΣ ΕΔΑΦΟΤΟΜΗΣ	P mg/kg ξ.ε.
T202	209,312
T203	111,064
T204	19,223
T205	21,505
T206	66,211
T207	23,494
T208	26,882
T209	91,841
T210	81,162
T211	25,630
T212	165,528
T213	60,871
T214	29,006
T215	21,614
T216	46,988
T217	30,858
T218	10,679
T219	51,075
T220	21,358
T221	11,520
T222	18,548
T223	61,089
T224	21,358
T225	11,839
T226	101,214
T227	59,140
T228	11,050
T229	14,009
T230	23,494
T231	41,350
T232	17,087
T233	10,655
T234	17,087
T235	38,445
T236	27,766
T237	52,419
T238	44,853
T239	33,346
T240	161,290
T241	40,527
T242	44,435
T243	23,494
T244	27,766
T245	21,505
T246	66,211
T247	52,458
T248	73,925
T249	49,990
T250	148,118

Πίνακας 11. Τιμές εδαφικών ιδιοτήτων

Εδαφικές τομές	pH	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα Ε.Σ. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Οργανική ουσία %
T151	7,97	301,8	0,89
T152	7,94	271,9	1,68
T153	7,86	193,4	1,68
T154	7,33	150,6	0,89
T155	5,17	125,6	1,41
T156	5,07	95,1	0,72
T157	8,10	146,9	0,96
T158	6,71	105,1	0,93
T159	8,06	127,8	0,69
T160	6,61	100,8	0,34
T161	6,39	233,4	0,96
T162	5,02	72,01	2,37
T163	7,09	121,7	1,72
T164	6,77	66,11	1,44
T165	4,84	54,22	1,55
T166	8,01	140,1	1,92
T167	7,39	306,8	1,44
T168	7,81	173,3	0,48
T169	7,74	444,3	1,99
T170	6,14	51,7	1,72
T171	7,75	290,1	1,61
T172	7,87	306,1	1,55
T173	7,63	240,6	1,41
T174	8,20	171,6	2,30
T175	7,66	232,1	1,41
T176	8,13	263,3	1,65
T177	7,68	135,7	1,86
T178	8,01	207,7	0,93
T179	7,96	221,2	1,24
T180	5,29	78,4	1,07
T181	8,08	135,6	1,96
T182	5,57	201,1	2,37
T183	7,49	252,3	2,03
T184	6,90	269,2	0,48
T185	7,20	128,5	1,00
T186	8,28	228,6	1,17
T187	8,02	539,7	1,31
T186	8,28	228,6	1,17
T187	8,02	539,7	1,31
T188	7,58	250,7	2,41
T189	7,40	292,6	1,58
T190	8,30	206,8	2,44
T191	8,37	213,2	0,93
T192	6,37	135,3	1,51
T193	8,28	133,5	1,17
T194	7,65	136,3	2,16
T195	7,03	112	1,72
T196	7,36	130,2	1,58
T197	7,67	158,1	1,99

T198	7,86	280,4	1,00
T199	7,09	177,8	1,96
T200	7,90	158,3	1,48
T201	8,12	495	1,89
T202	8,28	540,5	2,16
T203	8,22	670,2	1,86
T204	7,84	214,5	2,23
T205	7,75	612,85	3,95
T206	8,52	866,9	2,03
T207	8,20	503	3,47
T208	8,01	575,3	4,29
T209	8,31	276,6	4,47
T210	8,36	646,6	2,58
T211	7,90	733,7	4,98
T212	4,75	149,8	3,26
T213	6,11	263,4	2,58
T214	7,98	612,3	1,31
T215	5,25	303,9	1,07
T216	7,55	374,2	0,48
T217	7,67	354,7	1,24
T218	7,89	143,1	0,38
T219	8,17	283,9	1,13
T220	7,51	270,2	1,86
T221	7,67	399,5	0,76
T222	7,68	484,3	1,41
T223	7,73	479,1	2,47
T224	7,93	269,6	0,34
T225	7,55	686,7	1,48
T226	8,06	191,6	1,79
T227	7,38	229,8	0,65
T228	7,73	170,1	1,99
T229	7,02	140,8	1,51
T230	8,35	221,4	1,58
T231	7,59	387,1	1,68
T232	7,85	412,4	1,55
T233	7,83	245,45	1,89
T234	8,39	267,8	3,61
T235	7,78	528	2,82
T236	7,83	293	1,55
T237	7,74	315,7	0,93
T238	7,74	214,3	1,44
T239	7,72	169,5	1,31
T240	7,55	156,4	0,93
T241	6,96	90,8	0,82
T242	6,72	83,32	0,79
T243	7,86	114,5	0,58
T244	7,06	135	2,30
T245	8,13	202,3	1,55
T246	7,46	132,4	1,34
T247	7,25	337	1,34
T248	7,85	331,5	1,86
T249	7,52	233,5	1,48
T250	7,76	306,8	3,75

Πίνακας 12 .Τιμές των συγκεντρώσεων σε διαθέσιμο εδαφικό φώσφορο για τις εδαφοτομές 151– 250

Τομές	P mg/kg ξ.ε.
T151	42,80
T152	134,38
T153	13,27
T154	64,15
T155	34,77
T156	17,10
T157	58,95
T158	38,41
T159	29,48
T160	46,81
T161	97,96
T162	36,64
T163	45,89
T164	19,07
T165	16,05
T166	84,09
T167	51,22
T168	4,58
T169	3,87
T170	34,54
T171	15,05
T172	5,89
T173	36,17
T174	34,68
T175	11,07
T176	23,41
T177	20,32
T178	19,07
T179	38,00
T180	36,41
T181	19,94
T182	14,12
T183	5,79
T184	33,93
T185	61,78
T186	32,00
T187	66,75
T188	25,79
T189	27,66
T190	42,77
T191	13,27
T192	15,75
T193	9,04
T194	50,39
T195	53,75
T196	16,15
T197	7,42
T198	32,51
T199	26,21

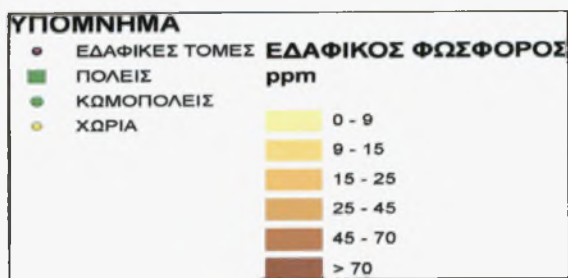
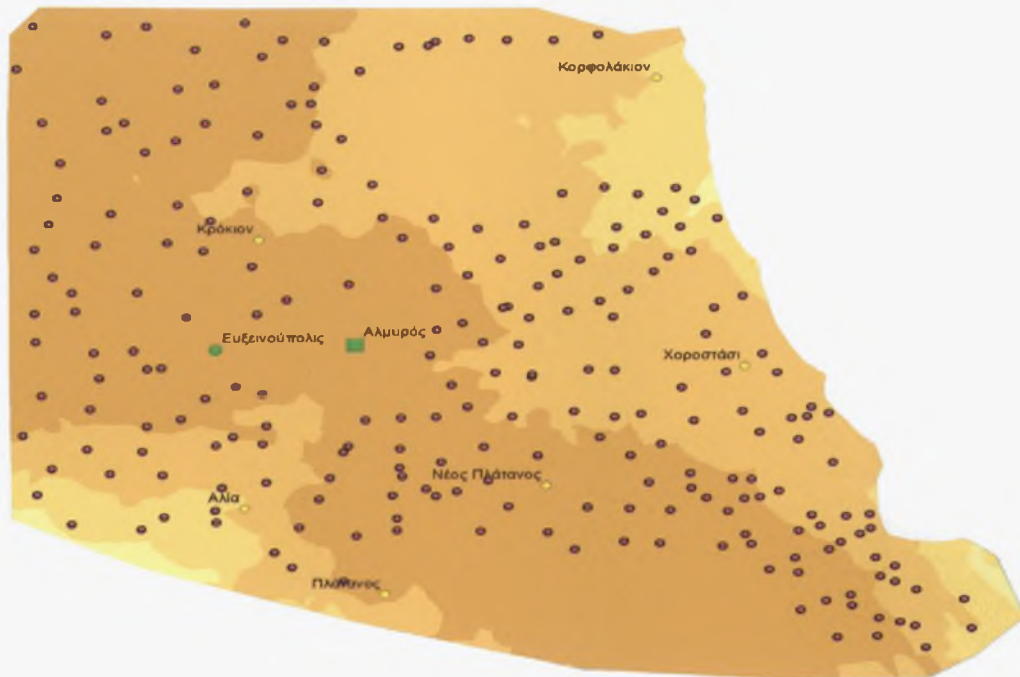
T200	48,55
T201	21,43
T202	77,77
T203	41,26
T204	7,14
T205	13,87
T206	24,60
T207	8,73
T208	17,34
T209	34,12
T210	30,15
T211	9,52
T212	61,50
T213	22,62
T214	14,32
T215	10,68
T216	17,46
T217	15,24
T218	3,97
T219	32,94
T220	7,94
T221	5,69
T222	8,79
T223	28,93
T224	7,94
T225	5,61
T226	49,98
T227	38,15
T228	5,23
T229	6,64
T230	8,73
T231	20,42
T232	6,35
T233	5,05
T234	6,35
T235	14,28
T236	10,32
T27	33,81
T238	16,66
T239	15,79
T240	104,03
T241	20,01
T242	21,94
T243	8,73
T244	10,32
T245	13,87
T246	24,60
T247	25,91
T248	47,68
T249	24,69
T250	6,82

Πίνακας 13. Γενικά στοιχεία Δειγματοληψίας

Εδαφικές τομές	Γεωγραφικό μήκος(X)	Γεωγραφικό πλάτος (Y)	Υψόμετρο (m)	Περιοχή	Καλλιέργεια
T151	389313	4343597	84	ΜΑΥΡΟΛΟΦΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T152	390342	4342580	81	ΜΑΥΡΟΛΟΦΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T153	389570	4341950	95	ΜΑΥΡΟΛΟΦΟΣ	ΑΚΑΛΛΙΕΡΓΗΤΟ
T154	388646	4341198	109	ΜΑΥΡΟΛΟΦΟΣ	ΑΚΑΛΛΙΕΡΓΗΤΟ
T155	388598	4340539	117	ΚΡΟΚΙΟ	ΑΚΑΛΛΙΕΡΓΗΤΟ
T156	390184	4339690	96	ΚΡΟΚΙΟ	ΕΛΙΕΣ
T157	390736	4341936	73	ΚΡΟΚΙΟ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T158	390808	4340101	78	ΚΡΟΚΙΟ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T159	391894	4338612	70	ΔΑΣΟΣ ΚΟΥΡΙ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T160	388272	4339575	126	ΕΥΞΕΙΝΟΥΠΟΛΗ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T161	388810	4338760	115	ΕΥΞΕΙΝΟΥΠΟΛΗ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T162	388274	4338373	129	ΕΥΞΕΙΝΟΥΠΟΛΗ	ΣΙΤΑΡΙ
T163	389123	4337639	116	ΕΥΞΕΙΝΟΥΠΟΛΗ	ΣΙΤΑΡΙ
T164	390093	4337348	98	ΕΥΞΕΙΝΟΥΠΟΛΗ	ΣΙΤΑΡΙ
T165	389065	4336588	118	ΕΥΞΕΙΝΟΥΠΟΛΗ	ΣΙΤΑΡΙ
T166	391159	4336994	86	ΕΥΞΕΙΝΟΥΠΟΛΗ	ΑΜΥΓΔΑΛΙΕΣ
T167	390370	4336391	87	ΕΥΞΕΙΝΟΥΠΟΛΗ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T168	389824	4335798	107	ΕΥΞΕΙΝΟΥΠΟΛΗ	ΕΛΙΕΣ
T169	398691	4334913	147	ΖΕΡΕΛΙΑ	ΣΙΤΑΡΙ
T170	387433	4334564	200	ΖΕΡΕΛΙΑ	ΣΙΤΑΡΙ
T171	388799	4334443	154	ΖΕΡΕΛΙΑ	ΣΙΤΑΡΙ
T172	390126	4334572	136	ΟΘΡΥΣ (ΠΡΟΠ.)	ΒΑΜΒΑΚΙ
T173	390863	4334689	139	ΟΘΡΥΣ (ΠΡΟΠ.)	ΒΑΜΒΑΚΙ
T174	390957	4335113	105	ΟΘΡΥΣ (ΠΡΟΠ.)	ΒΑΜΒΑΚΙ
T175	391122	4336063	87	ΕΥΞΕΙΝΟΥΠΟΛΗ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T176	392065	4334357	143	ΟΘΡΥΣ (ΠΡΟΠ.)	ΣΙΤΑΡΙ
T177	391957	4333610	156	ΟΘΡΥΣ (ΠΡΟΠ)	ΣΙΤΑΡΙ
T178	392351	4334890	131	ΟΘΡΥΣ (ΠΡΟΠ.)	ΣΙΤΑΡΙ
T179	392775	4335886	91	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T180	393408	4334959	102	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΙΚΟΣ
T181	393472	4334301	104	ΟΘΡΥΣ (ΠΡΟΠ.)	ΣΙΤΑΡΙ
T182	393519	4335481	88	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΣΙΤΑΡΙ
T183	393536	4336409	72	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΕΛΙΕΣ
T184	394722	4335863	70	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T185	394785	4335230	52	ΠΛΑΤΑΝΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T186	394336	4335033	74	ΠΛΑΤΑΝΟΣ	ΣΙΤΑΡΙ
T187	395071	4334742	71	ΠΛΑΤΑΝΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T188	394676	4334282	81	ΠΛΑΤΑΝΟΣ	ΣΙΤΑΡΙ
T189	396214	4334721	43	ΠΛΑΤΑΝΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T190	396023	4333931	47	ΠΛΑΤΑΝΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T191	397254	4334047	8	ΠΛΑΤΑΝΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T192	396821	4334704	40	ΠΛΑΤΑΝΟΣ	ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ
T193	394496	4336612	45	ΠΛΑΤΑΝΟΣ	ΕΛΙΕΣ
T194	396022	4336521	40	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΣΙΤΑΡΙ
T195	396986	4336468	20	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΣΙΤΑΡΙ
T196	397575	4336960	21	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΣΙΤΑΡΙ

T197	398208	4337251	6	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΣΙΤΑΡΙ
T198	398446	4336520	21	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΣΙΤΑΡΙ
T199	397276	4335909	35	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΣΙΤΑΡΙ
T200	396390	4336038	34	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T201	399271	4332779	22	ΒΑΛΤΟΣ	ΣΙΤΑΡΙ
T202	399643	4332956	24	ΒΑΛΤΟΣ	ΜΗΔΙΚΗ
T203	400017	4332868	23	ΒΑΛΤΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T204	400709	4332551	15	ΒΑΛΤΟΣ	ΣΙΤΑΡΙ
T205	400381	4332290	21	ΒΑΛΤΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T206	399244	4333488	14	ΒΑΛΤΟΣ	ΦΥΣΙΚΗ ΒΛΑΣΤΗΣΗ
T207	400139	4334217	9	ΒΑΛΤΟΣ	ΦΥΣΙΚΗ ΒΛΑΣΤΗΣΗ
T208	399689	4333920	12	ΒΑΛΤΟΣ	ΦΥΣΙΚΗ ΒΛΑΣΤΗΣΗ
T209	398567	4334024	16	ΒΑΛΤΟΣ	ΜΗΔΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ ΒΛΑΣΤΗΣΗ
T210	400278	4334582	1	ΒΑΛΤΟΣ	ΒΛΑΣΤΗΣΗ
T211	399556	4334366	3	ΒΑΛΤΟΣ	ΜΗΔΙΚΗ
T212	398232	4334645	18	ΒΑΛΤΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T213	397925	4334896	20	ΒΑΛΤΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T214	398297	4335252	20	ΠΛΑΤΑΝΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T215	397707	4334582	20	ΠΛΑΤΑΝΟΣ	ΜΗΔΙΚΗ
T216	397099	4335193	30	ΠΛΑΤΑΝΟΣ	ΜΗΔΙΚΗ
T217	394889	4337245	37	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T218	395419	4337210	34	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΜΗΔΙΚΗ
T219	396231	4337301	24	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T220	394714	4337812	35	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T221	395380	4338268	32	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T222	395941	4338394	30	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T223	396397	4338576	25	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T224	396805	4338789	20	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΕΛΙΕΣ
T225	397387	4339407	14	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T226	394053	4338046	42	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΚΑΛΑΜΙΕΣ
T227	395001	4338462	34	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΚΑΛΑΜΙΕΣ
T228	395513	4338859	27	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΣΙΤΑΡΙ
T229	396112	4339353	19	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΕΛΙΕΣ
T230	396592	4339575	16	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T231	397061	4339822	13	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΕΛΙΕΣ
T232	397562	4339969	9	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ ΦΥΣΙΚΗ ΒΛΑΣΤΗΣΗ
T233	398087	4340126	3	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΛΑΣΤΗΣΗ
T234	397770	4340475	5	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ
T235	397311	4340262	10	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T236	396951	4340585	10	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T237	396473	4340718	14	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T238	395860	4340602	19	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T239	395540	4339611	28	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΜΗΔΙΚΗ
T240	394501	4339066	40	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΣΙΤΑΡΙ
T241	394647	4339940	36	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ

T242	393563	4339776	51	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ
T243	394011	4340134	41	ΑΛΜΥΡΟΣ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T244	393130	4340775	50	ΚΡΟΚΙΟ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T245	392330	4341905	53	ΚΡΟΚΙΟ	ΑΜΥΓΔΑΛΙΕΣ
T246	392301	4342618	48	ΚΡΟΚΙΟ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T247	392450	4343467	44	ΑΙΔΙΝΙΟ	ΒΑΜΒΑΚΙ
T248	393940	4343381	30	ΑΙΔΙΝΙΟ	ΕΛΙΕΣ
T249	394529	4343518	21	ΑΙΔΙΝΙΟ	ΑΜΠΕΛΙ
T250	395742	4343484	19	ΑΙΔΙΝΙΟ	ΒΑΜΒΑΚΙ



Εικ. 1 Χάρτης εδαφικού φωσφόρου στα εδάφη Αλμυρού Μαγνησίας

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

1. **Barrow, N.J., 1961.** "Phosphorus in soil organic matter". Soils Fert., 24:169.
2. **Bockman O. C., 1994.** Best Agricultural Practice for the Protection of Air. Proceedings No 360. The Fertilizer Society, Peterborough U.K.
3. **Bower, C. A. and L. V. Wilcox, 1965.** Soluble salts. In C. A. Black (ed.). Methods of soils analysis. Agronomy.
4. **Bray, et al., Elrashidi, M.A. 2000.** testing Methods for Phosphorus and Organic Matter., Natural Resources Conservation Service. Available in: <http://www.soils.usda.gov.html>
5. **Cole, V., C. Cerri, K. Minami, A. Mosier and N. Rosenberg, 1996.** Agricultural options for mitigation of greenhouse gas emissions.pp 745 – 771. In R.T. Watson et al (eds): Climate Change. 1995. Impacts adaptations and mitigation of climate change: Scientific – technical analysis. Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K.
6. **Cristenson. D.R., et al 1992.** Recommendations for Field Crops on Mineral and Organic Soils. Michigan State University. Available in: <http://www.web1.msue.msu.edu.html>
7. **Γκίζας Β. Δημήτριος., (2003).** Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των συγκεντρώσεων φωσφόρου, pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας καλλιεργούμενων εδαφών της Ελασσόνας με χρήση γεωγραφικών πληροφοριακών συστημάτων (GIS).
8. **ECETOC, 1994.** Ammonia Emissions to Air in Western Europe. Techn. Report No 62. European Centre for Ecotoxicology of Chemicals, Brussels
9. **Εθνική Στατιστική Υπηρεσία Ελλάδος, (2003).** Εκτάσεις και παραγωγή γεωργικών και κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων για το 2002.
10. **Farina, M. P. W., Channon, P. (1979).** "A comparison of several phosphorus availability indexes". Gewasproduksie 8:165 – 169. In Soli Science Society of America, 1990: Soil Testing and Plant Analysis. 3rd edition, SSSA.
11. **FAS, Foreign Agricultural Service, (1998).** Remote Sensing in the Foreign Agricultural Service, Available in:

10. **Farina, M. P. W., Channon, P. (1979).** "A comparison of several phosphorus availability indexes". *Gewasproduksie* 8:165 – 169. In *Soli Science Society of America, 1990: Soil Testing and Plant Analysis*. 3rd edition, SSSA.
11. **FAS, Foreign Agricultural Service, (1998).** Remote Sensing in the Foreign Agricultural Service, Available in:
12. http://www.fas.usda.gov/WAP/circular/1997/97-08/remote_sensing/rs_toc.html
13. **Franson, A., 2000.** Soluble and Plant Available Phosphorus in Acid Soils. Lund University, Faculty of Science. Available in: http://www.lub.lu.se/cgi-bin/show_diss-pl/sci_289.html
14. **Fox, R. L., 1981.** "Using phosphate sorption curves to determine P requirements." *Better Crops Plant Food*, 66:24 (Winter 1981 – 1982).
15. **Freeman, J. S., and D .L. Rowell, 1981.** "The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite." *J. Soil Sci.*, 32:75 (1981).
16. **Gachon, L., 1969.** "Les Méthodes d' appréciation de la fertilité phosphorique des sols." *Bull. Assoc. Fr. Etude Sol*, 4:17 (1969).
17. **MAFF., 1988.** Fertilizer Recommendations. Reference Book 209. HMSO, London.
18. **Mallarino. A., 2000.** Soil Testing and Available Phosphorus, Integrated Crop Management. Available in: <http://www.ent.iastate.edu.html>
19. **Mc Lean E.O. 1982.** Soil pH and lime requirements. pp 199 – 224. In *Methods of soil analysis*. Eds. Al Page et al., Part 2. 2nd edition. Agronomy. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
20. **Manunta, P. et al., 2005,** Historical Trends in soil Available Phosphorus Across Allberta. Available in: <http://www.agric.gov.ab.ca.html>
21. **Μέρμηγκας Ε. Δημήτριος, (2003).** Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας και εκτίμηση του βαθμού ρύπανσης των εδαφών της περιοχής Ελασσόνας από νιτρικά ιόντα.
22. **Methods of Soil Analysis , 1994.**
23. **Μήτσιος Κ. Ιωάννης, (2004).** "Γονιμότητα Εδαφών, Θρεπτικά στοιχεία φυτών (μακροθρεπτικά, μικροθρεπτικά) και Βαρέα Μέταλλα – Μέθοδοι και εφαρμογές". Βόλος 2004

24. **Μήτσιος Κ. Ιωάννης, (2000).** Εδαφολογική μελέτη και εδαφολογικός χάρτης του αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην περιοχή του Βελεστίνου. Αθήνα 2000.
25. **Μήτσιος Κ. Ιωάννης, (1999).** Εδαφολογία 2^η Έκδοση.
26. **Μήτσιος Ι. Κ., Π. Κουκουλάκης, Χ. Πασχαλίδης, Ε. Γκατζογιάννη, Ι. Μπριασούλη, Αρ. Παπαδόπουλος και Α. Γκέρτσος, 1996.** Ισοζύγιο αζώτου σε καλλιέργεια καλαμποκιού. 6^ο Πανελλήνιο Εδαφολογικό Συνέδριο, Ναύπλιο, 29/5 – 1/6/1996. Πρακτικά Τόμου Β, 552 – 563.
27. **Μήτσιος, Ι.Κ., (1994).** Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση λιπασμάτων στις καλλιέργειες. Πανεπιστημιακή έκδοση, Βόλος.
28. **Morgan, M.A., 1997.** The Behaviour of Soil and Fertilizer Phosphorus. pp 137 – 149 In: Tunney et al. (eds). Phosphorus Loss from Soil to Water. CAB Intern, Oxon UK and New York, USA.
29. **Oldham, L., 2004.** Phosphorus in Mississippi Soils. Mississippi State University Extension Service. Available in: <http://msucare.com/crop/soils/phosphorus.html>
30. **Olsen, S. R., C. V. Cole, F. S. Watanabe and L. N. Dean, 1954.** Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. U.S. Dep of Agric. Circ. 939.
31. **Rowell, D.L., 1995.** Soil Science, Methods and Applications. Longman Group UK Limited.
32. **Sharpley, A.N., and J. Lemunyon, 1997.** Identifying Critical Sources of Phosphorus Export from Agriculture Catchments. Pp 391 – 394 in: Tunney et al. (eds). Phosphorus Loss from Soil to Water. CAB Intern. Oxon UK and New York, USA.
33. **Sharpley, A.N., and S. Rekolainen, 1997.** Phosphorus in Agriculture and Its Environmental Implications, pp 1 – 54 in: Tunney et al. (eds). Phosphorus Loss from Soil to Water. CAB Intern. Oxon UK and New York, USA.
34. **Smith T. and P.A Sanchez, 1982.** Phosphate rock dissolution availability in Cerrado soils affected by phosphorus sorption capacity. Soil Sci. Soc. Am. Pp 46 : 339 – 345.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000085715

