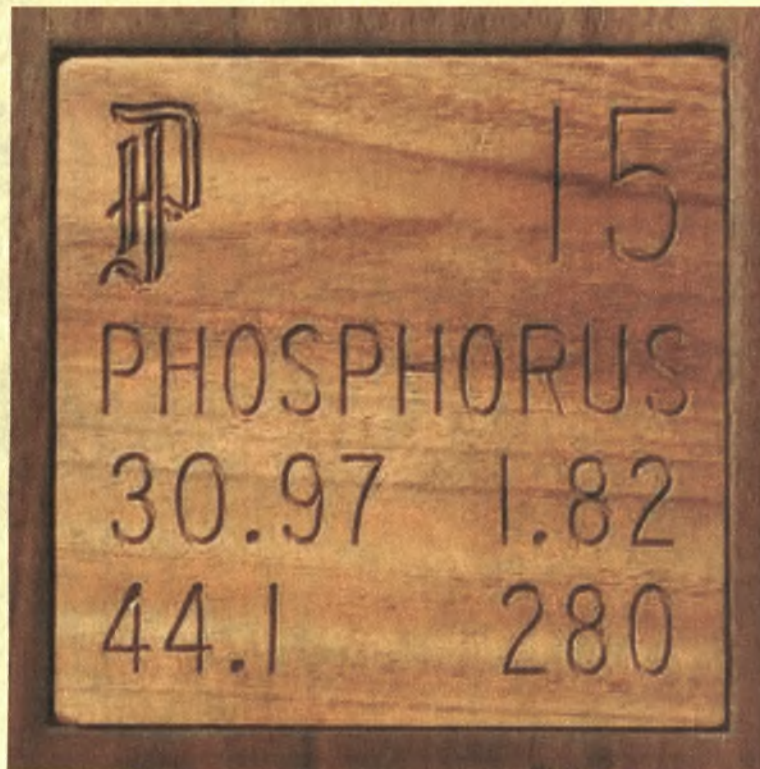




ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
& ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Αριθμ. Πρωτοκ. 254
Μελέτη 23-2-2009

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



<<Μελέτη των επιπέδων διαθέσιμου Φωσφόρου σε γεωργικά εδάφη της περιοχής Αλμυρού Ν. Μαγνησίας. Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του στοιχείου αυτού σε επιλεγμένες περιοχές της μελέτης>>

Ηλιόπουλος Χρήστος

ΒΟΛΟΣ 2008



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

Αριθ. Εισ.: 7079/1
Ημερ. Εισ.: 10-04-2009
Δωρεά: Συγγραφέας
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΦΠΑΠ
2008
ΗΛΙ

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

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ : ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

**<<ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΕ
ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΕΔΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΑΛΜΥΡΟΥ Ν. ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ.
ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΧΩΡΙΚΗΣ ΠΑΡΑΛΛΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ
ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ ΑΥΤΟΥ ΣΕ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ
ΜΕΛΕΤΗΣ>>**

Η τριμελής επιτροπή αποτελείται από τους :

Α. Δημήρκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Θεσσαλίας,
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Δρ. Στ. Φλωράς, μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής, Διδάσκων με Π.Δ. 407/80

Δρ. Γκόλια Ε.Ε., μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής, Διδάσκουσα με Π.Δ.
407/80

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου Α Δημήρκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας για την πολύτιμη βοήθεια και αμέριστη συμπαράσταση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Η συμβολή της υπήρξε καθοριστική στη συγγραφή της και επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας προπτυχιακής διατριβής.

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Σταμάτη Φλωρά, μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής, Διδάσκων με Π.Δ 407/80 για την πολύτιμη και ουσιαστική βοήθεια που μου παρείχε όλα αυτά χρόνια με τη διδασκαλία και εκπαίδευση στα Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών καθώς και για τις σημαντικές διορθώσεις και επισημάνσεις που ήταν απαραίτητες για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Επίσης, η παρούσα διατριβή θα ήταν ανέφικτη χωρίς την συνδρομή του Δρ. Σταμάτη Φλωρά κατά την διαδικασία της λήψης των εδαφικών δειγμάτων.

Επίσης θα ήθελα να απευθύνω τις ευχαριστίες μου στον διευθυντή της Marathon Data κ. Α. Κοντό για την ευγενική προσφορά του προγράμματος ArcGIS v. 9.1.

Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Ευαγγελία Γκόλια, μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής, Διδάσκουσα με Π.Δ. 407/80 που μου συμπαραστάθηκε και ήταν δίπλα μου σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου και με τις χρήσιμες συμβουλές, μου παρείχε πολύτιμη βοήθεια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε σύνολο 251 εδαφικών δειγμάτων που παρελήφθησαν από την περιοχή του Αλμυρού του Νομού Μαγνησίας έγινε προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαθέσιμου φωσφόρου. Τα εδαφικά δείγματα αεροξηράνθηκαν λειοτριβήθηκαν και διήλθαν από κόσκινο διαμέτρου 2mm. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του φωσφόρου έγινε με τις μεθόδους OLSEN και BRAY (για όξινα εδάφη).

Στη συνέχεια τα στοιχεία των συγκεντρώσεων περάστηκαν σε βάση δεδομένων του προγράμματος ArcGIS v 9.1 και πραγματοποιήθηκε γεωστατιστική ανάλυση και ανάλυση των δεδομένων βάση μοντέλων του προγράμματος. Τα αποτελέσματα απεικονίστηκαν σε θεματικούς χάρτες όπου δείχνεται η χωρική παραλλακτικότητα του διαθέσιμου φωσφόρου στην περιοχή του Αλμυρού.

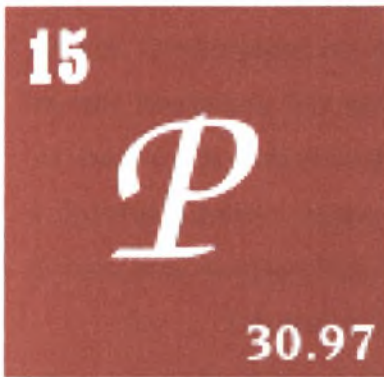
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο - Διαθεσιμότητα του φωσφόρου στο έδαφος	Σελ. 1
Φώσφορος στο έδαφος	1
Περιεκτικότητα των εδαφών σε φώσφορο	1
Ανόργανος φώσφορος	2
Ενώσεις με Ca	3
Ενώσεις με Fe και Al	3
Οργανικός Φώσφορος	5
Αντιδράσεις των φωσφορικών λιπασμάτων στο έδαφος	7
Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκράτηση του φωσφόρου στα εδάφη	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο - Δειγματοληψία και εργαστηριακές αναλύσεις	21
Δειγματοληψία	21
Εργαστηριακές αναλύσεις των εδαφικών δειγμάτων	23
Προσδιορισμός του pH	23
Προσδιορισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας E.C. (Electrical Conductivity)	24
Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας	25
Προσδιορισμός του φωσφόρου σε διάλυμα – μέθοδος Olsen (1954)	27
Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων	30
Εφαρμογή της τηλεπισκόπησης	31
Ψηφιακοί θεματικοί χάρτες	31
Προσδιορισμός λαθών από την ψηφιοποίηση	32
Σύστημα προβολής χαρτών	33
Εφαρμογή του ArcGIS 9.1 Desktop	34
ArcGIS Geostatistical Analyst	34
Εξέταση της χωρικής παραλλακτικότητας των δεδομένων	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	38
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	49
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	50

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Λιαθεσιμότητα του φωσφόρου στο έδαφος

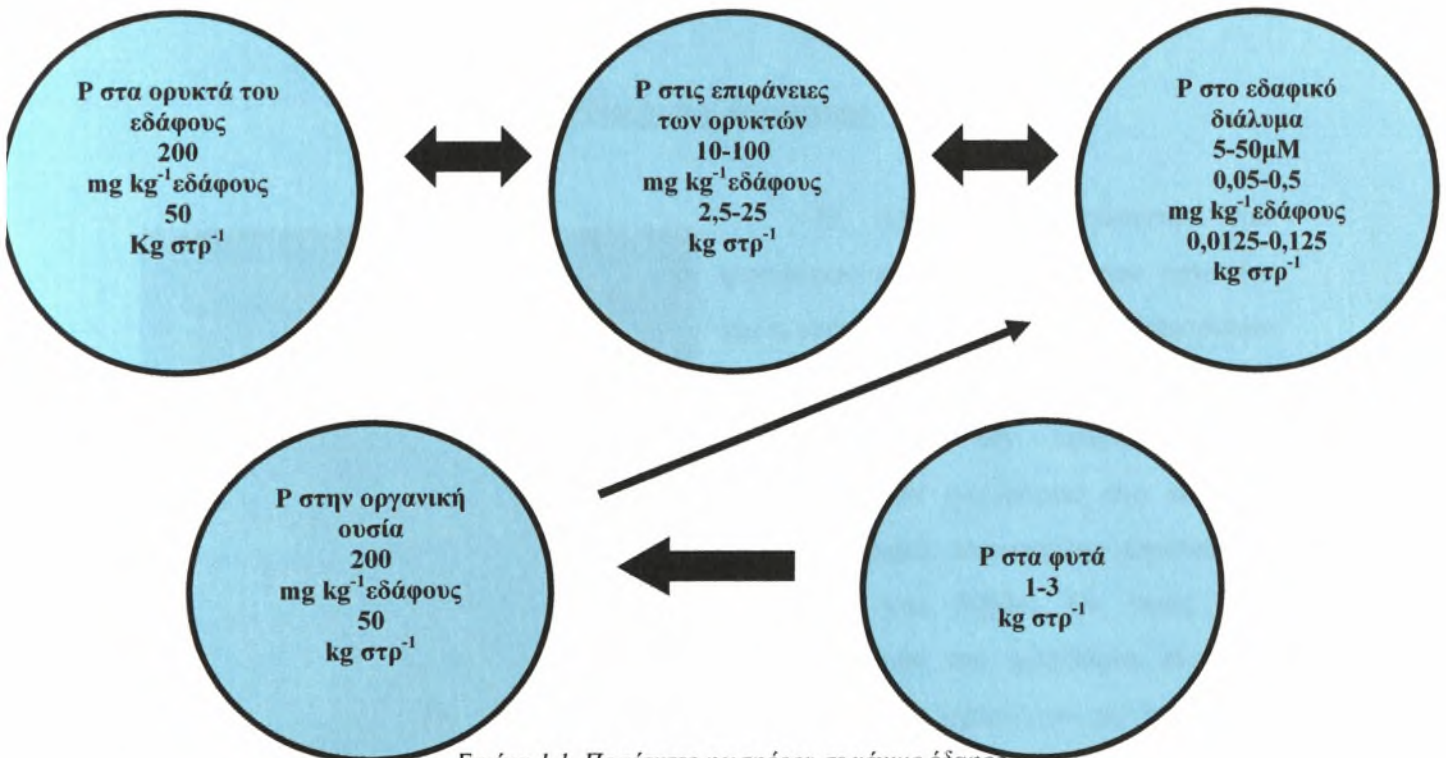
Φώσφορος στο έδαφος



Ο φώσφορος είναι στοιχείο της λιθόσφαιρας σε αναλογία 0,12% του μανδύα της γης (Cathcart B.J., 1980). Εμφανίζεται σε όλα τα πετρώματα, στο νερό και στα φυτικά και ζωικά υπολείμματα και δημιουργεί σύνθετα σύμπλοκα με μεγάλο αριθμό στοιχείων. Περίπου 170 από τα γνωστά ορυκτά περιέχουν τουλάχιστον 0,44% P (Holford, I.C.R., 1997). Στο έδαφος εμφανίζεται σε δύο μορφές ως οργανικός και ως ανόργανος.

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.

1. *Ορυκτά του φωσφόρου.* Τα πρωτογενή ορυκτά του φωσφορικού ασβεστίου, φωσφορικού σιδήρου και φωσφορικού αργιλίου.

2. *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 οξείδια ή υδροξείδια 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.

3. *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.

4. *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 .

5. *Οργανική ουσία.* Η μορφή του οργανικού φωσφόρου αντανακλά τη μορφή του στα φυτά και στους μικροοργανισμούς όπου βρίσκεται κυρίως με τη μορφή οργανικών εστέρων

Ανόργανος φώσφορος



Η ισχυρή προσρόφηση του φωσφόρου στις επιφάνειες των ορυκτών και η μικρή διαλυτότητα των φωσφορικών ορυκτών σύμφωνα με τον I. Μήτσιο έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη μικρών συγκεντρώσεων φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα οι τιμές των οποίων κυμαίνονται μεταξύ 1 και 50μM. Οι τιμές των συγκεντρώσεων του φωσφόρου είναι το ένα δέκατο σε σχέση με τις τιμές του καλίου και το ένα εκατοστό των τιμών των

συγκεντρώσεων των NO_3^- . Ο διαλυτός φώσφορος μετράται με φασματοφωτόμετρο ή χρωματομετρικά μετά την ανάπτυξη του μπλε χρώματος μετά του φώσφορο μολυβδαινικού αμμωνίου

Με την ανόργανη μορφή, ο P δημιουργεί ενώσεις με τα στοιχεία Ca, Fe και Al. Οι ανόργανες ενώσεις του φωσφόρου στο έδαφος κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες:

- Ενώσεις με ασβέστιο (Ca-P)
- 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.

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)

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^- Ταριανακίτης), $\text{Al}_3\text{K}_3\text{H}_6(\text{PO}_4)_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (K-Ταριανακίτη)

(Clellan και Gremillion, 1980)

Οι απατίτες είναι το δέκατο πιο άφθονο ορυκτό στη φύση. Στους απατίτες συγκαταλέγονται τα βασικότερα ασβεστο-φωσφορικά ορυκτά (Phosphate Rocks, PR) με κυριότερα φωσφορικά σύμπλοκα τον φθοριοαπατίτη $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, τον υδροξυαπατίτη $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ και τον οξυαπατίτη $\text{Ca}_{10}\text{O}(\text{PO}_4)_6$. Τα πιο σπουδαία συστατικά των PR είναι ο χριστοβαλίτης, ο αταπουλγκίτης, ο ασβεστίτης και ο

μαγνησίτης, ο αιματίτης και ο μαγνητίτης, ο γκαιτίτης, ο λειμονίτης, ο γκιψίτης, ο μπουεμίτης, ο συλβίτης, ο ιλμενίτης και διάφορα άλλα.

Από τα πλέον πιο δυσδιάλυτα φωσφορικά ορυκτά είναι οι απατίτες. Ενώ αντίθετα 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.

Το ολικό ποσοστό του φωσφόρου στο έδαφος είναι σχετικά μικρό σε σχέση με τα υπόλοιπα βασικά στοιχεία και κυμαίνεται από 50 έως 1100 mg P ανά Kg εδάφους, ενώ 20-80% των ποσοτήτων του P εντοπίζονται στον οργανικό P των εδαφών (Tisdale et al., 1985, Brady, 1990). Οι μικρές συγκεντρώσεις του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα, οι τιμές των οποίων κυμαίνονται μεταξύ 1 και 50μM, οφείλονται στην ισχυρή προσρόφηση του φωσφόρου από τις επιφάνειες των ορυκτών και στη μικρή διαλυτότητα των φωσφορικών ορυκτών. Ο φώσφορος βρίσκεται στο έδαφος σε μεγάλο αριθμό χημικών μορφών. Η ποσότητα του διαθέσιμου P δεν είναι μια διακριτή τιμή για κάθε συγκεκριμένο έδαφος, αλλά διαφέρει ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος καθώς αυτές επηρεάζουν τις εδαφικές και τις φυτικές παραμέτρους. Το μητρικό υλικό, τα πρωτογενή και δευτερογενή ορυκτά που βρίσκονται στο έδαφος καθώς και το pH, επηρεάζουν τις μορφές με τις οποίες εμφανίζεται ο φώσφορος στο έδαφος.

Η πρόσληψη του φωσφόρου από τα φυτά γίνεται κυρίως με τη μορφή των ιόντων $H_2PO_4^-$ και HPO_4^{2-} με την οποία βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα. Αυτό εξαρτάται από την τιμή του εδαφικού pH. Σε τιμές $pH < 7$ ο P προσλαμβάνεται ως $H_2PO_4^-$, σε τιμές $pH = 7$ προσλαμβάνεται και με τις δύο μορφές $H_2PO_4^-$ και HPO_4^{2-} , ενώ σε τιμές $pH > 7$ προσλαμβάνεται με τη μορφή PO_4^{3-} . (Oldham L., Mississippi State University, 2003)

Η χαμηλή περιεκτικότητα του εδαφικού διαλύματος σε φώσφορο και η μικρή διαλυτότητα των φωσφορικών συμπλόκων του εδάφους, είναι οι κυριότεροι παράγοντες που μειώνουν τη διαθεσιμότητα του P του εδάφους. Τις τελευταίες

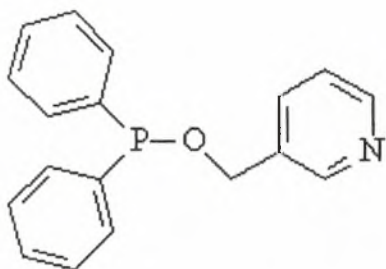
δεκαετίες, η συστηματική λίπανση με ανόργανα φωσφορικά λιπάσματα και με οργανικά υπολείμματα, έχει ανυψώσει τα επίπεδα του φωσφόρου στα περισσότερα καλλιεργούμενα εδάφη. Τα φωσφορικά πετρώματα που προαναφέρθηκαν είναι η κύρια πηγή για την παρασκευή των φωσφορικών λιπασμάτων.

Οργανικός Φώσφορος

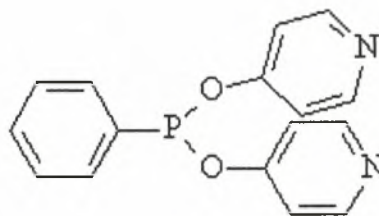
Η οργανική μορφή του P απαντάται στα εδάφη ως συστατικό του χούμου. Ο φώσφορος στην οργανική του μορφή αποτελεί ένα μεγάλο μέρος του συνολικού φωσφόρου στο έδαφος και κυμαίνεται από <10% σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία έως και 90% σε εδάφη με υψηλή (Harrison, 1987).

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

Για ένα έδαφος που η περιεκτικότητα αυτού σε οργανική ουσία δε μεταβάλλεται, για παράδειγμα σε καλλιεργούμενες περιοχές, ο λόγος της ποσότητας φωσφόρου στο έδαφος προς την ποσότητα του φωσφόρου που εισρέει ετησίως



PCP-31



PHP-42

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. (Μήτσιος, 2004).

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 του επί τοις εκατό ποσοστού του οργανικού φωσφόρου ποικίλλουν

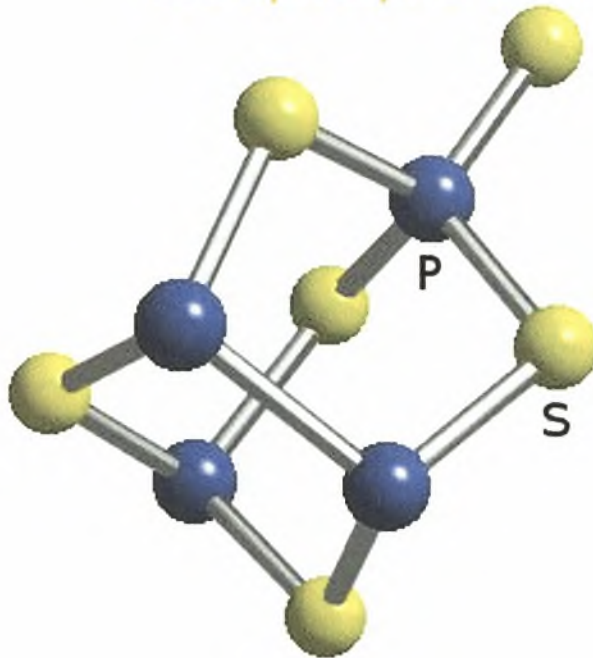
σημαντικά, αν και συνήθως ο λόγος του N : οργανικός P κυμαίνεται μεταξύ 10:1 και 10:2 (Barrow, 1961).

Έχει παρατηρηθεί ότι ο λόγος C:P ποικίλλει περισσότερο από το λόγο C:N με πιθανή εξήγηση ότι τα άτομα του αζώτου χημικά συνδέονται με το χουμικό οξύ εντός της δομής του, σε αντίθεση με τον οργανικό φώσφορο που βρίσκεται περιφερειακά στη δομή του χουμικού οξέος. (Μήτσιος, 2004)

Οι χημικές μορφές του οργανικού φωσφόρου περιλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος από φωσφορικούς εστέρες φωσφορολιπιδίων, νουκλεονικών οξέων και φωσφόρου χημικά συνδεδεμένου με το άμυλο (Black and Goring, 1953).

Οι εστέρες του φωσφορικού ινοσίτη προέρχονται από τα διάφορα μικρόβια και μόνο πολύ μικρός αριθμός φωσφορικονινοβίτη προέρχεται από τα φυτικά

tetraphosphorus hexasulfide



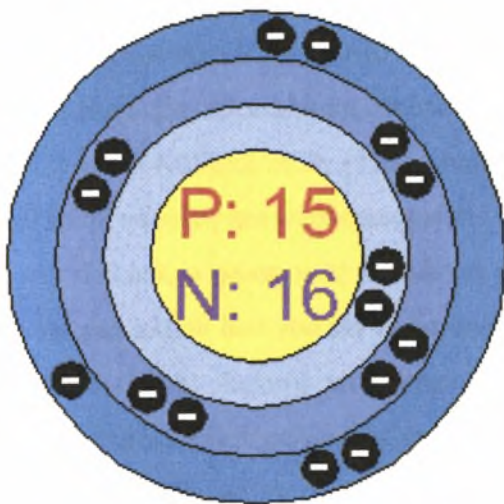
υπολείμματα. Οι εστέρες του φωσφορικού ινοσίτη υπερισχύουν και αποτελούν σε μερικές περιπτώσεις περισσότερο από το 50% του συνολικού οργανικού φωσφόρου (Turner et al., 2002). Τα νουκλεονικά οξέα περιλαμβάνουν περίπου το 3% (Dalal, 1977), του οργανικού φωσφόρου, ενώ τα φωσφορολιπίδια περιλαμβάνουν περίπου το 1% (Anderson and Malcolm, 1974).. 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.

Η συγκέντρωση του οργανικού φωσφόρου στο έδαφος επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου του κλίματος, του εδάφους, της καλλιέργειας και του οργώματος (Stevenson and Cole, 1999).

Αντιδράσεις των φωσφορικών λιπασμάτων στο έδαφος



Με την εφαρμογή των φωσφορικών λιπασμάτων στο έδαφος και την υδρόλυση που υφίστανται, απελευθερώνεται φώσφορος, ο οποίος αντιδρά με πολλά από τα συστατικά του εδάφους και δημιουργεί δυσδιάλυτες χημικές ενώσεις. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ακινητοποίηση ή «συγκράτηση» του P (fixation-retention).

Το φαινόμενο αυτό έχει μελετηθεί

διεξοδικά και με μελέτες που έχουν γίνει προκύπτει ότι ανόργανος P συγκρατείται από το έδαφος με τους μηχανισμούς της φυσικής προσρόφησης, της χημικής προσρόφησης, της ανταλλαγής ανιόντων, της επιφανειακής κατακρήμνισης και της κατακρήμνισης διάφορων στερεών φάσεων. (Sample, E.C., Soper, R.J. και Racz, G.J., 1980; Morgan, M.A., 1997, Μήτσιος, I.K., 2004). Με τους προαναφερθέντες μηχανισμούς ο P δημιουργεί ενώσεις και συγκρατείται από τα ένυδρα οξείδια του Fe και του Al, από κάποια αργιλοπυριτικά ορυκτά και από τα ανθρακικά του εδάφους. Σύμφωνα με μελέτες αρκετών ερευνητών εδάφη με υψηλά ποσοστά Al, Fe και Ca μειώνουν σε μεγάλο βαθμό την διαλυτότητα του P στο έδαφος. (Soon and Bates, 1992; Corey, 1992; Lucas et al., 1994; Moore and Miller, 1994; Shreve et al., 1995; Peters and Basta, 1996; Moore et al., 1999; Codling et al., 2000; Haustein et al.,

2000;Maguire et al., 2000, 2001). Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις παραπάνω μελέτες είναι:

A) Τα υδροξείδια του Fe και του Al είναι άφθονα σε έντονα αποσαθρωμένα εδάφη, με χαμηλή τιμή pH. Εμφανίζονται ως μεμονωμένες χημικές ενώσεις ή συνδεδεμένα με άλλα εδαφικά τεμαχίδια ως επικάλυψη και συγκρατούν στις επιφάνειές τους μεγάλες ποσότητες P (Wild, 1950). Ο μηχανισμός με τον οποίο συγκρατούν τον P είναι πιθανότατα η προσρόφηση.

Ο ερευνητής Bache (1964) μετά από έρευνες που πραγματοποίησε σε εδάφη με γκιψίτη και ένυδρα οξείδια Fe, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ανάλογα με τη συγκέντρωση του P στο εδαφικό διάλυμα έχουμε τρία στάδια προσρόφησης: α) στο πρώτο στάδιο παρατηρείται χημική προσρόφηση μικρής ποσότητας P, με ενέργεια προσρόφησης υψηλή, β) στο δεύτερο στάδιο παρατηρείται κατακρήμνιση διαφόρων χημικών ενώσεων του P και γ) τέλος, στο τρίτο στάδιο, παρατηρείται προσρόφηση P πάνω στο κατακρήμνισμα, με χαμηλή ενέργεια προσρόφησης. Οι παραγόμενες μορφές έχουν γενικό τύπο $(Al,Fe)(H_2PO_4)_n(OH)_{3-n}$ ($n>1$ για τα περισσότερα εδαφικά συστήματα). Σε παραπλήσια αποτελέσματα κατέληξαν επίσης οι Hsu και Rennie (1962) και ο Muljadi et al. (1966a,b,c) μελετώντας όμως την προσρόφηση του P σε καολινίτη, γκιψίτη και ψευδομιοεμίτη.

Τελικά, ο φώσφορος συνδέεται πολύ ισχυρά με τα ένυδρα οξείδια του Fe και του Al και πλέον δεν γίνεται πρόσσιτος για τα φυτά. Πολλοί ερευνητές (Hingston et al., 1967, 1968; Nakaru και Uehara, 1972; Sawhney, 1974; Reddy et al., 1998) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι σε εδάφη που περιέχουν μεγάλες ποσότητες ένυδρων οξειδίων του Fe και του Al, λόγω της προσρόφησης του φωσφόρου σε αυτά τα οξείδια, αυξάνεται το αρνητικό φορτίο των κολλοειδών του εδάφους και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Οι περισσότεροι από τους ερευνητές που προαναφέρθηκαν, κατέληξαν επίσης στο συμπέρασμα ότι όταν ο P βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, συγκρατείται από τα υδροξείδια με μηχανισμούς προσρόφησης, ενώ όταν βρίσκεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, ο μηχανισμός συγκράτησης που κυριαρχεί είναι η κατακρήμνιση.

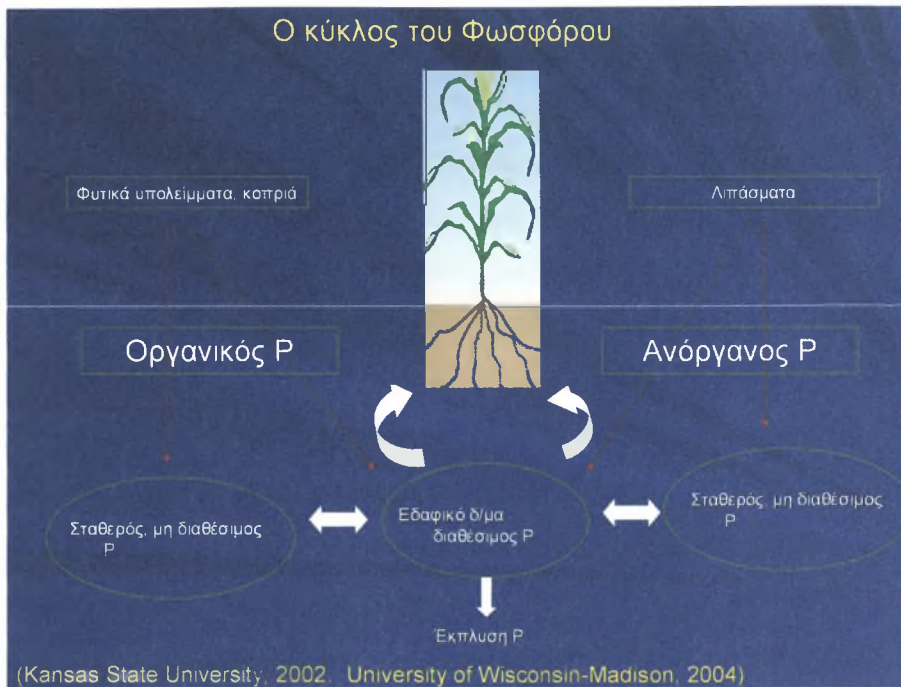
B) Ο P συγκρατείται επίσης από κάποια άργιλο-πυριτικά ορυκτά. Ο καολινίτης, ο μοντοριλλονίτης, ο ψευδομιοεμίτης, ο ιλλίτης και ο γκιψίτης, όταν περιβάλλονται από διάφορα κατιόντα, συγκρατούν μικρές ποσότητες P, ενώ τα

κολλοειδή της αργίλου που περιβάλλονται από δισθενή ιόντα προσροφούν περισσότερο P από αυτά που περιβάλλονται από μονοσθενή ιόντα (Pissarides et al., 1968).

Γ) Τα ασβεστούχα εδάφη είναι πλούσια σε ανθρακικά ορυκτά. Ο βασικός μηχανισμός συγκράτησης του P από τα ανθρακικά είναι η κατακρήμνιση των ασβεστο-φωσφορικών ενώσεων. Οι κυριότερες ενώσεις του Ca με τον P είναι το φωσφορικό διασβέστιο $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, το φωσφορικό οκτασβέστιο $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ο υδροξυαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, το CaHPO_4 , το $\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, το $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, το $\text{Ca}_2(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, το $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, το $\text{CaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και άλλα σύμπλοκα, ανάλογα με το φωσφορικό λίπασμα που προστίθεται στο έδαφος (Lindsay et al, 1962; Larsen et al, 1963; Boruvka and Rechcigl, 2003).

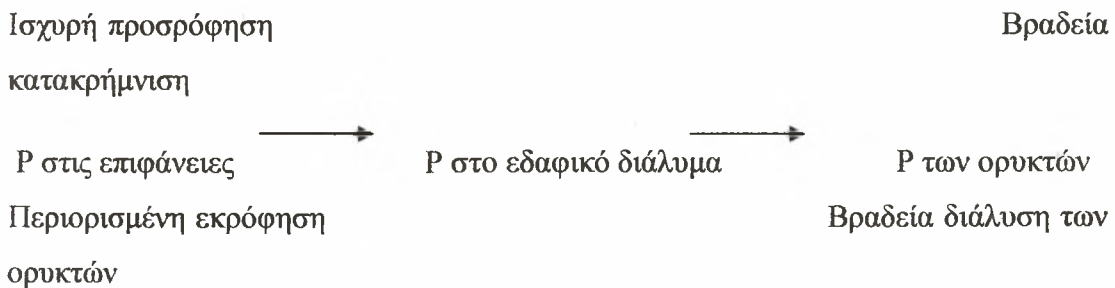
Η προσρόφηση (absorption) του P του εδάφους ακολουθείται από τη φάση της εκρόφησης (desorption), με κύριο χαρακτηριστικό την υστέρηση μεταξύ των δύο αυτών φάσεων (Uehara and Gillman, 1981), η οποία εξαρτάται από τον χρόνο, την αρχική αναλογία προσθήκης του P και τον τύπο των κολλοειδών (Barrow, 1980b).

Οι χαμηλές συγκεντρώσεις του P στο εδαφικό διάλυμα οδήγησαν τις έρευνες στην περιγραφή των σχέσεων του P του εδαφικού διαλύματος, της δεξαμενής δηλαδή από την οποία αντλεί η ρίζα τα θρεπτικά φωσφορικά στοιχεία, με τις άλλες δεξαμενές φωσφόρου που αλληλεπιδρούν με την φάση του P στο εδαφικό διάλυμα (Olsen et al., 1977; Sample et al., 1980). Γενικά, οι μετατροπές του φωσφόρου που εφαρμόζεται στο έδαφος σαν φωσφορικό λίπασμα, καταλήγουν στη δημιουργία μεγάλου αριθμού χημικών τύπων P στο έδαφος και άλλων χημικών αντιδράσεων, που μπορούν να περιγραφούν ως κύκλος του P (Smeck, 1985). Ένα παράδειγμα τέτοιου κύκλου παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2. Κύκλος του φωσφόρου

Προσρόφηση-εκρόφηση και κατακρήμνιση των ορυκτών-διάλυση των ορυκτών παρουσιάζονται παρακάτω



Μέχρι σήμερα το ενδιαφέρον επικεντρώνονται στις μετατροπές του ανόργανου P, όμως αρχίζει να αυξάνεται και το ενδιαφέρον για τον οργανικό P (Dalal, 1977; Anderson, 1980), στα πλαίσια της προσπάθειας να εξηγηθεί η διαθεσιμότητα του P του εδάφους σαν μέρος του αγρο-οικοσυστήματος (Smeck, 1985).

Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκράτηση του φωσφόρου στα εδάφη

1) Είδος και ποσότητες διαφόρων συστατικών στο έδαφος

Η ένταση με την οποία γίνονται οι αντιδράσεις προσρόφησης και εκρόφησης του εδαφικού φωσφόρου εξαρτάται από την φύση των επιφανειών οι οποίες έρχονται σε επαφή με τον φώσφορο που βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα.

Οξειδία του σιδήρου και του αργιλίου

Η ύπαρξη των ένυδρων οξειδίων σιδήρου, τα οποία βρίσκονται κυρίως σε έντονα αποσαθρωμένα εδάφη, έχουν την ικανότητα να προσλαμβάνουν πολύ μεγάλες ποσότητες φωσφόρου. Επιπλέον, σε εδάφη με σημαντική περιεκτικότητα σε οξειδία του Fe και του Al, όσο λιγότερο κρυσταλλικά είναι τα οξειδία, τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα δέσμευσης των φωσφορικών ιόντων από αυτά λόγω των μεγαλύτερων επιφανειών που παρουσιάζουν. Γενικά, τα κρυσταλλικά ένυδρα μεταλλικά οξειδία έχουν μεγαλύτερη δεσμευτική ικανότητα από τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, όσον αφορά το φώσφορο που συγκρατούν.

Ορυκτά της αργίλου

Εδάφη με καολινίτη έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν ή να συγκρατούν μεγαλύτερες ποσότητες φωσφόρου από εδάφη που περιέχουν αργιλικά ορυκτά τύπου 2:1. Τα 1:1 αργιλικά ορυκτά δεσμεύουν μεγαλύτερες ποσότητες φωσφορικών και αυτό οφείλονται πιθανότατα στις μεγαλύτερες ποσότητες ένυδρων οξειδίων του Fe και του Al που συσχετίζονται με τις καολινιτικές αργίλους.

Η περιεκτικότητα σε άργιλο

Στα εδάφη με μεγαλύτερες ποσότητες αργίλου ο φώσφορος δεσμεύεται περισσότερο συγκριτικά με εκείνα που περιέχουν μικρότερες. Επομένως, όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια ενός συγκεκριμένου αργιλικού ορυκτού που είναι εκτεθειμένη στο εδαφικό διάλυμα, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση για συγκράτηση του φωσφόρου από αυτή.

Ανθρακικό ασβέστιο

Το CaCO_3 αποτελεί ένα ακόμα παράγοντα που σε μικρό ποσοστό αυξάνει την ικανότητα των εδαφών να προσροφούν P. Η προσρόφηση αυτή στο ανθρακικό ασβέστιο οφείλεται στις προσμίξεις του με ένυδρα οξείδια του σιδήρου.

Η ποσότητα και η ενεργότητα του CaCO_3 επηρεάζουν τη δέσμευση του φωσφόρου. Μη καθαροί ασβεστίτες αλλά και εκείνοι που παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια έχουν ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη προσρόφηση του φωσφόρου και τον εξαιρετικά ταχύ σχηματισμό άσβεστο – φωσφορικών κατακρημνισμάτων.

Η δραστηριότητα του φωσφόρου είναι μικρότερη σε εδάφη τα οποία περιέχουν υψηλά ποσοστά Ca^{+2} , σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε πολύ ενεργό CaCO_3 αλλά και σε εδάφη στα οποία η άργιλος είναι κατά ένα μεγάλο ποσοστό κορεσμένη με ασβέστιο.

2) Το pH του εδάφους

Η προσρόφηση του φωσφόρου από τα οξείδια του Fe και του Al μειώνεται, καθώς αυξάνεται το pH του εδαφικού διαλύματος. Ο γκιψίτης [$\gamma\text{-Al(OH)}_3$] προσροφά τις μεγαλύτερες ποσότητες φωσφόρου σε τιμές pH μεταξύ 4 και 5. Η προσρόφηση του φωσφόρου από το γκαιτίτη ($\alpha\text{-FeOOH}$) ελαττώνεται συνεχώς μεταξύ των τιμών pH 3 και 12. Η διαθεσιμότητα του φωσφόρου στα περισσότερα εδάφη είναι μεγαλύτερη όταν το pH κυμαίνεται από 6 έως 6,5. Σε χαμηλές τιμές pH, η συγκράτηση του φωσφόρου είναι αποτέλεσμα της αντίδρασής του με τα ένυδρα οξείδια του Fe και του Al. Σε τιμές pH άνω του 7, τα ιόντα του Ca και του Mg προκαλούν κατακρήμνιση του προστιθέμενου φωσφόρου και η διαθεσιμότητα του ξανά ελαττώνεται.

3) Οργανική ουσία του εδάφους

Σε έρευνες που έχουν γίνει στη Καλιφόρνια αποδείχθηκε ότι οι ενώσεις του οργανικού φωσφόρου μπορούν να μετακινηθούν στα εδάφη σε μεγαλύτερα βάθη από ότι ο διαλυμένος ανόργανος φώσφορος. Ένα εύρος διαφόρων οργανικών ενώσεων του φωσφόρου μετακινήθηκε 4 με 6 φορές βαθύτερα σε αργιλοπηλώδες έδαφος από ότι μετακινήθηκε ο ανόργανος φώσφορος.

Ο Olsen (USDA, Colorado State University, 1977) παρατήρησε αξιόλογη κίνηση του φωσφόρου προς τα κάτω σε συνέπεια της προσθήκης κοπριάς σε ένα

ιλυοαργιλοπηλώδες έδαφος. Συγκεκριμένα, το δεύτερο έτος μετά την εφαρμογή της οργανικής λίπανσης παρατηρήθηκε αύξηση του φωσφόρου σε βάθος 30 έως 60 cm.

Οι Campbell και Racz (University of Manitoba, 1970) παρατήρησαν μεγαλύτερα επίπεδα εκχυλίσμου φωσφόρου, σε βάθη 120 έως 150 cm, σε ένα έδαφος πλούσιο σε οργανική ουσία από ότι σε παρακείμενο έδαφος.

Η επίδραση στη διαθεσιμότητα του εδαφικού φωσφόρου ορισμένων ενώσεων που προκύπτουν από την αποσύνθεση της οργανικής ουσίας, είναι μεγάλης σημασίας. Αρκετοί ερευνητές έχουν αναφέρει ότι ο χούμος του εδάφους αυξάνει τη διαλυτότητα του φωσφόρου. Αυτό έχει ποικιλοτρόπως αποδοθεί α) στο σχηματισμό φωσφοροχουμικών συμπλόκων τα οποία είναι πιο εύκολα αφομοιώσιμα από τα φυτά β) στην αντικατάσταση των φωσφορικών ανιόντων από τα ιόντα του χούμου, και γ) στην επικάλυψη των σχιστολιθικών τεμαχιδίων από το χούμο και στο σχηματισμό ενός προστατευτικού καλύμματος με αποτέλεσμα τη μείωση της δεσμευτικής (ως προς στο φώσφορο) ικανότητας του εδάφους.

Σε έρευνες στη Μασσαχουσέτη (1996) παρατηρήθηκε ότι συγκεκριμένα οργανικά ανιόντα που προκύπτουν από την αποσύνθεση της οργανικής ουσίας έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με το Fe και το Al, εμποδίζοντας έτσι την αντίδραση τους με το φώσφορο. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι αυτά τα σύμπλοκα ανιόντα απελευθερώνουν φώσφορο δεσμευμένο από τα Fe και Al με τον ίδιο ακριβώς μηχανισμό. Τα πλέον αποτελεσματικά ανιόντα στην αντικατάσταση των φωσφορικών ιόντων είναι τα κιτρικά, οξαλικά, ταρτρεικά και μαλεικά, μερικά εκ των οποίων μπορούν να παραχθούν κατά την αποικοδόμηση της οργανικής ουσίας.

Έχει βρεθεί ότι η προσρόφηση του φωσφόρου συνδέεται με την περιεκτικότητα των εδαφών σε οργανικό άνθρακα. Αρχικά υπήρχε η άποψη ότι η προσρόφηση ήταν συνδεδεμένη με την ανταλλαγή των φωσφορικών ιόντων με τις υδροξυλομάδες της οργανικής ουσίας. Πιο πρόσφατα ερευνητικά αποτελέσματα έδειξαν ότι είναι η παρουσία του αργιλίου και σε μικρότερο βαθμό του σιδήρου που είναι προσροφημένα στην οργανική ουσία του εδάφους και επιδρούν στη προσρόφηση του φωσφόρου.

4) Θερμοκρασία

Σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνεται ελαφρώς η διαλυτότητα ενώσεων όπως οι απατίτης, υδροξυαπατίτης, φωσφορικό οκτασβέστιο, βαρισκίτης και στρεγκίτης. Η ορυκτοποίηση του φωσφόρου από την οργανική ουσία του εδάφους ή από τα φυτικά

υπολείμματα εξαρτάται από τη μικροβιακή δραστηριότητα του εδάφους και συνεπώς αύξηση στη θερμοκρασία αναμένεται να προκαλέσει αύξηση αυτής της δραστηριότητας. Τα εδάφη σε θερμά κλίματα έχουν μεγαλύτερη δεσμευτική ικανότητα σε φώσφορο από ότι τα εδάφη μέσης θερμοκρασίας. Τα θερμότερα κλίματα επίσης παραπέμπουν σε εδάφη με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υδροξείδια του Fe και του Al.

Διάχυση του φωσφόρου στο έδαφος - Πρόσληψη του φωσφόρου από τα φυτά

Ο φώσφορος του εδάφους μετακινείται προς τις ρίζες κυρίως με διάχυση (Nye and Tinker, 1977) και λιγότερο με μαζική ροή, 1% περίπου της συνολικής προσλαμβανόμενης ποσότητας (Barber, 1980). Η μετακίνησή του φωσφόρου στις ρίζες των φυτών με διάχυση επηρεάζεται από την ηλικία, το βάθος, το μήκος και την πυκνότητα των ριζών, από τα χαρακτηριστικά προσρόφησης της ρίζας, από τη συγκέντρωση του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα, από την υγρασία και από το πορώδες του εδάφους και από τη δαιδαλώδη διαδρομή του εδάφους. Καθώς η διάχυση είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός εφοδιασμού των φυτών με P, όλοι οι παράγοντες που επιδρούν στη διάχυση (υγρασία, δαιδαλώδες του εδάφους, θερμοκρασία, ρυθμιστική ικανότητα) επιδρούν και στην πρόσληψη του P από τα φυτά (Rowell, et al., 1967). Η διάχυση των φωσφορικών ιόντων στο έδαφος περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση (Nye and Tinker, 1977):

$$D = D_i \theta f_i dC/dC$$

όπου,

D , είναι ο συντελεστής διάχυσης του ιόντος στο εδαφικό διάλυμα (cm^2s^{-1}),

D_i , είναι ο συντελεστής διάχυσης του ιόντος σε ελεύθερο διάλυμα, (cm^2s^{-1}),

θ , είναι το κλάσμα του εδαφικού όγκου που καταλαμβάνει το εδαφικό διάλυμα ($\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$),

f_i , είναι ένας ανεξάρτητος παράγοντας που σχετίζεται με το δαιδαλώδες του εδάφους,

$\frac{dC_i}{dC} = \frac{1}{b}$, όπου b η ρυθμιστική δύναμη του εδάφους όπως προκύπτει από την

ισόθερμη καμπύλη.

Ο συντελεστής διάχυσης του H_2PO_4^- στο καθαρό νερό είναι $0,89 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$.

Ο συντελεστής διάχυσης του H_2PO_4^- στα εδάφη κυμαίνεται από $5 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ έως

$1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Τα εδάφη με μεγάλη ρυθμιστική ικανότητα και μικρή συγκέντρωση P στο εδαφικό διάλυμα έχουν τις μικρότερες τιμές συντελεστή διάχυσης (Barber, S., 1980).

Καθώς τα φυτά προσλαμβάνουν P από το εδαφικό διάλυμα διαταράσσεται η κατάσταση της χημικής ισορροπίας του φωσφόρου, οπότε για να αποκατασταθεί η ισορροπία αυτή πρέπει να αποδεσμευτούν ποσότητες P από τις επιφάνειες των ορυκτών στις οποίες είναι προσροφημένος. Δεδομένου όμως ότι ο συντελεστής διάχυσης του P στο εδαφικό διάλυμα λαμβάνει μικρές τιμές, η αποκατάσταση της ισορροπίας αυτής συμβαίνει σε μεγάλο χρονικό διάστημα.

Τα φυτά προσλαμβάνουν το P από το εδαφικό διάλυμα με τη μορφή φωσφορικού ιόντος και κυρίως με τη μορφή H_2PO_4^- και HPO_4^{2-} . Η συγκέντρωση και το είδος του φωσφορικού ιόντος εξαρτάται από την τιμή του pH. Σε $\text{pH}=7,22$ οι ποσότητες των δύο μορφών είναι ίσες, ενώ σε μικρότερες τιμές pH η κυρίαρχη μορφή είναι το H_2PO_4^- (Barber, S., 1980).

Ο ρυθμός πρόσληψης του H_2PO_4^- από το ριζικό σύστημα φαίνεται να ακολουθεί την εξίσωση κινητικής ενζυματικής κατάλυσης των Michaelis-Menten (Erstein, 1972). Η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του H_2PO_4^- στο εδαφικό διάλυμα και της εισροής του H_2PO_4^- μέσα στη ρίζα, εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$I = I_{\max} \frac{C}{K_m + C}$$

όπου, **I** είναι η ταχύτητα εισροής του P στις ρίζες, **I_{max}** είναι η μέγιστη ταχύτητα, **C** είναι η συγκέντρωση του ιόντος στο διάλυμα και **K_m** η σταθερά Michaelis-Menten που ισούται με C όταν $I=0,5 I_{\max}$.

Η συγκέντρωση του P στο εδαφικό διάλυμα επηρεάζει σημαντικά τους ρυθμούς πρόσληψης του από τα φυτά. Η συγκέντρωση του P στο εδαφικό διάλυμα διαφέρει ευρέως στα διάφορα εδάφη. Σε πολύ φτωχά εδάφη η συγκέντρωση του P είναι μικρότερη από 10^{-8}M , σε μέτρια και αποσαθρωμένα εδάφη είναι περίπου 10^{-6}M και σε πλούσια, εφοδιασμένα εδάφη είναι μεγαλύτερη από 10^{-4}M (Russel, E.W., 1973). Όταν η συγκέντρωση του P στα εδαφικά διάλυμα είναι 10^{-5}M (0,3 ppm P) και όταν όλοι οι άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη του φυτού βρίσκονται σε ικανοποιητικά επίπεδα, τότε είναι ικανοποιητική η ανάπτυξη των περισσότερων φυτών. Αυτή η συγκέντρωση είναι προφανώς πολύ χαμηλή και δείχνει ότι ο P βρίσκεται σε μικρές ποσότητες στο εδαφικό διάλυμα, οπότε για να έχουμε σωστό εφοδιασμό των φυτών με P πρέπει ο P που απομακρύνεται με τα φυτά στη διάρκεια

μιας καλλιεργητικής περιόδου να αντικαθίσταται με P προερχόμενο από τις άλλες διαθέσιμες μορφές του P στο έδαφος.

Η πρόσληψη των θρεπτικών στοιχείων από τη ρίζα του φυτού έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των χημικών ιδιοτήτων του εδάφους στη ριζόσφαιρα. Όταν το ριζικό σύστημα προσλαμβάνει περισσότερα κατιόντα απ' ό,τι ανιόντα τότε εκκρίνει H^+ και η τιμή του pH στη ριζόσφαιρα μειώνεται, με αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας του P, ενώ στην περίπτωση που η ρίζα προσλαμβάνει περισσότερα ανιόντα απ' ό,τι κατιόντα τότε εκκρίνει OH^- και HCO_3^- και η τιμή του pH υψώνεται με αποτέλεσμα την μείωση της διαλυτότητας του P (Barber, S., 1980, Μήτσιος, 2004).

Με τη λίπανση των καλλιεργειών με φωσφορικά λιπάσματα προστίθενται ποσότητες P στο έδαφος. Γενικά, οι ετήσιες καλλιέργειες προσλαμβάνουν P, σε ποσοστό περίπου 5-30% από τα φωσφορικά λιπάσματα. Οι ποσότητες του διαθέσιμου P στο έδαφος συγκεντρώνονται στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους (5-30cm) λόγω της ισχυρής συγκράτησής του P από διάφορα εδαφικά σύμπλοκα, του μικρού συντελεστή διάχυσης και της απορροφητικής δύναμης των ριζών που αναπτύσσονται σε αυτό το βάθος. Ο P του εδάφους έχει υπολειμματική δράση για μεγάλο χρονικό διάστημα (Russel, E.W., 1973; Sample, E.C., et al, 1980; Barrow, N.J., 1980).

Φώσφορος, ποιότητα ύδατος και ευτροφισμός

Ο φώσφορος θεωρείται ότι είναι ένας παράγοντας ευτροφισμού των λιμναίων συστημάτων γλυκών νερών. Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται παράγοντες ευτροφισμού μεγάλων λιμνών της Ελλάδος. Ο E OCD (1982) έχει καθορίσει τις μέσες περιεκτικότητες ολικού φωσφόρου στους σχηματισμούς γλυκού ύδατος στους οποίους αντιστοιχούν με αυξημένη πιθανότητα οι καταστάσεις ολιγοτροφισμού, μεσοτροφισμού, ευτροφισμού και υπερτροφισμού. Οι περιεκτικότητες είναι αντιστοίχως 25, 75, 90 και 1000 μg ολικού P ανά λίτρο.

Το κατώτατο όριο περιεκτικότητας σε P των λιμναίων υδάτων που ευνοεί τη γρήγορη αύξηση του φυτοπλαγκτού (φωτοσυνθετικών μονοκύτταρων φυκών) είναι τα 20 μg ανά λίτρο αν η βιοδιαθεσιμότητα του P είναι επαρκής και με τη προϋπόθεση επάρκειας του αζώτου και των άλλων απαραίτητων θρεπτικών. Η βιοδιαθεσιμότητα

του ολικού φωσφόρου των υδάτων εξαρτάται από τα φυσικοχημική του κατάσταση και ειδικότερα από την υδατοδιαλυτότητα του.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει ποιοτικά κριτήρια του ύδατος 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 $\mu\text{g P}$ ανά λίτρο) με συνιστώμενη τιμή τα 400 $\mu\text{g P}_2\text{O}_5$.

Οι Johnson και Roulton (1997), παρατηρούν ότι στα ύδατα αποστράγγισης των εδαφών που καλλιεργούνται, μια 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 kg P ha^{-1} με όγκο αποστραγγιστικού ύδατος ύψους 250 mm.

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 γεωργοκτηνοτροφικές εκμεταλλεύσεις οι εισροές φωσφόρου στο οικοσύστημα είναι αυξημένες προερχόμενες από την αλόγιστη χρήση των χημικών λιπασμάτων, τη ζωική κόπρο άλλα και τα κτηνοτροφικά απόβλητα. Τα βιομηχανικά φωσφορικά λιπάσματα ελέγχονται για την περιεκτικότητα αυτών σε βαρέα μέταλλα προερχόμενα από τις φυσικές πρώτες ύλες (φωσφορικά ορυκτά) παραγωγής των λιπασμάτων.

Απομάκρυνση του φωσφόρου από τα εδάφη

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

1. Υδατοδιαλυτός φώσφορος ή και τεμαχιδιακός φώσφορος που απομακρύνεται από το έδαφος με την επιφανειακή απορροή του ύδατος και με τη διάβρωση του εδάφους, έπειτα από έντονες βροχοπτώσεις.
2. 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).

3. 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.

Τα ορθοφωσφορικά ιόντα που είναι προσροφημένα σε ανόργανα ή οργανικά τεμαχίδια παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ποσοστό (60-90%) του φωσφόρου που απομακρύνεται από τα εδάφη (Sharpley et al., 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). Τα όρια του δυσδιάλυτου φωσφόρου που βρίσκονται στην υδρόβια μικροχλωρίδα κυμαίνεται, από 10% μέχρι και 90% (Sharpley και Rekolainen, 1997).

Διάφορες μελέτες έχουν εστιάσει στη μόλυνση των υδάτινων οδών από τον φώσφορο, μέσω της επιφανειακής απορροής και της διάβρωσης (Sharpley et al., 1994; Sharpley, 1995; Hawkins and Scholefield, 1996; Eghball and Gilley, 1999; Gburek et al., 2000). Ο φώσφορος συσσωρεύεται στο επιφανειακό έδαφος από την εφαρμογή των λιπασμάτων και την υπερβολική λίπανση και γίνεται πιο διαλυτός και κινητικός προς τους υδάτινους όρους (Hergert et al., 1981; Baker and Lafflen, 1982; Sharpley et al., 1984; Sharpley and Smith, 1989; Gaynor and Bissonnette, 1992; Scott et al., 1998).

Οι μικρές τιμές του φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα από 0,5 έως 50μM (εικόνα 1.1) 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.

Η έκπλυση του υδατοδιαλυτού φωσφόρου είναι μεγάλη μετά από διαδοχικές λιπάνσεις, σε εδάφη που περιέχουν λίγη άργιλο (Daniel et al., 1998; Sims et al., 1998). Η συσσώρευση του φωσφόρου στο επιφανειακό έδαφος, μπορεί ενισχύσει την διήθησή του, προς τα κατώτερα στρώματα του εδάφους και τα υπόγεια νερά (Heckrath et al., 1995; Sharpley, 1995; Pote et al., 1996). Στα ελαφριάς σύστασης εδάφη, οι απώλειες του φωσφόρου από διήθηση αποδίδεται στην χαμηλή προσρόφηση του, λόγω της έλλειψης των υδροξειδίων του Fe και του Al στα εδάφη αυτά (Khiari et al., 2000).

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).

Μέθοδοι προσδιορισμού του φωσφόρου στο έδαφος

Για τον προσδιορισμό του διαθέσιμου P του εδάφους, πολλές μέθοδοι εκχύλισης του P έχουν αναπτυχθεί, με διάφορα εκχυλιστικά διαλύματα, που συσχετίζονται επαρκώς με την πρόσληψη του P σε ελεγχόμενα περιβάλλοντα και παρέχουν δείκτες του διαθέσιμου P (Kamparth and Watson, 1980). Υπάρχουν αρκετοί συμβατικοί μέθοδοι προσδιορισμού του φωσφόρου του εδάφους. Η κάθε μέθοδος έγκειται στη φύση του εκχυλιστικού διαλύματος που χρησιμοποιείται για παραλαβή του φωσφόρου από το έδαφος (πίνακας 1.2). η καταλληλότητα των μεθόδων για τον προσδιορισμό του φωσφόρου εξαρτάται από τις ιδιότητες του εδάφους (πίνακας 1.3)

Στη παρούσα εργασία η μέθοδος προσδιορισμού που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του φωσφόρου στο έδαφος είναι η μέθοδος Olsen. Στην Ελλάδα επικρατούν κυρίως τα ουδέτερα και τα αλκαλικά εδάφη, η δε συνηθέστερη μορφή του φωσφόρου στο έδαφος είναι του φωσφορικού ασβεστίου. Η μέθοδος Olsen ανταποκρίνεται σε αυτές τις συνθήκες εδαφών καλύτερα από τις άλλες μεθόδους.

Επιπροσθέτως στη Ελλάδα έως τώρα ο προσδιορισμός του διαθέσιμου φωσφόρου γίνεται κυρίως με την μέθοδο Olsen. Επομένως για την καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με άλλες εργασίες, προτιμήθηκε να γίνει ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων για τον προσδιορισμό του διαθέσιμου φωσφόρου με την μέθοδο Olsen.

Πίνακας 1.2. Μέθοδοι προσδιορισμού του φωσφόρου του εδάφους και τα εκχυλιστικά διαλύματα αυτών (Μήτσιος 2004)

Μέθοδος	Εκχυλιστικά διαλύματα
Morgan	0.7N CH ₃ COONa + 0.54N CH ₃ COOH, pH = 4.8
Bray P1	0.03N NH ₄ F + 0.025N HCl
Bray P2	0.03N NH ₄ F + 0.1N HCl
Mehlich No.1	0.05N HCl + 0.025N H ₂ SO ₄
Olsen	0.5N NaHCO ₃ , pH = 8.5
AB-DTPA	1M NH ₄ CO ₃ + 0.005M DTPA, pH = 7.6
Mehlich No.3	0.2N CH ₃ COOH + 0.015N NH ₄ F + 0.25N NH ₄ NO ₃ + 0.013N HNO ₃ + 0.001M EDTA
Χλωριούχο ασβέστιο	0.01M CaCl ₂ ·2H ₂ O

Πίνακας 1.3. Η καταλληλότητα των μεθόδων για τον προσδιορισμό του φωσφόρου του εδάφους εξαρτάται από τις ιδιότητες του εδάφους (Μήτσιος 2004)

Μέθοδος	Εδάφος που εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό του φωσφόρου
Morgan	Όξινα εδάφη με C.E.C. < 10meq/100g
Bray P1	Όξινα εδάφη (pH _{H2O} <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 No.1	Όξινα εδάφη (pH _{H2O} <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
AB-DTPA	Ο εκχυλισμός φώσφορος με τη μέθοδο AB-DTPA έχει υψηλό συντελεστή συσχέτισης με τον εκχυλισμο φώσφορο της μεθόδου Olsen
Mehlich No.3	Για μεγάλο εύρος όξινων εδαφών με εκχυλισμο φώσφορο που συσχετίζεται πολύ καλά με τον εκχυλισμο φώσφορο της μεθόδου Bray P1 σε ασβεστούχα, αλκαλικά και ουδέτερα εδάφη
Χλωριούχο ασβέστιο	Για όλες τις κατηγορίες εδαφών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Δειγματοληψία και εργαστηριακές αναλύσεις

Δειγματοληψία

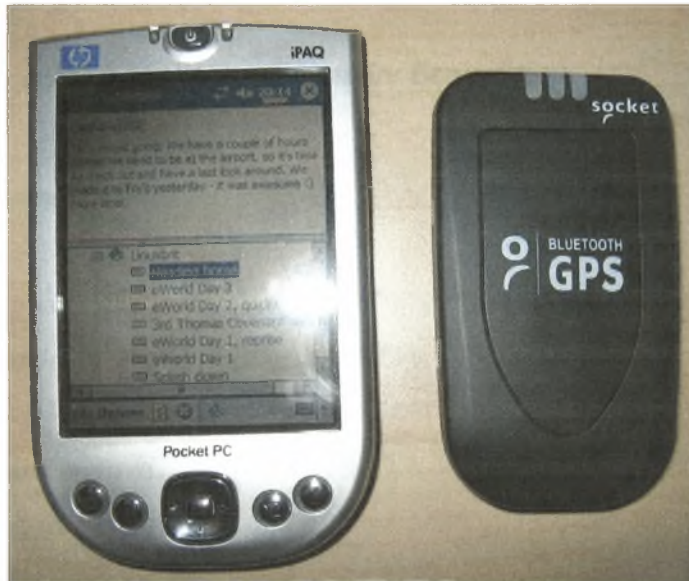
Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε εδάφη της ευρύτερης περιοχής του Αλμυρού Μαγνησίας από 11/5/2005 έως 31/5/2005. Η έκταση της υπό μελέτης περιοχής ήταν περίπου 150.000 στρέμματα. Για την πραγματοποίηση της χρησιμοποιήθηκε ορθοφωτοχάρτης της περιοχής (πηγή: Φλωράς Σ.) και εφαρμόστηκε η μέθοδος της 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).

Το πλεονέκτημα της τυχαίας δειγματοληψίας είναι ότι εμφανίζονται αμερόληπτοι μέσοι όροι και παραλλακτικότητες. Τα μειονεκτήματα της είναι ότι κάθε σημείο είναι αυτοτελές και στο ότι η πλήρης τυχαιοποίηση μπορεί να οδηγήσει σε μια άνιση κατανομή των σημείων δειγματοληψίας, εκτός και αν πολλά σημεία δειγματοληψίας μπορούν να μετρηθούν, πράγμα το οποίο συνήθως εμποδίζεται από το υπερβολικό κόστος (Φλωράς Σ., 2002).



Εικόνα 2.4. Δειγματολήπτης τύπου edelman

Οι θέσεις λήψης των εδαφικών δειγμάτων ήταν τυχαίες και η θέση (συντεταγμένες χ , ψ σε μοίρες) των σημείων δειγματοληψίας καθορίστηκαν με το σύστημα D.G.P.S. (Differential Global Positioning System)



Εικόνα 2.5 Συσκευή G.P.S. (Global Positioning System).

Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας έγινε χρήση D.G.P.S. με σκοπό τον ακριβή εντοπισμό των σημείων δειγματοληψίας και την καταγραφή των συντεταγμένων και του υψομετρικού σημείου αυτών. Ελήφθησαν 100 συνολικά εδαφικά δείγματα μάζας περίπου 1 kg, τα οποία συλλέχθηκαν από βάθος 0–30 cm και από διάφορες καλλιέργειες (πίνακας 2.4). Ο κύριος όγκος των εδαφικών δειγμάτων προέρχεται από καλλιέργειες βάμβακος, σιταριού, μηδικής και ελιάς. Η λήψη των δειγμάτων εδάφους έγινε με τη χρήση εδαφολήπτη τύπου Edelman (εικόνα 2.4) 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 εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στο Βόλο όπου περίπου η μισή ποσότητα του κάθε εδαφικού δείγματος διατηρήθηκε στον καταψύκτη μέχρι να γίνει ο προσδιορισμός των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα αφού αεροξηράνθηκε

σε θερμοκρασία δωματίου για χρονικό διάστημα 10 ημερών και αφού διήλθε από κόσκινα (2mm) διατηρήθηκε σε πλαστικές σακούλες.

Εργαστηριακές αναλύσεις των εδαφικών δειγμάτων

✓ Προσδιορισμός του pH

Η τιμή του pH των εδαφικών δειγμάτων προσδιορίστηκε σε υδατικό αιώρημα εδάφους, σε αναλογία 1:1 (w/w) (McLean, 1982).

Αντιδραστήρια και όργανα.

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

Βαθμονόμηση pH-μέτρου (Crison).

Το pH-μετρο βαθμονομείται με τη βοήθεια των ρυθμιστικών διαλυμάτων με τιμές pH=7 και pH=4 σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή.

Μέθοδος.

Στο ποτήρι ζέσεως των 100 mL φέρονται 30 g αεροξηραθέντος εδάφους και με τη βοήθεια του ογκομετρικού κυλίνδρου προστίθενται 30 mL αποσταγμένου ύδατος. Με τη γυάλινη ράβδο πραγματοποιείται ανάδευση για χρονικό διάστημα 10 λεπτών. Το αιώρημα αφήνεται προς εξισορρόπηση. Στη συνέχεια εισάγεται το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου στο ανώτερο τμήμα του υδατικού αιωρήματος εδάφους και λαμβάνεται η μέτρηση αφού σταθεροποιηθεί το όργανο.

✓ Προσδιορισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας E.C. (Electrical Conductivity)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των εδαφικών δειγμάτων προσδιορίστηκε σε υδατικό αιώρημα εδάφους, σε αναλογία 1:1 (w/w) (McLean, 1982).

Αντιδραστήρια και όργανα.

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.



Βαθμονόμηση αγωγιμομέτρου

Το αγωγιμόμετρο βαθμονομείται με τη βοήθεια του ρυθμιστικού διαλύματος KCl 0.1M. Στους 25 °C η ένδειξή του πρέπει να είναι 1,41 dS/m. Σε διαφορετική θερμοκρασία ρυθμίζεται η ένδειξή του με βάση τις οδηγίες του κατασκευαστή.

Μέθοδος.

Στο ποτήρι ζέσεως των 100 mL φέρονται 30 g αεροξηραθέντος εδάφους και με τη βοήθεια του ογκομετρικού κυλίνδρου προστίθενται 30 mL αποσταγμένου ύδατος. Με τη γυάλινη ράβδο πραγματοποιείται ανάδευση για χρονικό διάστημα 10 λεπτών. Στη συνέχεια εισάγεται το αγωγιμόμετρο στο εδαφικό αιώρημα και λαμβάνεται η μέτρηση ενώ ακόμα τα εδαφικά τεμαχίδια βρίσκονται σε αιώρηση. Για τη διατήρηση των εδαφικών τεμαχιδίων σε αιώρηση ανακινείται ελαφρά το αγωγιμόμετρο. Λαμβάνεται η ένδειξη του αγωγιμομέτρου αφού σταθεροποιηθεί για περίπου 10 sec.

✓ Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας

Χρησιμοποιήθηκε η τροποποιημένη μέθοδος των Nelson and Sommers (1982).

Όργανα - σκεύη

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

Αντιδραστήρια

-Πρότυπο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$, 1N. Ζυγίστηκαν 49,04g $K_2Cr_2O_7$, το οποίο είχαν προηγουμένως ξηραθεί στους $105^{\circ}C$ για 1 ώρα και διαλύθηκαν σε αποσταγμένο νερό. Μεταφέρθηκαν στη συνέχεια σε ογκομετρική φιάλη των 1000mL 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 $15\text{ gr L}^{-1} Ag_2SO_4$ 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 όγκου 1000 mL.

Για την συγκέντρωση του αντιδραστήριου γίνονταν έλεγχος πριν τη χρήση, με τιτλοδότηση με 10mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 1N.

-Δείκτης ο-φαινανθρολίνης, η οποία είχε συμποκοποιηθεί με διάλυμα $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,025M: 14,85 g από το αντιδραστήριο της ο-φαινανθρολίνης και 6,95 gr 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.

Μέθοδος

Ζυγίστηκαν 0,2-1,0g 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 διασπαρθεί το δείγμα πλήρως στο

διάλυμα. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 20mL πυκνού H₂SO₄. Η φιάλη ανακινήθηκε για ένα λεπτό και αφέθηκε σε ηρεμία για 30 λεπτά της ώρας. Κατόπιν, προστέθηκαν 200mL αποσταγμένου νερού, 10mL H₃PO₄ και 1mL δείκτη ο-φαινανθρολίνης. Τελικά, ογκομετρήθηκε η περίσσεια του K₂Cr₂O₇ με το διάλυμα FeSO₄ μέχρις αλλαγής του χρώματος του δείκτη από μπλε σε κόκκινο. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε και ο τυφλός προσδιορισμός της κανονικότητας του πρότυπου τιτλοδότη, FeSO₄ 0,5N. Όταν γίνονταν αναγωγή από τον οργανικό άνθρακα περισσότερο από 75% των ιόντων Cr₂O₇²⁻, τότε ο προσδιορισμός επαναλαμβάνονταν χρησιμοποιώντας μικρότερη ποσότητα εδαφικού δείγματος.

Υπολογισμοί

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 K₂Cr₂O₇ είναι ίσα με τα meq FeSO₄ που καταναλώνονται για τον τυφλό προσδιορισμό, meq FeSO₄ 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 :

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

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

✓ Προσδιορισμός του φωσφόρου σε διάλυμα – μέθοδος Olsen (1954)

Οι περισσότεροι προσδιορισμοί εδαφικού φωσφόρου έχουν δύο χωριστές φάσεις. Πρώτον, τη προετοιμασία ενός δείγματος που να περιέχει τον εδαφικό φώσφορο ή το κλάσμα αυτού και δεύτερον τον ποσοτικό προσδιορισμό του εδαφικού φωσφόρου στο διάλυμα, τη συγκέντρωση άλλων στοιχείων και το συγκεκριμένο σύστημα οξέων που χρησιμοποιείται στην αναλυτική διαδικασία.

Οι «μπλε» μέθοδοι του μολυβδαινίου είναι αυτές με τη μεγαλύτερη ευαισθησία και έτσι χρησιμοποιούνται ευρέως τόσο στα εδαφικά αποστάγματα, που περιέχουν μικρές ποσότητες P, όσο και για τον προσδιορισμό του ολικού P. Αυτές οι μέθοδοι βασίζονται στην αρχή ότι σε ένα όξινο μολυβδαινικό διάλυμα που περιέχει ορθοφωσφορικά ιόντα, ένα φωσφορομολυβδαινικό σύμπλοκο που μπορεί να αναχθεί από ασκορβικό οξύ, από SnCl_2 , και από άλλα αναγωγικά αντιδραστήρια σε ένα «μπλε του μολυβδαινίου» χρώμα. Η ένταση του μπλε χρώματος ποικίλει ανάλογα με τη συγκέντρωση του P αλλά επηρεάζεται επίσης και από άλλους παράγοντες όπως η οξύτητα, τα αρσενικούχα και τα πυριτικά άλατα, και άλλα στοιχεία που επηρεάζουν το οξειδο-αναγωγικό περιβάλλον του συστήματος.

Η μέθοδος του Olsen χρησιμοποιείται κυρίως για εδάφη ασβεστούχα και για εδάφη που λιπάνθηκαν με φωσφορικό απατίτη αλλά δίνει αρκετά αξιόπιστα αποτελέσματα και σε όξινα εδάφη.

Ο προσδιορισμός του P κατά Olsen ακολουθεί δύο φάσεις, πρώτον την εκχύλιση με διάλυμα 0,5N NaHCO_3 και μετά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του P στο εκχύλισμα.

Μέθοδος – Αντιδραστήρια

- Διάλυμα NaOH 5N: 40gr NaOH διαλύονται σε 800ml απεσταγμένου νερού και συμπληρώνεται μέχρι 1000ml.
- Διάλυμα NaHCO_3 0,5N: 42gr NaHCO_3 διαλύονται σε 800ml απεσταγμένου νερού και συμπληρώνουμε μέχρις όγκου 1000ml. Ρυθμίζουμε το pH στο 8,5 με το διάλυμα NaOH 0,5N.
- Διάλυμα H_2SO_4 5N: Διαλύουμε 141ml π. H_2SO_4 96% σε 800ml απεσταγμένου νερού και μετά από τη ψύξη του διαλύματος συμπληρώνουμε μέχρις όγκου 1000ml.

- Μολυβδαινικό αμμώνιο $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
- Τρυγικό καλιοαντιμμώνιο $\text{KSbO} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.
- Διάλυμα Α: Διαλύουμε 6g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ σε 125ml απεσταγμένο νερό σε ποτήρι ζέσεως 500ml, καθώς και 0,145gr $\text{KSbO} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ με 50ml απεσταγμένο νερό σε ποτήρι ζέσεως 200ml. Μεταφέρουμε τα παραπάνω διαλύματα σε ογκομετρική φιάλη των 1000ml, προσθέτουμε 500ml διαλύματος H_2SO_4 5N και συμπληρώνουμε με νερό μέχρι όγκου 1000ml.
- Ασκορβικό οξύ (L(+)-Ascorbic acid).
- Διάλυμα Β: Διαλύουμε 0,528gr ασκορβικό οξύ σε 100ml διαλύματος Α (διατηρείται μόνο για 24 h).
- Δείκτης p-νιτροφαινόλη: Διαλύουμε 0,25gr p-νιτροφαινόλη σε 100ml απεσταγμένο νερό.
- α) Stock I (1mgP/ml): Ζυγίζουμε 1,099gr KH_2PO_4 (105oC για 1 ώρα) και τα διαλύουμε σε 250ml απεσταγμένο νερό. Προσθέτουμε 4ml πυκνό H_2SO_4 και διατηρώ στο ψυγείο σε σκούρα φιάλη.
β) Stock II (100μgrP/ml): Παίρνω 10ml από το Stock I σε ογκομετρική φιάλη των 100ml και συμπληρώνω με νερό μέχρι τη χαραγή.
γ) Πρότυπο διάλυμα P (1μgrP/ml): Παίρνω 5ml από το Stock II σε ογκομετρική φιάλη των 500ml και συμπληρώνω με νερό μέχρι τη χαραγή.

Βαθμονόμηση Φασματοφωτόμετρου - Κατασκευή της καμπύλης

Κατ'αρχήν λαμβάνονται 10ml από το εκχυλιστικό διάλυμα NaHCO_3 0,5N (pH=8,5) σε ποτήρι ζέσεως των 50ml. Προσθέτουμε μια σταγόνα δείκτη p-νιτροφαινόλη και το διάλυμα αποκτά κίτρινο χρώμα. Στη συνέχεια προσθέτουμε με προχοΐδα διάλυμα H_2SO_4 5N και ταυτόχρονα μετράμε το pH του διαλύματος. Συνεχίζουμε τη προσθήκη του οξέος μέχρι το pH να πάρει την τιμή 5 οπότε και παρατηρείται αποχρωματισμός του διαλύματος. Σημειώνουμε πόσα ml οξέος απαιτήθηκαν για την οξίνιση του διαλύματος.

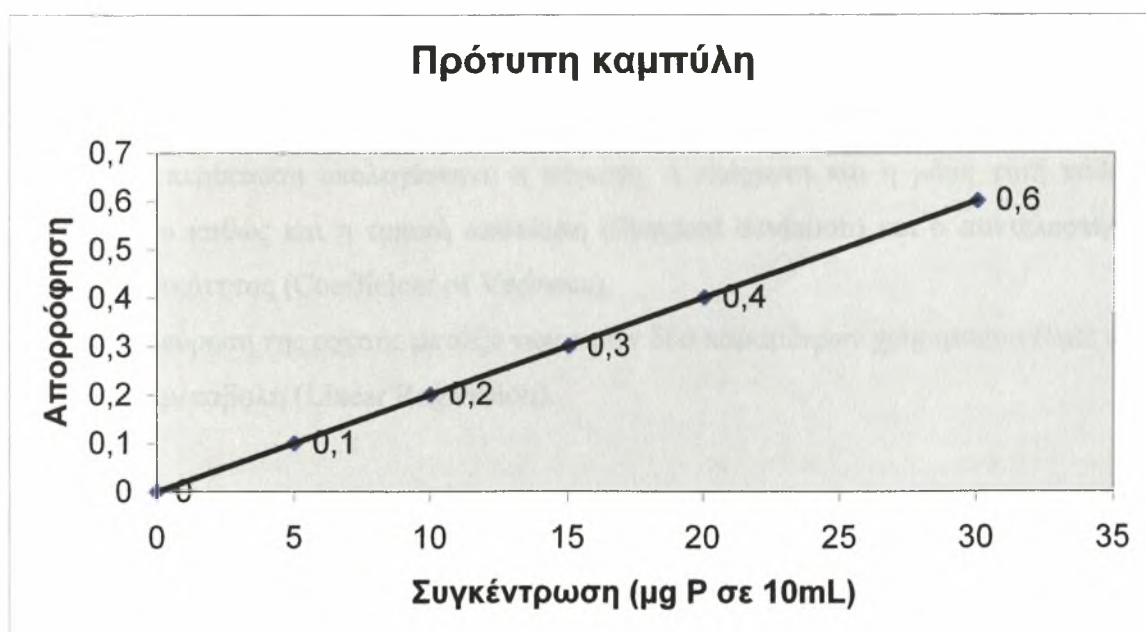
Σε 6 ογκομετρικές φιάλες των 50ml μεταφέρουμε με σιφόνιο 10ml από το εκχυλιστικό διάλυμα και αντίστοιχα 0, 5, 10, 15, 20 και 30ml διαλύματος standard και κατόπιν προσθέτουμε την ίδια ποσότητα διαλύματος H_2SO_4 5N που σημειώσαμε, οπότε το pH του κάθε διαλύματος θα ισούται με 5. Προσθέτουμε απεσταγμένο νερό και το διάλυμα αφήνεται για 30 λεπτά. Στη συνέχεια προσθέτω σε κάθε φιάλη 8ml

αντιδραστήριο B, συμπληρώνω μέχρι τη χαραγή με νερό, πωματίζω και ανακινώ. Μετά από παραμονή 45min μετράμε την απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο στα 720nm ή 880nm με κυψελίδα 1cm και συμπληρώνω τη τελευταία στήλη του πίνακα που ακολουθεί.

Standard	μgr P ανά 50ml	ppm P (μgr/ml)	ABS
0	0	0	
1	5	0,1	
2	10	0,2	
3	15	0,3	
4	20	0,4	
5	30	0,6	

Το φασματοφωτόμετρο μηδενίζεται με το Standard 0 δηλαδή με το 'τυφλό', ενώ τα υπόλοιπα πρότυπα μετριοούνται με τη αύξουσα σειρά τους. Μετά από κάθε μέτρηση απορρόφησης προτύπου το όργανο μηδενίζεται εκ νέου με το 'τυφλό'. Τέλος, με τις δύο τελευταίες στήλες του πίνακα κατασκευάζω καμπύλη συγκέντρωσης-απορρόφησης βάση της οποίας θα υπολογίσω τη συγκέντρωση του P στα υπό μελέτη εδαφικά δείγματα

Εικόνα 2.6. Ενδεικτική καμπύλη βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου για το φώσφορο.



Εκχύλιση

Παράλληλα με τη κατασκευή της καμπύλης πραγματοποιείται και η διαδικασία της εκχύλισης. Ζυγίζουμε 5,0gr αεροξηραθέντος εδαφικού δείγματος και μαζί με 100ml διαλύματος NaHCO_3 0,5N ($\text{pH}=8,5$) τοποθετούνται σε φιάλη ανακίνησης, οπότε και ανακινούμε για 30min. Διηθούμε το εκχύλισμα με ηθμό Whatman nr40. Εάν δεν έχουμε διαυγές διήθημα προσθέτουμε 1gr ενεργού άνθρακα, ανακινούμε αμέσως και επαναδιηθούμε (κυρίως σε οργανικά εδάφη).

Από το διήθημα λαμβάνουμε 10ml σε ογκομετρική φιάλη των 50ml. Προσθέτω λίγο απιονισμένο νερό. Μετά στη φιάλη προστίθεται διάλυμα H_2SO_4 5N σε ποσότητα ίση με αυτή που υπολογίσαμε παραπάνω και το διάλυμα αφήνεται 30 λεπτά. Στη συνέχεια προσθέτω 8ml αντιδραστήριο B, συμπληρώνω μέχρι τη χαραγή με νερό, πωματίζω και ανακινώ. Μετά από παραμονή 45min μετράμε την απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο στα 720nm ή 880nm με κυψελίδα 1cm. Οι μετρήσεις της απορρόφησης μέσω της καμπύλης που κατασκευάσαμε μας δίνουν μια τιμή συγκέντρωσης P. Αυτή η τιμή πολλαπλασιασμένη επί 100 (συντελεστής αραιώσης) μας δίνει την τελική τιμή του P κατά Olsen σε $\mu\text{g}/\text{g}$ εδάφους.

Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Για τη στατιστική ανάλυση και τη τελική παρουσίαση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα Microsoft Excel και το πρόγραμμα E.S.R.I ArcGIS v.9.1.

Σε κάθε περίπτωση υπολογίστηκε η μέγιστη, η ελάχιστη και η μέση τιμή κάθε παραμέτρου καθώς και η τοπική 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).

Εφαρμογή της τηλεπισκόπησης

Για τη διενέργεια της Τυχαίας δειγματοληψίας (random sampling) στην ευρύτερη περιοχή του Αλμυρού χρησιμοποιήθηκε ορθοφωτοχάρτης της περιοχής. (πηγή: Φλωράς Σ.)

Οι αρχικοί ορθοφωτοχάρτες της Τοπογραφικής Υπηρεσίας του Υπουργείου Γεωργίας ήταν σε ψηφιακή μορφή και ήταν γεωγραφικά διορθωμένοι και προβεβλημένοι στο γεωγραφικό προβολικό σύστημα (σε μοίρες).

Οι ψηφιακοί ορθοφωτοχάρτες συνενώθηκαν με το κατάλληλο λογισμικό πρόγραμμα και αποτέλεσαν τον βασικό ορθοφωτοχάρτη της περιοχής μελέτης.

Ψηφιακοί θεματικοί χάρτες

Για τη κατασκευή των ψηφιακών θεματικών χαρτών, που αφορούν τη περιοχή της μελέτης, αρχικά έγινε η ψηφιοποίηση με τη βοήθεια τοπογραφικών χαρτών της περιοχής του Αλμυρού. Η διαδικασία έχει ως εξής: Τοποθετείται ο χάρτης με προσοχή στο ψηφιοποιητή και ξεκινάει η διαδικασία της ψηφιοποίησης. Ορίζονται τα αρχικά όρια των χαρτών και προσδιορίζονται οι μονάδες του ψηφιοποιητή σε ίντσες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η δόμηση της Γεωγραφικής Βάσεως Δεδομένων με τα επίπεδα που είναι απαραίτητο να ψηφιοποιηθούν. (Φλωράς Σ., 2004). Τα επίπεδα που τελικά ψηφιοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- Σημεία δειγματοληψίας (σημεία)
- Οδικό δίκτυο (γραμμές)
- Ισοΰψεις (γραμμές)
- Υδρογραφικό δίκτυο (γραμμές)
- Υψομετρικά σημεία (σημεία)
- Επίπεδο των tics (σημεία αναφοράς)

Τυπικά τα επίπεδα οργανώνονται έτσι ώστε τα σημεία, οι γραμμές και τα πολύγωνα να αποθηκεύονται σε ξεχωριστά επίπεδα και shapfiles. Για παράδειγμα οι δρόμοι παριστάνονται με γραμμές και αποθηκεύονται ως ένα επίπεδο, ενώ τα σημεία δειγματοληψίας παριστάνονται ως σημεία και αποθηκεύονται σε άλλο επίπεδο.

Τα γεωγραφικά χαρακτηριστικά μπορούν επίσης να οργανωθούν θεματικά σύμφωνα με αυτό που αντιπροσωπεύουν.

Σε κάθε χάρτη ψηφιοποιείται αρχικά ένα κενό επίπεδο με τα tics. Στη συνέχεια ψηφιοποιούνται ως ανεξάρτητα επίπεδα τα υψομετρικά σημεία, οι ισούψεις, οι δρόμοι και τέλος τα σημεία δειγματοληψίας.

Από τη στιγμή που κάθε θεματικός χάρτης ψηφιοποιείται, αυτομάτως τα γεωγραφικά χαρακτηριστικά βρίσκονται αποθηκευμένα με τη μορφή χ και ψ συντεταγμένων στη ψηφιακή βάση δεδομένων μαζί με τις περιγραφικές πληροφορίες τους σε ένα πίνακα γνωστό ως πίνακα πληροφοριών των γεωγραφικών χαρακτηριστικών ή AAT (Arc Attribute Table) και PAT (Polygon ή Point Attribute table) για τα σημεία, τις γραμμές και τα πολύγωνα.

Τέλος δημιουργούνται μητρικά tic αρχεία και γίνεται αρίθμηση κάθε tic με ένα μοναδικό αριθμό ID και ορισμός των συντεταγμένων για κάθε tic με βάση τις συντεταγμένες του χάρτη. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται ένας πίνακας με τα ID των tics και τις συντεταγμένες. Ακολουθεί προσδιορισμός και διόρθωση τυχόν λαθών της ψηφιοποίησης. (Φλωράς Σ., 2004)

Προσδιορισμός λαθών από την ψηφιοποίηση

Μετά τη διαδικασία της ψηφιοποίησης εφαρμόστηκε το **ARC/INFO v.9** προκειμένου να γίνει επισημάνση και μετέπειτα διόρθωση λαθών. Το **ARC/INFO v.9**, δίδει τη δυνατότητα να εντοπιστούν τυχόν ατέλειες στην απόδοση της πραγματικότητας καθώς προσδιορίζει με ειδικά σύμβολα τα λάθη στην ψηφιοποίηση.

Μερικά από τα συνήθη λάθη τα οποία η τοπολογία μπορεί να προσδιορίσει είναι :

- Τόξα που δεν συνδέονται μεταξύ τους,
- Πολύγωνα ανοιχτά,
- Πολύγωνα που δεν έχουν label point ή που έχουν περισσότερα από ένα και
- Ταυτότητες σημείων που δεν είναι μοναδικές

Το **ARC/INFO v.9** παρέχει για δημιουργία τοπολογίας αυτόματα δύο εντολές : **build** και **clean**. Η εντολή **build** χρησιμοποιείται για τα σημεία, τις γραμμές και τα πολύγωνα ενώ η **clean** μόνο για τις γραμμές και τα πολύγωνα. Τα παραπάνω λάθη αντιμετωπίστηκαν με την εντολή **build** για δημιουργία τοπολογίας.

Είναι απαραίτητο και πρέπει να δίδεται ιδιαίτερη προσοχή στην αποφυγή ή στη διόρθωση μικρών λαθών κατά την ψηφιοποίηση και τούτο διότι υπάρχει η δυνατότητα να δημιουργηθούν στρεβλώσεις, μεταξύ των διαφόρων επιπέδων. Έτσι, αν οι συντεταγμένες δε συμπίπτουν ακριβώς, θα υπάρξουν προβλήματα ταύτισης : π.χ. δημιουργία ανεπιθύμητων στενόμακρων πολυγώνων, ανώμαλες άκρες στους χάρτες και ανακριβείς μετρήσεις στην επεξεργασία δεδομένων.

Για να μετατραπούν οι μονάδες των TICS σε δεκαδικές μοίρες, οι μοίρες αφήνονται ως έχουν και ως δεκαδικό μέρος αθροίζονται τα αποτελέσματα της διαίρεσης των μεν λεπτών της μοίρας με το 60, των δε δευτερολέπτων με το 3600.

Οι ψηφιοποιημένοι χάρτες, με τη χρήση των εντολών **marjoin**, **append** και **edgematch** του **ARC/INFO v. 9**, ενώθηκαν σε ένα ενιαίο χάρτη.

Σύστημα προβολής χαρτών

Οι περισσότεροι χάρτες παρουσιάζουν τα δεδομένα σύμφωνα με ένα αναγνωρισμένο σφαιρικό σύστημα συντεταγμένων όπως είναι για παράδειγμα το Universal Transverse Mercator (UTM), το Albers Conical Equal (ACE) και το Area Polar Stereographic System (APSS). Πρόκειται για παραδείγματα προβολών χαρτών που χρησιμοποιούνται για να παραστήσουν ελλειπτικά χαρακτηριστικά σε μια επίπεδη επιφάνεια. Βέβαια τα προβολικά συστήματα που υπάρχουν σήμερα είναι πάνω από 300.

Λαμβανομένου υπόψη ότι η Γη είναι ένα σφαιροειδές, πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια μαθηματική μετατροπή για να δημιουργηθεί ένας επίπεδος χάρτης από την σφαιροειδή επιφάνεια. Η μαθηματική αυτή μετατροπή αναφέρεται συχνά ως χαρτογραφική προβολή (map projection). (Φλωράς Σ., 2004)

Οι τιμές του γεωγραφικού πλάτους και μήκους δεν είναι στο Καρτεσιανό Σύστημα Συντεταγμένων αλλά σε ένα γεωγραφικό σύστημα αναφοράς. Οι τιμές όμως αυτές είναι οι πλέον διαθέσιμες ακριβείς μετρήσεις σε πολλούς χάρτες. Με τη βοήθεια του **ARC/INFO v.9**, οι τιμές αυτές μετατράπηκαν σε ένα Καρτεσιανό Σύστημα Προβολής το οποίο ονομάζεται “**ΕΓΣΑ 87**”. Το σύστημα αυτό επιλέχθηκε μεταξύ των άλλων ως το καλύτερο διότι έχει τη μικρότερη παραμόρφωση ως προς την επιφάνεια και ως προς τη διεύθυνση, διατηρεί δηλαδή το σχήμα του χάρτη σχεδόν αναλλοίωτο.

Εφαρμογή του ArcGIS 9.1 Desktop

Το ArcGIS 9.1 Desktop αποτελείται από επιμέρους προγράμματα όπως είναι τα ArcView, ArcMap, ArcEditor και ArcInfo. Το ArcGIS 9.1 Desktop περιλαμβάνει μια ακολουθία ολοκληρωμένων εφαρμογών όπως τα ArcMap, ArcCatalog και ArcToolbox. Με τη χρησιμοποίηση των 3 αυτών εφαρμογών μπορεί να πραγματοποιηθεί οποιαδήποτε εργασία σχετική με GIS, από τις πιο απλές μέχρι τις πιο εξεζητημένες, συμπεριλαμβανομένων της δημιουργίας χαρτών, της διαχείρισης δεδομένων, της γεωγραφικής ανάλυσης και της γεωστατιστικής επεξεργασίας.

Το ArcMap είναι η κεντρική εφαρμογή του ArcGIS 9.1 Desktop. Είναι η εφαρμογή GIS η οποία χρησιμοποιείται για όλες τις εργασίες που έχουν να κάνουν με χάρτες, όπως η χαρτογραφία, η ανάλυση χαρτών και η παρουσίαση αυτών.

Η εφαρμογή του ArcCatalog βοηθά στην οργάνωση και διαχείριση των γεωγραφικών δεδομένων. Περιλαμβάνει εργαλεία για την ανεύρεση γεωγραφικών πληροφοριών, τη ταχεία προβολή δεδομένων και το καθορισμό της σχηματικής δομής των στρώσεων (layers) των γεωγραφικών δεδομένων.

Το ArcToolbox είναι μια απλή εφαρμογή που περιλαμβάνει διάφορα εργαλεία GIS κατάλληλα για γεωεπεξεργασία. Για παράδειγμα χρησιμεύει στη μετατροπή των δεδομένων και στη προβολή τους στα διάφορα προβολικά συστήματα.

Τέλος, πραγματοποιείται η δόμηση της βάσης δεδομένων με την εισαγωγή των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών αναλύσεων. Στη συνέχεια εφαρμόζεται το ArcGIS Geostatistical Analyst.

ArcGIS Geostatistical Analyst

Το ArcGIS Geostatistical Analyst χρησιμοποιεί ντετερμινιστικές και γεωστατιστικές μεθόδους προκειμένου να μοντελοποιήσει τις επιφάνειες. Περιλαμβάνει εργαλεία για χωρική ανάλυση των δεδομένων (spatial analysis) και ένα γεωστατιστικό μενού (Geostatistical Wizard) που οδηγεί στη διαδικασία δημιουργίας μιας στατιστικά ορθής επιφάνειας. Οι νέες επιφάνειες που δημιουργούνται με τη βοήθεια της Γεωστατιστικής μπορούν να απεικονιστούν σε ένα Γεωγραφικό Σύστημα Πληροφοριών. Με το εργαλείο αυτό, Geostatistical Analyst, επιτυγχάνεται ο συνδυασμός της Γεωστατιστικής και των Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών.

Η δημιουργία επιφανειών με το Geostatistical Analyst περιλαμβάνει τα 3 ακόλουθα βήματα-κλειδιά:

1. Διερευνητική Χωρική Ανάλυση των Δεδομένων (Exploratory spatial data analysis).
2. Ανάλυση της δομής της επιφάνειας (structural analysis).
3. Πρόβλεψη επιφανειών και αιτιολόγηση των αποτελεσμάτων (Surface prediction and assessment of results).

Η διερευνητική χωρική ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιεί τις γνωστές τιμές των δεδομένων για μια συγκεκριμένη περιοχή και αναλύει στατιστικά τα δεδομένα αυτά δημιουργώντας το ιστόγραμμα, την ανάλυση της τάσης των τιμών των μεταβλητών, το γράφημα των Quartiles, τα γραφήματα της ημιπαραλλακτικότητας (semivariogram) και της παραλλακτικότητας (covariance).

Με το Geostatistical Analyst υπάρχει η δυνατότητα να δημιουργήσουμε προβλέψεις με μεγάλη ακρίβεια για τις θέσεις στην ίδια περιοχή όπου δεν έχουν μετρηθεί οι τιμές της μεταβλητής ή των μεταβλητών. Επιπλέον, με τη βοήθεια του εργαλείου αυτού αιτιολογούνται οι στατιστικές ιδιότητες των δεδομένων όπως η χωρική παραλλακτικότητα, οι επιπτώσεις από τη μεταβλητή αυτή και οι γεωγραφικές τάσεις των χαρακτηριστικών των τιμών.

Η γεωστατιστική ανάλυση των δεδομένων αποτελείται από δύο φάσεις: τη μοντελοποίηση του διαγράμματος της ημιπαραλλακτικότητας ή της παραλλακτικότητας των τιμών των εξεταζομένων ιδιοτήτων ή μεταβλητών της υπό εξέταση περιοχής και την εφαρμογή της γεωστατιστικής μεθόδου Krigging.

Μεγάλος αριθμός από επιμέρους μεθόδους Krigging είναι διαθέσιμος για τη δημιουργία συνεχών επιφανειών χωρικής παραλλακτικότητας στη Γεωστατιστική ανάλυση και περιλαμβάνει την Ordinary Kriging, τη Simple Kriging, την Universal Kriging, την Indicator Kriging, τη Propability Kriging και τη Disjunctive Kriging.

Για όλες τις παραμέτρους που μελετήθηκαν, προκειμένου να γίνει η πρόβλεψη των αγνώστων τιμών χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα η μέθοδος Ordinary Kriging.

Το geostatistical analyst παρέχει ένα αριθμό συγκεκριμένων μοντέλων για την επιλογή του καταλληλότερου. Αυτά τα μοντέλα είναι τα: Spherical, Circular, Tetraspherical, Pentaspherical, Exponential, Gaussian, Rational quadratic, Hole effect, K-Bessel, J-Bessel και Stable. Η επιλογή του μοντέλου επηρεάζει τη πρόβλεψη των αγνώστων τιμών, ιδιαίτερα όταν το σχήμα της καμπύλης διαφέρει σημαντικά. Κάθε μοντέλο είναι σχεδιασμένο ώστε να προσεγγίζει διαφορετικούς τύπους φαινομένων όσο το δυνατό καλύτερα.

Το διάγραμμα της ημιπαραλλακτικότητας (semivariogram/covariance wizard) χρησιμοποιήθηκε για να προσαρμοστεί το πιο κατάλληλο μοντέλο πρόβλεψης σε κάθε περίπτωση. Τα αποτελέσματα της εφαρμογής του καλύτερα προσαρμοσμένου μοντέλου, χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για να απεικονιστεί σε χάρτη η συνεχής επιφάνεια της εκτίμησης των αγνώστων τιμών κάθε παραμέτρου.

Ποικίλοι τύποι χαρτών μπορούν να παραχθούν με τη βοήθεια της Γεωστατιστικής ανάλυσης συμπεριλαμβανομένων των χαρτών πρόβλεψης, των χαρτών πιθανότητας και αυτών που αφορούν τα ενδεχόμενα λάθη που προκύπτουν από τη πρόβλεψη του πιο κατάλληλου μοντέλου.

Αν και είναι σχετικά απλό να δημιουργηθεί ένας χάρτης με τη χρησιμοποίηση της Γεωστατιστικής Ανάλυσης, είναι απαραίτητο να εφαρμόζονται ορισμένα βήματα – στάδια:

- Προσθήκη επιπέδων και παρουσίαση τους σε βάση δεδομένων στο ArcMap.
- Προσδιορισμός των στατιστικών ιδιοτήτων των δεδομένων.
- Επιλογή του κατάλληλου μοντέλου για τη δημιουργία επιφάνειας (ESDA).
- Στατιστική επιβεβαίωση του κατάλληλου μοντέλου.
- Σύγκριση των επιφανειών που δημιουργήθηκαν.

Εξέταση της χωρικής παραλλακτικότητας των δεδομένων

Ιστόγραμμα

Οι μέθοδοι χωρικής μεταβλητότητας που χρησιμοποιούνται για να δημιουργήσουν μια επιφάνεια, δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα μόνο εάν τα δεδομένα ακολουθούν κανονική κατανομή (καμπύλη Gauss). Σε περιπτώσεις δεδομένων που δεν ακολουθείται κανονική κατανομή, γίνεται μετατροπή των τιμών προκειμένου να προσομοιάζουν με κανονική κατανομή.

Normal QQPlot

Το εργαλείο αυτό της γεωστατιστικής εφαρμόζεται προκειμένου να γίνει σύγκριση της διασποράς των δεδομένων και της απόκλισης αυτών από την κανονική κατανομή ως ένας επιπλέον δείκτης της κανονικότητας των δεδομένων. Όσο πλησιέστερα στη γραμμή βρίσκονταν τα σημεία, τόσο περισσότερο προσέγγιζε η διασπορά τους τη κανονική.

Cross Validation

Με τη βοήθεια του cross validation μπορεί να διαπιστωθεί εάν ένα μοντέλο προβλέπει ικανοποιητικά τις άγνωστες τιμές. Για όλα τα σημεία το Cross Validation επιλέγει ένα σημείο, προβλέπει τη τιμή αυτού χρησιμοποιώντας τα υπόλοιπα δεδομένα και κατόπιν συγκρίνει τις τιμές που έχουν μετρηθεί και αυτές που έχουν προβλεφθεί.

Το πιο σημαντικό αντικείμενο της αξιολόγησης αυτής είναι η δυνατότητα που παρέχει στο χρήστη να αποφασίσει πιο μοντέλο δίδει τις πιο ακριβείς προβλέψεις.

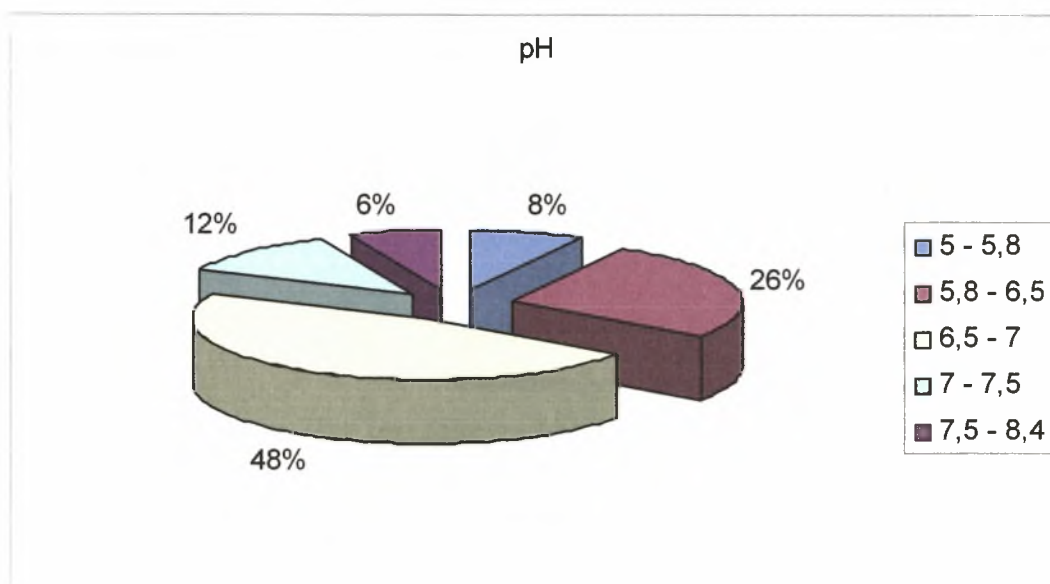
Η επιλογή του καταλληλότερου μοντέλου πραγματοποιείται λαμβάνοντας υπ' όψη τα ακόλουθα:

- Η τιμή του μέσου όρου να είναι όσο το δυνατό πιο κοντά στη τιμή μηδέν.
- Η τιμή των root-mean-square-error και η τιμή του average standard error να είναι όσο το δυνατό μικρές και να έχουν μικρή μεταξύ τους απόκλιση.
- Η τιμή των root-mean-square-standardized-error να είναι κοντά στη τιμή 1.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

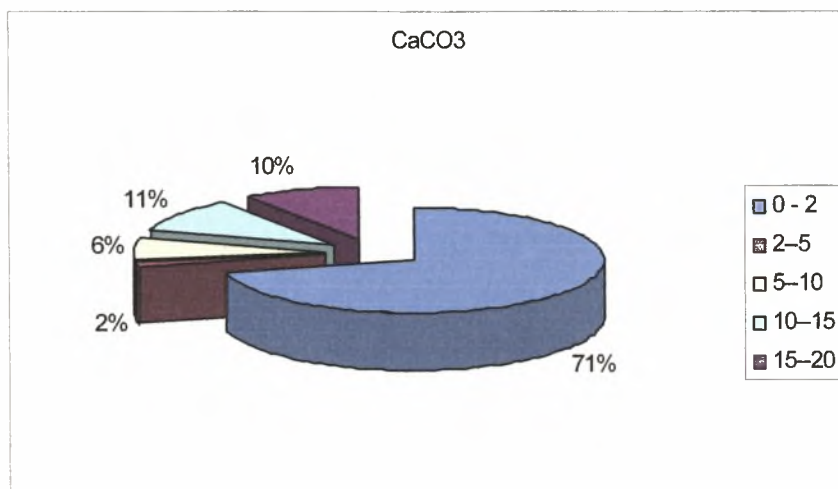
Στο διάγραμμα 1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση την τιμή του pH



Διάγραμμα 1

Παρατηρείται ότι το 48% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 6,5 έως 7 και χαρακτηρίζονται ως ουδέτερα, το 26% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 5,8 έως 6,5 και χαρακτηρίζονται ως μετρίως όξινα, το 12% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 7 έως 7,5 και χαρακτηρίζονται ως ουδέτερα, το 8% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 5 έως 5,8 και χαρακτηρίζονται ως ισχυρώς όξινα και το 6% των εδαφικών δειγμάτων έχει pH από 7,5 έως 8,4 και χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς αλκαλικά.

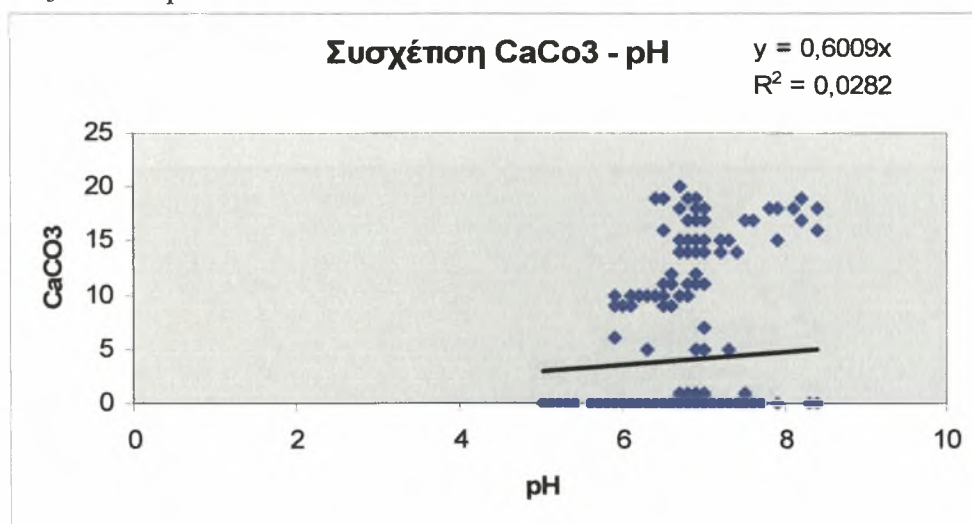
Στο διάγραμμα 2 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου



Διάγραμμα 2

Παρατηρείται ότι το 71% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 0% έως 2% CaCO₃, το 11% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 10% έως 15% CaCO₃, το 10% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 2% έως 5% CaCO₃, το 6% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 5% έως 10% CaCO₃ και το 2% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 15% έως 20% CaCO₃.

Στο διάγραμμα 3 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του CaCO₃ και του pH.



Διάγραμμα 3

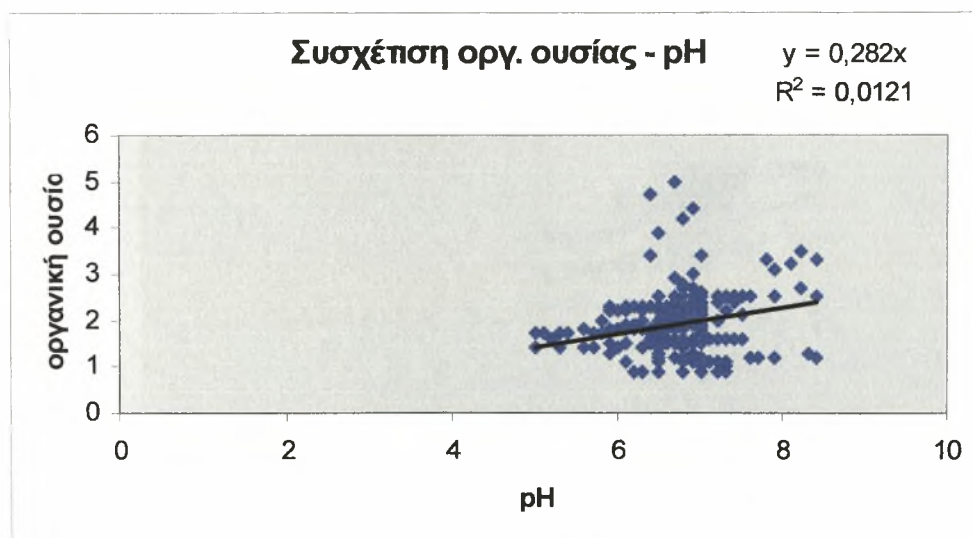
Στο διάγραμμα 4 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση το ποσοστό της οργανικής ουσίας.



Διάγραμμα 4

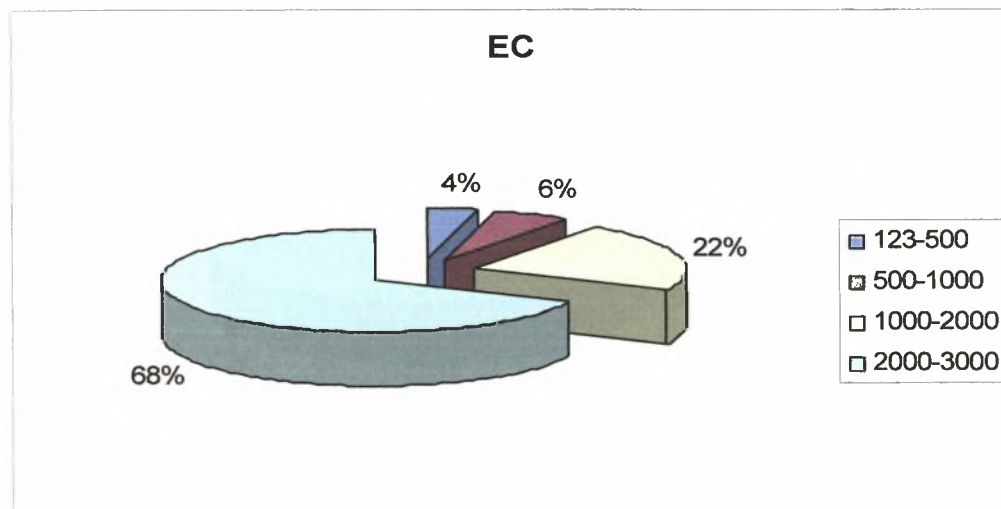
Παρατηρείται ότι το 60% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει οργανική ουσία από 0,9% έως 1,9% και χαρακτηρίζεται ως χαμηλή, το 32% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει οργανική ουσία από 1,9% έως 2,5% και χαρακτηρίζεται ως μέση και το 8% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει οργανική ουσία από 2,5% έως 5% και χαρακτηρίζεται ως μέση.

Στο διάγραμμα 5 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της οργανικής ουσίας και του pH.



Διάγραμμα 5

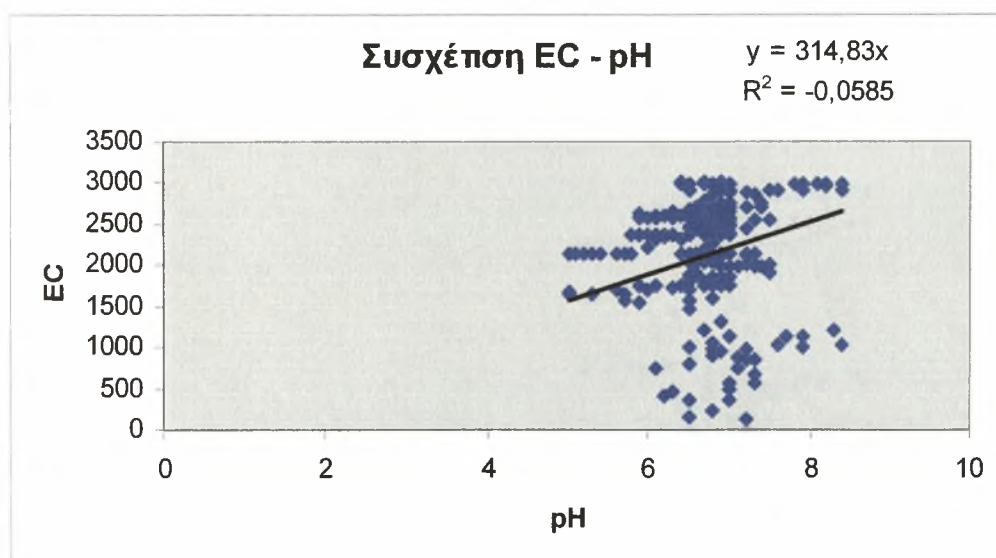
Στο διάγραμμα 6 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση το ποσοστό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



Διάγραμμα 6

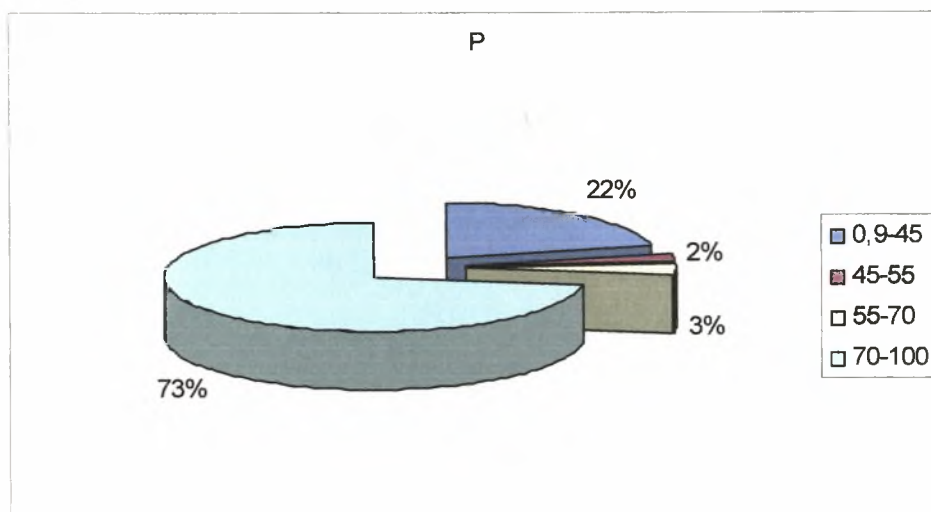
Παρατηρείται ότι το 68% των εδαφικών δειγμάτων έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα από 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ έως 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, το 22% των εδαφικών δειγμάτων έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα από 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ έως 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, το 6% των εδαφικών δειγμάτων έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα από 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ έως 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και το 4% των εδαφικών δειγμάτων έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα από 123 $\mu\text{S}/\text{cm}$ έως 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Στο διάγραμμα 7 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του pH.



Διάγραμμα 7

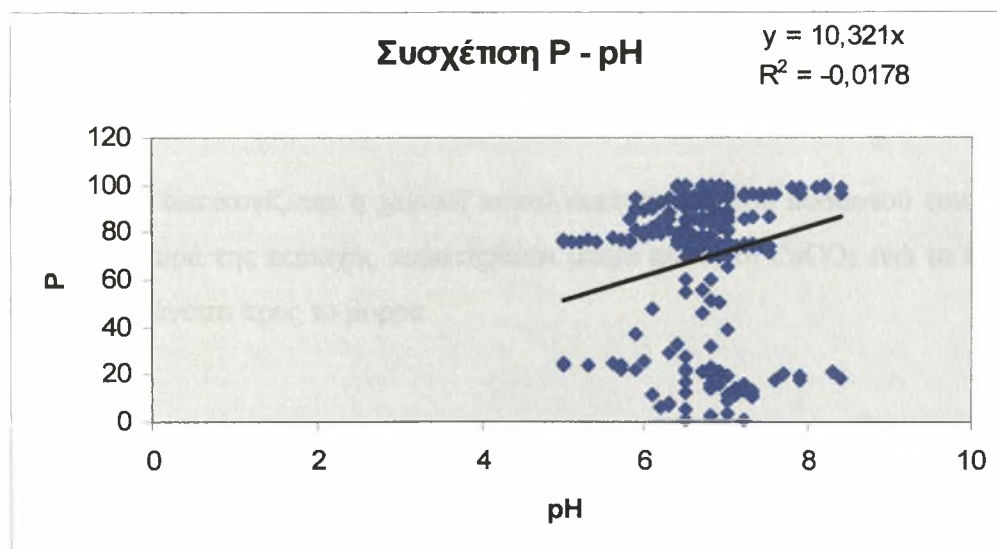
Στο διάγραμμα 8 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφικών δειγμάτων με βάση τη συγκέντρωση φωσφόρου.



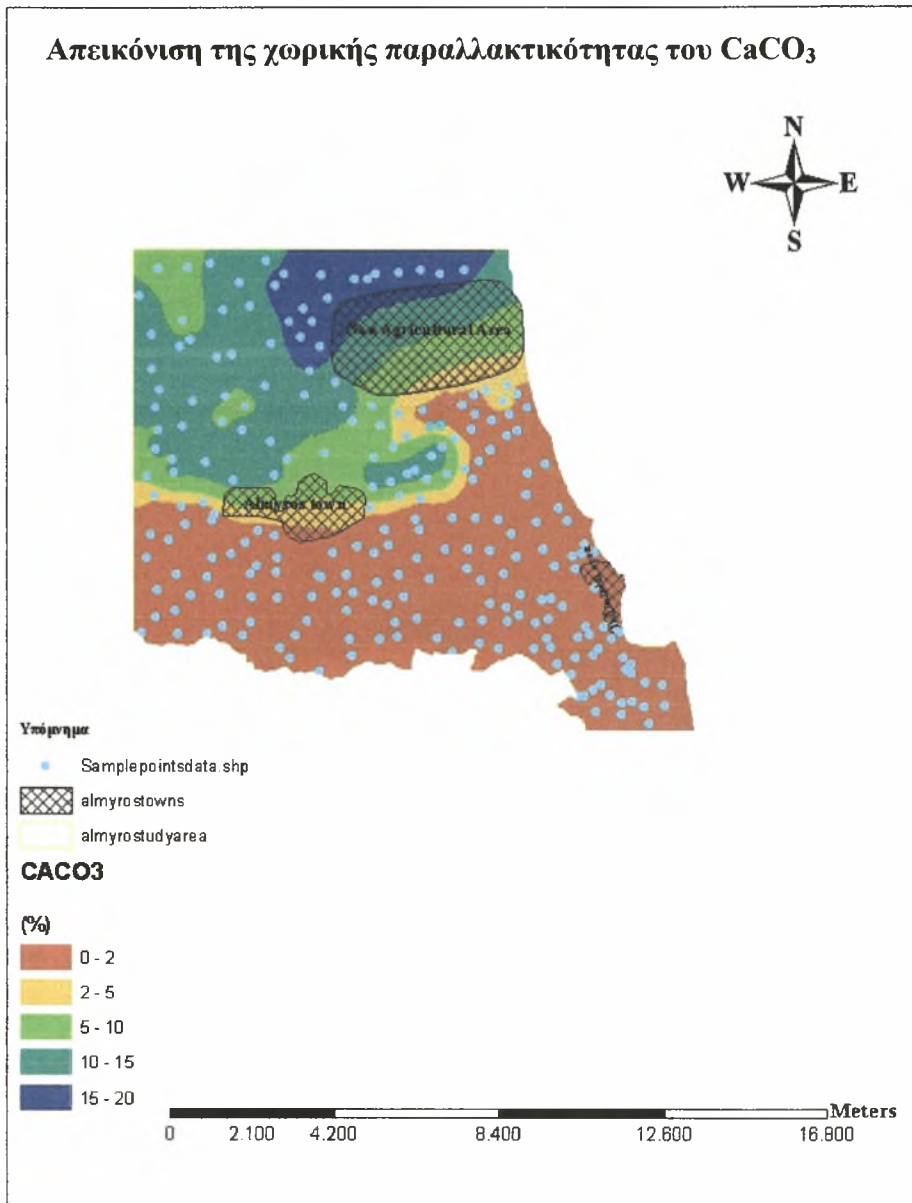
Διάγραμμα 8

Παρατηρείται ότι το 73% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 70 mg/gr ξηρού εδάφους έως 100 mg/gr ξηρού εδάφους, το 22% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 0,9 mg/gr ξηρού εδάφους έως 45 mg/gr ξηρού εδάφους, το 3% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 55 mg/gr ξηρού εδάφους έως 70 mg/gr ξηρού εδάφους και το 2% των εδαφικών δειγμάτων περιέχει από 45 mg/gr ξηρού εδάφους έως 55 mg/gr ξηρού εδάφους.

Στο διάγραμμα 9 που ακολουθεί παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του φωσφόρου και του pH.

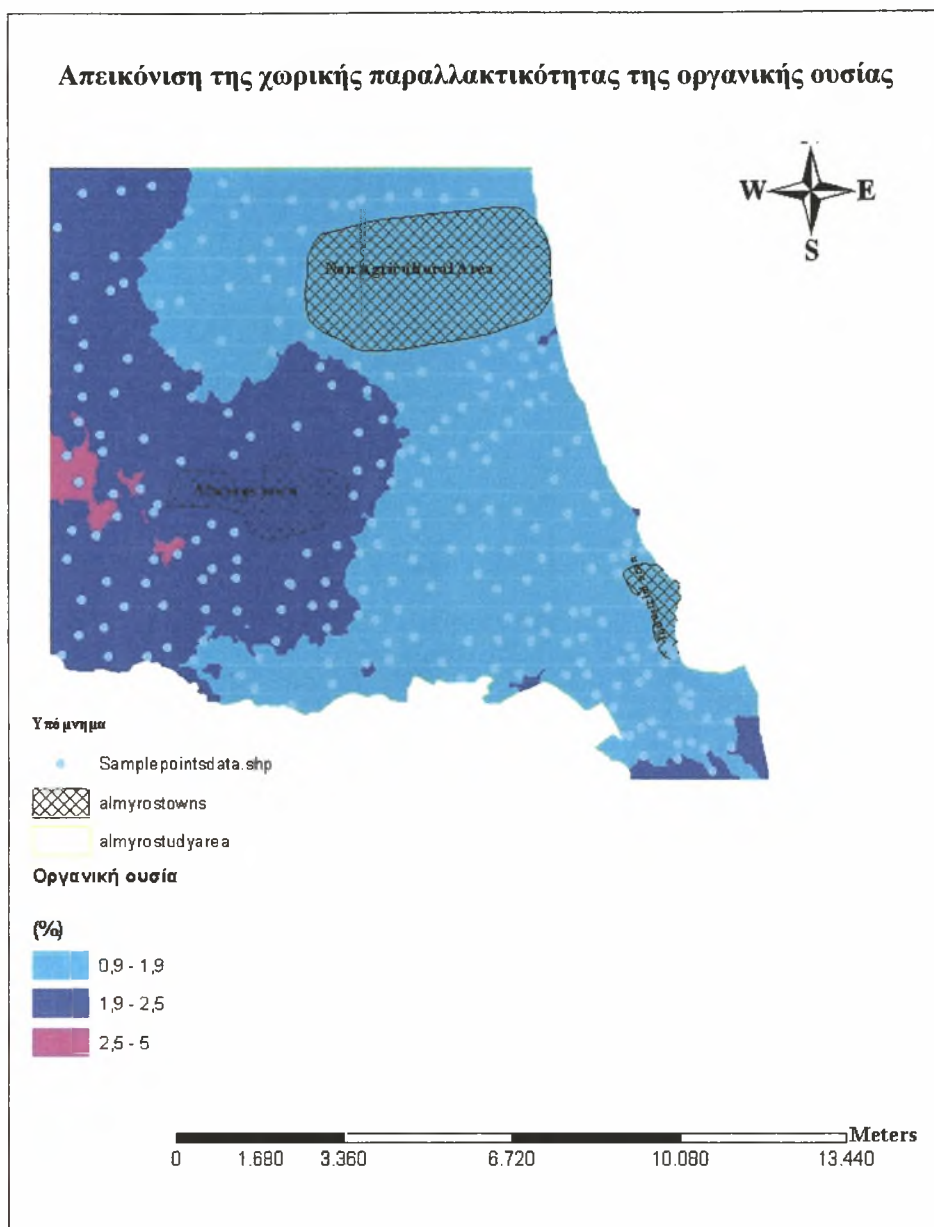


Διάγραμμα 9



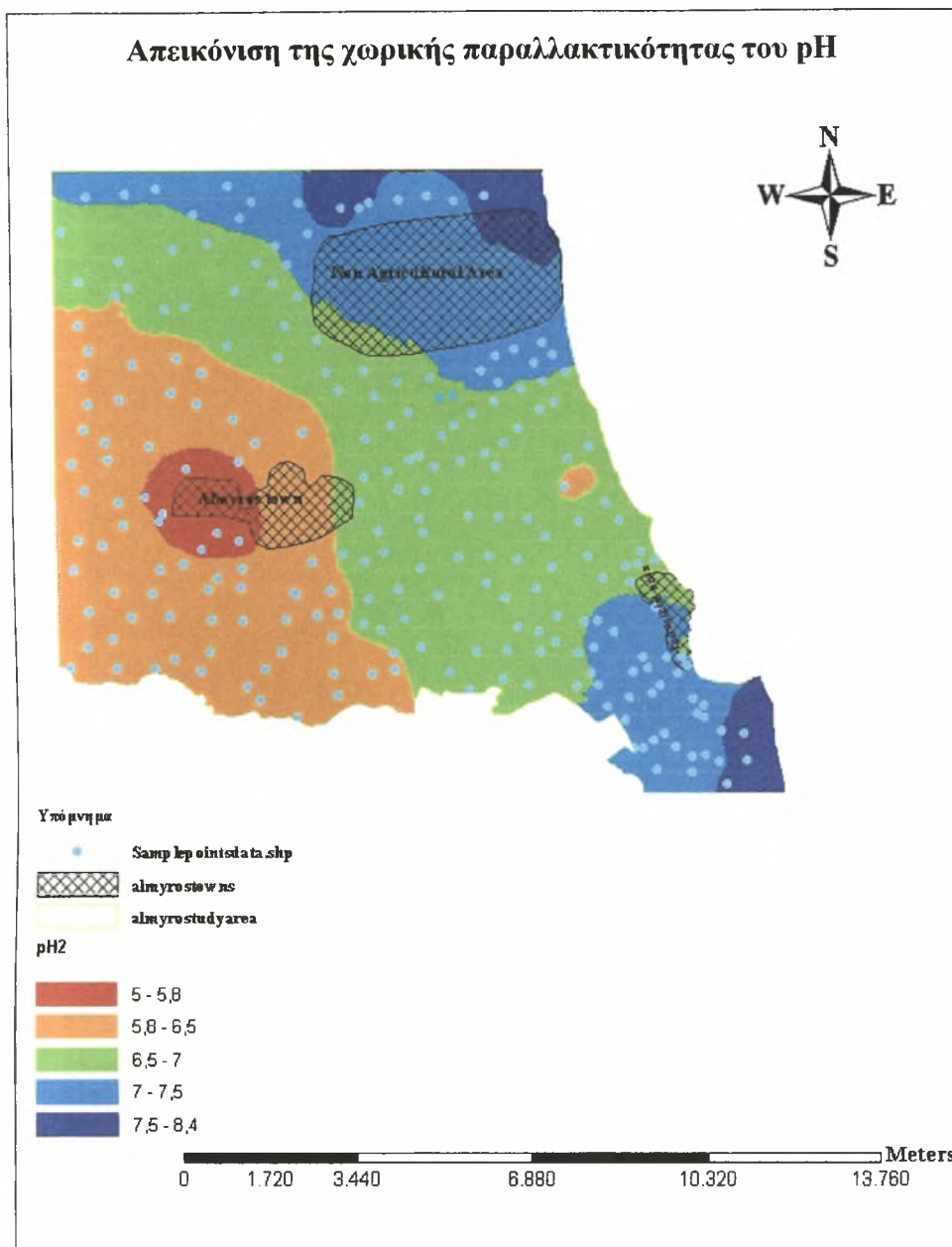
Χάρτης 1: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του CaCO_3

Στον χάρτη 1 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα του ποσοστού του CaCO_3 . Στη νότια πλευρά της περιοχής παρατηρείται μικρό ποσοστό CaCO_3 ενώ το ποσοστό σταδιακά αυξάνεται προς το βορρά



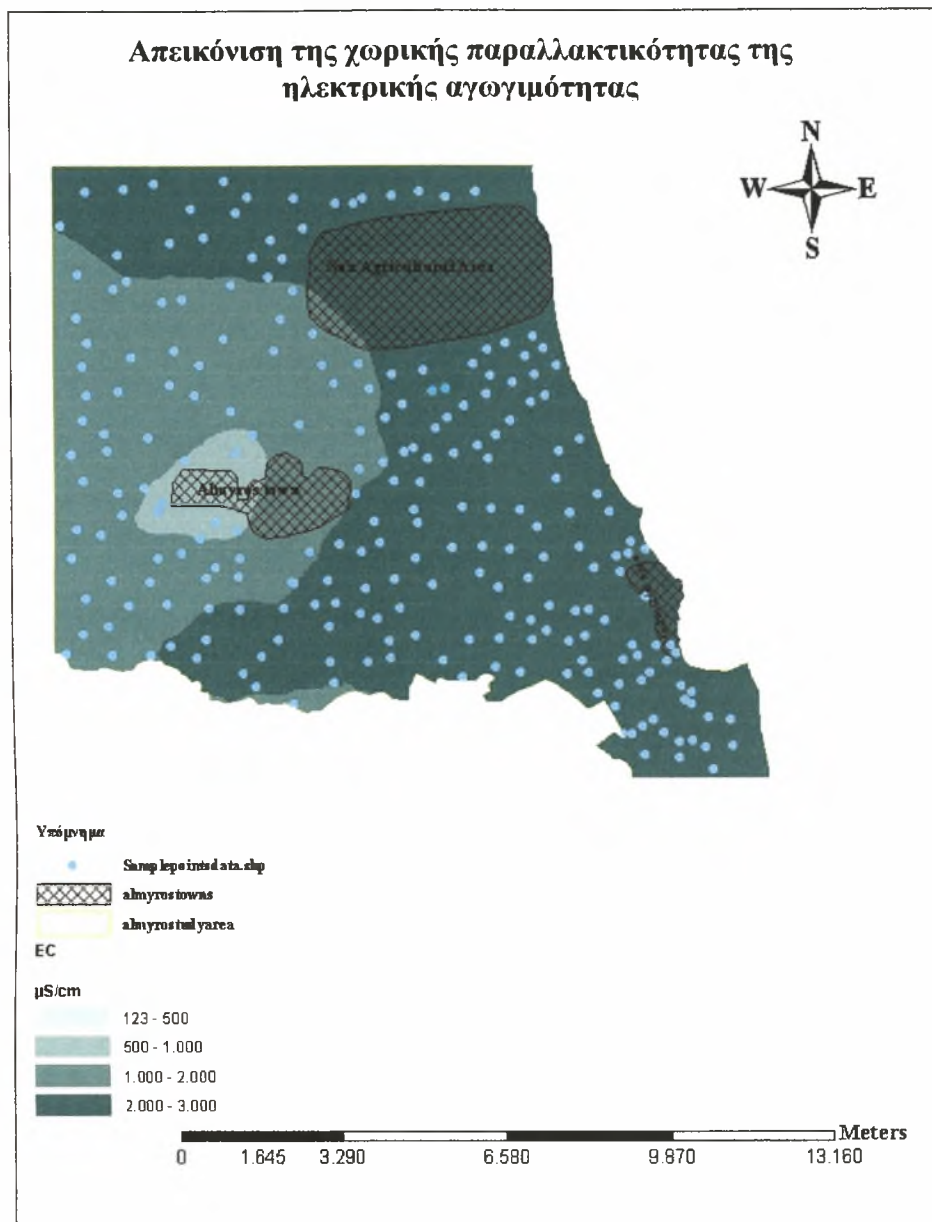
Χάρτης 2: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της οργανικής ουσίας

Στον χάρτη 2 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα της οργανικής ουσίας. Βάσει αυτού παρατηρείται ένα μικρό ποσοστό αυξημένης οργανικής ουσίας στα δυτικά της περιοχής ενώ ανατολικά η οργανική ουσία βρίσκεται σε μικρό ποσοστό.



Χάρτης 3: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του pH

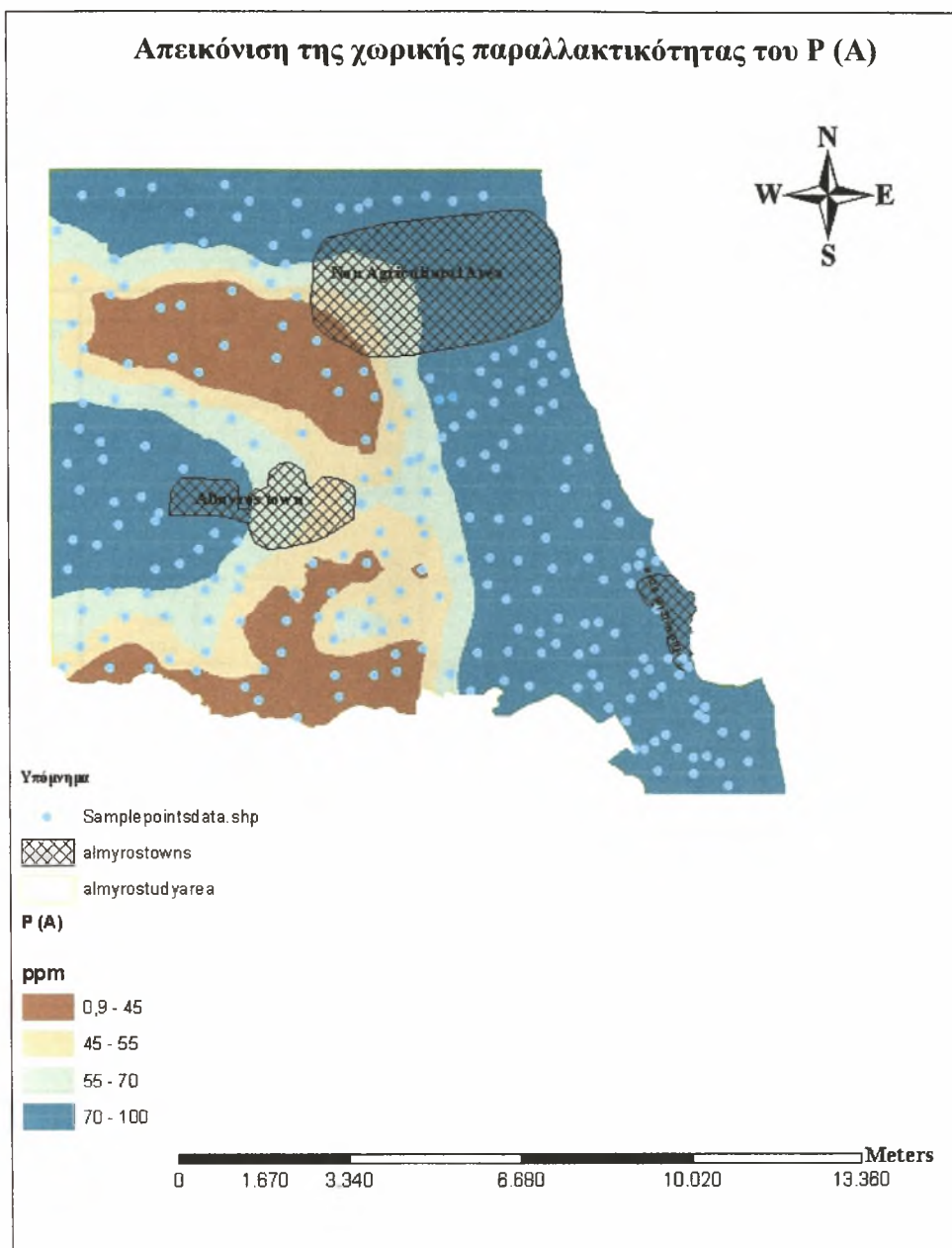
Στο χάρτη 3 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα του pH. Βάσει αυτού παρατηρείται ότι δυτικά της περιοχής τα εδάφη είναι όξινα και ελαφρώς όξινα ενώ ανατολικά της περιοχής τα εδάφη χαρακτηρίζονται ως αλκαλικά και ελαφρώς αλκαλικά.



Χάρτης 4: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας της ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Στον χάρτη 4 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Βάσει αυτού παρατηρείται μικρή ποσότητα ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα δυτικά της περιοχής ενώ στα ανατολικά παρατηρείται μεγάλη ποσότητα.

Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του P (A)



Χάρτης 5: Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας του P

Στον χάρτη 5 απεικονίζεται η χωρική παραλλακτικότητα του P. Βάσει αυτού παρατηρείται ότι σε ένα μικρό κομμάτι στα δυτικά έχουμε υψηλή συγκέντρωση P. Στα ανατολικά της περιοχής παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση P.

Συσχέτιση μεταξύ των ανταλλάξιμων καλίου και νατρίου, νιτρικών νιτρωδών και αμμωνιακών ιόντων, αφομοιώσιμου φωσφόρου και φυσικοχημικών ιδιοτήτων των εδαφικών δειγμάτων.

Correlations

		pH	CaCO3	organic	NO3	NO2	K	P	Ec	Na	NH4
pH	Pearson Correlation	1	,057	-,147*	,072	,094	,547**	,245**	,639**	,629**	,188**
	Sig. (2-tailed)		,389	,025	,274	,151	,000	,000	,000	,000	,004
	N	234	234	234	234	234	234	234	234	234	234
CaCO3	Pearson Correlation	,057	1	-,030	-,206**	-,204**	-,189**	-,136*	-,217**	-,105	-,187**
	Sig. (2-tailed)	,389		,645	,002	,002	,004	,038	,001	,109	,004
	N	234	234	234	234	234	234	234	234	234	234
organic	Pearson Correlation	-,147*	-,030	1	,015	-,047	-,120	,116	-,099	-,121	-,043
	Sig. (2-tailed)	,025	,645		,815	,470	,066	,076	,133	,065	,514
	N	234	234	234	234	234	234	234	234	234	234
NO3	Pearson Correlation	,072	-,206**	,015	1	,462**	,224**	,156*	,244**	,171**	,431**
	Sig. (2-tailed)	,274	,002	,815		,000	,001	,017	,000	,009	,000
	N	234	234	234	234	234	234	234	234	234	234
NO2	Pearson Correlation	,094	-,204**	-,047	,462**	1	,075	,008	,265**	,011	,887**
	Sig. (2-tailed)	,151	,002	,470	,000		,251	,904	,000	,871	,000
	N	234	234	234	234	234	234	234	234	234	234
K	Pearson Correlation	,547**	-,189**	-,120	,224**	,075	1	,525**	,640**	,673**	,110
	Sig. (2-tailed)	,000	,004	,066	,001	,251		,000	,000	,000	,092
	N	234	234	234	234	234	234	234	234	234	234
P	Pearson Correlation	,245**	-,136*	,116	,156*	,008	,525**	1	,332**	,280**	,092
	Sig. (2-tailed)	,000	,038	,076	,017	,904	,000		,000	,000	,162
	N	234	234	234	234	234	234	234	234	234	234
Ec	Pearson Correlation	,639**	-,217**	-,099	,244**	,265**	,640**	,332**	1	,739**	,287**
	Sig. (2-tailed)	,000	,001	,133	,000	,000	,000	,000		,000	,000
	N	234	234	234	234	234	234	234	234	234	234
Na	Pearson Correlation	,629**	-,105	-,121	,171**	,011	,673**	,280**	,739**	1	,035
	Sig. (2-tailed)	,000	,109	,065	,009	,871	,000	,000	,000		,590
	N	234	234	234	234	234	234	234	234	234	234
NH4	Pearson Correlation	,188**	-,187**	-,043	,431**	,887**	,110	,092	,287**	,035	1
	Sig. (2-tailed)	,004	,004	,514	,000	,000	,092	,162	,000	,590	
	N	234	234	234	234	234	234	234	234	234	234

*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

Παρατηρείται ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του pH και των ανταλλάξιμων καλίου και νατρίου. Δηλαδή σε περιοχές με υψηλές τιμές pH, οι οποίες παρατηρήθηκαν ανατολικά και νότια της περιοχής μελέτης, τα εδαφικά δείγματα παρουσιάστηκαν εμπλουτισμένα τόσο με ανταλλάξιμο νάτριο όσο και με ανταλλάξιμο κάλιο.

Ισχυρή συσχέτιση παρουσιάστηκε μεταξύ της τιμής pH και των υδατοδιαλυτών συγκεντρώσεων των αμμωνιακών ιόντων. Όπως προέκυψε και απ' την μελέτη των θεματικών χαρτών υψηλότερες συγκεντρώσεις των αμμωνιακών ιόντων παρατηρήθηκαν σε εδαφικά δείγματα τα οποία γειτνιάζουν του Παγασητικού κόλπου. Δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση μεταξύ της τιμής του pH και των νιτρικών ή νιτρωδών ιόντων, ενώ αντίθετα παρατηρήθηκε υψηλή θετική συσχέτιση των παραπάνω ιόντων με την τιμή του ανθρακικού ασβεστίου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα εδάφη που βρίσκονται στο δυτικό κομμάτι της περιοχής μελέτης χαρακτηρίζονται ως όξινα (5,8 – 6,5) και ισχυρώς όξινα (5 – 5,8), ενώ τα εδάφη του ανατολικού τμήματος που γειτνιάζει με τον Παγασητικό κόλπο χαρακτηρίζονται ως αλκαλικά (7,5-8,4) και ελαφρώς αλκαλικά (7 – 7,5).

Χαμηλό ποσοστό ανθρακικού ασβεστίου παρατηρείται στο νότιο τμήμα της περιοχής μελέτης ενώ προχωρώντας προς τον βορά το ποσοστό του σταδιακά αυξάνεται.

Το χαμηλότερο ποσοστό οργανικής ουσίας παρατηρείται στο τμήμα της περιοχής μελέτης που συνορεύει με τον Παγασητικό κόλπο. Στο δυτικό μέρος παρατηρείται μικρή αύξηση του ποσοστού της οργανικής ουσίας.

Χαμηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρατηρήθηκαν στο δυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης, ενώ προχωρώντας προς τα ανατολικά σταδιακά αυξάνεται. Η υψηλότερες τιμές βρίσκονται στο τμήμα που γειτνιάζει με τον Παγασητικό κόλπο.

Στο τμήμα που γειτνιάζει με τον Παγασητικό κόλπο παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου καθώς επίσης και σε ένα μικρό τμήμα στα δυτικά της περιοχής μελέτης. Στο ενδιάμεσο τμήμα της περιοχής παρατηρούνται μικρές και μέσες συγκεντρώσεις.

Παρατηρείται ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του pH και των ανταλλάξιμων καλίου και νατρίου. Δηλαδή σε περιοχές με υψηλές τιμές pH, οι οποίες παρατηρήθηκαν ανατολικά και νότια της περιοχής μελέτης, τα εδαφικά δείγματα παρουσιάστηκαν εμπλουτισμένα τόσο με ανταλλάξιμο νάτριο όσο και με ανταλλάξιμο κάλιο.

Ισχυρή συσχέτιση παρουσιάστηκε μεταξύ της τιμής pH και των υδατοδιαλυτών συγκεντρώσεων των αμμωνιακών ιόντων. Όπως προέκυψε και απ' την μελέτη των θεματικών χαρτών υψηλότερες συγκεντρώσεις των αμμωνιακών ιόντων παρατηρήθηκαν σε εδαφικά δείγματα τα οποία γειτνιάζουν του Παγασητικού κόλπου. Δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση μεταξύ της τιμής του pH και των νιτρικών ή νιτρωδών ιόντων, ενώ αντίθετα παρατηρήθηκε υψηλή θετική συσχέτιση των παραπάνω ιόντων με την τιμή του ανθρακικού ασβεστίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Addiscott T.M., Whitmore A.P., Powlson D.S., ‘Farming, Fertilizers and the Nitrate Problem’, CAB International – World services to agriculture, 7 – 9.

Al – Dabbagh, S., Forman, D., Bryson, D., Stratton, I. and Doll, R. (1986). Mortality of nitrate fertilizer workers. *British Journal of Industrial Medicine* 43, 507 – 515.

Anderson, G., (1980). Assessing organic phosphorus in soils. p. 411-431. In F.E. **Khasawneh et al.** (ed.) *The Role of Phosphorus in Agriculture*, ASA-CSSA-SSSA, USA.

Bache, B.W., (1964). Aluminum and iron phosphate studies relating to soils. II. Reactions between phosphate and hydrous oxides. *J. Soil Sci.* 15:110-116

Barber, S.A, (1980). *The Role of Phosphorus in Agriculture*, Chapter 21. ASA-CSSA-SSSA, USA.

Barrow, N.J., (1961). ‘Phosphorus in soil organic matter’. *Soils Fert.*, 24:169.

Barrow, N.J., (1980). Evaluation and utilization of residual phosphorus in soils. In F.E. **Khasawneh et al.** (ed.) *The Role of Phosphorus in Agriculture*, ASA-CSSA-SSSA, USA.

Barrow, N.J. (1983). On the reversibility of phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.* 34: 751-758.

Berger, K.C. and E. Truog, 1939. Boron determination in soils and plants. *Ind. Eng. Chem. Anal. (II)*. pp. 540-545.

Beresford, S.A. (1985). Is nitrate in the drinking water associated with gastric cancer in the urban United Kingdom? *International Journal of Epidemiology* 14, 57 – 63.

Bingham, F.T., (1962). Chemical soil tests for available phosphorus. *Soil Sci.* 94: 87-95. In *Soil Science Society of America, 1990: Soil Testing and Plant Analysis*, 3rd ed. SSSA.

Bockman O. C., (1994). Best Agricultural Practice for the Protection of Air. *Proceedings No 360. The Fertilizer Society, Peterborough U.K.*

Bouwman, A.F., (1996). Direct emission of nitrous oxide from agricultural soils. *Nutrient cycling in Agrosystems* 46: 53 – 70.

Bower, C. A. and L. V. Wilcox, (1965). Soluble salts. In C. A. Black (ed.). *Methods of soils analysis. Agronomy.*

Bhatnagar P.R., Sharma B.R., (2002), *Groundwater Pollution through Agricultural Practices and Agro Industries in India.*

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).

Γούσιος Α. Βησσαρίων., (2006). Χωροταξική απεικόνιση των E.C., NH⁴⁺, NO³⁻, NO²⁻, ολικού αζώτου και φωσφόρου των εδαφών της περιοχής Αλμυρού Μαγνησίας με χρήση Τηλεπισκόπησης, D.G.P.S. και Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών.

Cathcart.B.J., (1980). The Role of Phosphorus in Agriculture, Chapter 1. ASA-CSSA-SSSA, USA

Clough, P.W.L. (1983). Nitrates and gastric carcinogenesis. Mineral and the Environment 5, 947 – 959.

Codling, E. E., R. L. Chaney and C. L. Mulchi, 2000. Use of aluminum- and iron-rich residues to immobilize phosphorus in poultry litter and litter-amended soils. J. Environ. Qual. 29. pp. 1924-1931

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.

Colwell, Robert N., (1997). History and Place of Photographic Interpretation, p. 3-47. In Manual of Photographic Interpretation, Second Edition, American Society for Photogrammetry and Remote Sensing.

Corwin, D. L., G.Sabine and D.Anne, 1999. Evaluation of a Functional Model for Simulating Boron Transport in Soil. Lippincott Williams & Wilkins, Inc.10. pp. 697-717.

Dalal, R.C., (1977). Soil organic phosphorus. Adv. Agron. 29: 83-117.

Dalal, R.C., Hallsworth, E.G., (1976). Evaluation of the parameters of soil phosphorus availability factors in predicting yield response and phosphorus uptake. Soil Sc. Plant An. J. 40: 541-545.

Daniel, T. C., A. N. Sharpley and J. L. Lemunyon, 1998. Agricultural phosphorus and eutrophication: A symposium overview. J. Environ. Qual. 27. pp. 251-257.

Deak, S. (1985). Quoted in WHO (1985). Health Hazards from nitrates in drinking water. Report on a WHO meeting. Copenhagen 5 – 9 March, 1984.

Dible, W.T., E. Truog and K.C. Berger, 1954. Boron determination in soils and plants. Anal. Chem. 26. pp. 418-421

Duncan C., Li Hong, R. Frazer, P. Johnston, G. MacNight, L. Smith, Lamza Kathryn, H. McKenzie, Les Batt, D. Kelly, Golden M N. Benjamin, and C.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

004000097809

PANELIETHMIO
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

