

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΘΕ.Κ.Α.

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

**Η εφαρμογή της Φυλλοδιαγνωστικής στη διάγνωση της
θρεπτικής κατάστασης και των λιπαντικών αναγκών
πεπονιών, καρπουζιών και αχουριών**

ΤΩΝ ΣΠΟΥΔΑΣΤΡΙΩΝ

**ΑΓΡΙΟΓΙΑΝΝΗ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ
ΠΑΠΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΥ ΧΡΥΣΟΥΛΑ**

ΕΙΣΗΓΗΤΕΣ

**ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗΣ ΣΤΕΛΙΟΣ
ΤΣΑΓΚΑΡΗ ΣΤΑΥΡΟΥΛΑ**

ΚΑΛΑΜΑΤΑ 1997

APPENDIX
TABLES

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ	
1. ΤΑ ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ	6
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1.2. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΦΥΤΑ	8
1.3. ΜΟΡΦΕΣ ΤΩΝ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΠΟΥ ΑΠΟΡΡΟΦΟΥΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΑ ΦΥΤΑ	9
1.4. ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΦΥΤΑ	10
1.4.1. Απορρόφηση των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων απ' τη ρίζα	12
1.4.2. Κυκλοφορία των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων εντός των φυτών	14
1.4.3. Απορρόφηση των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων από τα φύλλα	16
1.4.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την απορρόφηση των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων απ' τα φυτά	17
1.4.4.1. Εσωτερικοί παράγοντες	17
α) Γενετική σύσταση	17
β) Βηαστικό στάδιο	17
γ) Μυκόρριζες	18
1.4.4.2. Εξωτερικοί παράγοντες	18
α) Οξυγόνο	18
β) Υγρασία του εδάφους	19
γ) Θερμοκρασία	19
δ) Το pH του εδάφους	19
ε) Συγκέντρωση αλάτων	21
στ) Χημικές ουσίες	21
ζ) Αλληλεπίδραση ιόντων	21
1.5. ΜΑΚΡΟΣΤΟΙΧΕΙΑ	24
1.5.1. Άζωτο (N)	24
1.5.2. Φώσφορος (P)	32
1.5.3. Κάλιο (K)	40
1.5.4. Ασβέστιο (Ca)	48
1.5.5. Μαγνήσιο (Mg)	54
1.5.6. Θείο (S)	56
1.6. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ	59
1.6.1. Σίδηρος (Fe)	59
1.6.2. Μαγγάνιο (Mn)	62
1.6.3. Ψευδάργυρος (Zn)	65
1.6.4. Χαλκός (Cu)	68
1.6.5. Μολυβδαίνιο (Mo)	69
1.6.6. Βόριο (B)	70
1.6.7. Χλώριο (Cl)	74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ	
2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	76
2.1. ΚΑΥΣΗ ΤΩΝ ΦΥΤΙΚΩΝ ΙΣΤΩΝ	76
2.1.1. Ξηρή καύση	79
2.1.2. Υγρή καύση	82
2.2. ΠΟΙΟΤΙΚΗ - ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	84
2.3. ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ	85
2.3.1. Χρωματόμετρο	86
2.4. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ	88
2.4.1. Φασματομετρία εκπομπής	88
2.4.1.1. Φασματογράφος	89
2.4.1.2. Φασματοφωτόμετρο	90
2.4.2. Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης	95
2.4.2.1. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης	95
2.5. ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ	103
2.5.1. Φηλογοφωτόμετρο	106
2.6. ΕΙΔΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	108
2.6.1. Προσδιορισμός Αζώτου	108
2.6.1.1. Προσδιορισμός οθικού αζώτου	108
- Μέθοδος KJELDAHL (MACROKJELDAHL)	108
2.6.1.2. Προσδιορισμός νιτρικού αζώτου	112
α) Προσδιορισμός νιτρικού αζώτου με τη μέθοδο του φαινοϋδισουλφονικού οξέος	112
β) Προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου με απόσταξη	116
2.6.1.3. Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου	119
- Μέθοδος MICROKJELDAHL (Απόσταξη με ατμό)	119
2.6.2. Προσδιορισμός Φωσφόρου	121
2.6.3. Προσδιορισμός Καλίου	123
2.6.4. Προσδιορισμός Ασβεστίου	126
α) Προσδιορισμός του ασβεστίου με EDTA	126
β) Προσδιορισμός του ασβεστίου με τη μέθοδο της φηλογοφωτομετρίας	132
2.6.5. Προσδιορισμός Μαγνησίου	132
α) Προσδιορισμός μαγνησίου με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης	132
β) Προσδιορισμός μαγνησίου με EDTA	134
2.6.6. Προσδιορισμός Σιδήρου	139
2.6.7. Προσδιορισμός Μαγγανίου	141
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ	
3. ΦΥΛΛΟΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗ	144
3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	144
3.2. ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑ	145
3.3. ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΦΥΛΛΟΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗΣ	147
3.3.1. Αρχές που βασίζεται η Φυλλοδιαγνωστική	147
3.3.2. Ανάλυση διαφόρων οργάνων	149
3.3.3. Διάφορες άλητες γενικές αρχές	150
3.4. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ	151
3.4.1. Σχέση παραγωγής και εφοδιασμού θρεπτικών στοιχείων	152
3.4.2. Σχέση συγκέντρωσης στοιχείου στους ιστούς και παραγωγής	153
3.4.3. Συγκέντρωση στοιχείων και φυσιολογική ωριμότητα των καλλιεργειών	155
3.4.4. Συγκέντρωση στοιχείων και ποικιλίες	156

3.4.5.	Αλληλεξάρτηση με άλλους παράγοντες	157
α)	Εδαφική υγρασία	157
β)	Θερμοκρασία	158
γ)	Άλλοι παράγοντες	158
3.5.	ΠΡΑΚΤΙΚΕΣ ΣΤΗ ΦΥΛΛΟΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗ	159
3.5.1.	Πειραματικές τεχνικές	160
3.5.2.	Πιστοποίηση συμπτωμάτων έλλειψης	160
3.5.3.	Επισκοπήσεις περιοχών	160
3.5.4.	Αναλύσεις κανονικών και μη κανονικών φυτών	161
3.5.5.	Εκτίμηση ενός γνωστού πεδίου	162
3.6.	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΦΥΛΛΟΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗΣ	162
3.7.	ΣΗΜΕΙΑ ΠΡΟΣΟΧΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΦΥΛΛΟΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗΣ	164
3.8.	ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΞΥΠΗΡΕΤΗΣΗΣ	167
3.9.	ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ	167
3.10.	ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΦΥΛΛΟΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗΣ	168
3.10.1.	Διάγνωση ή επιβεβαίωση ορατών συμπτωμάτων	168
3.10.2.	Εξακρίβωση διαφόρων ανωμαλιών	169
3.10.3.	Εντοπισμός περιοχών με ελλείψεις	169
3.10.4.	Εξακρίβωση αν τελικά τα θρεπτικά στοιχεία πηγαίνουν στα φυτά	171
3.10.5.	Ο ανταγωνισμός μεταξύ διαφόρων στοιχείων	171
3.10.6.	Η φυλλοδιαγνωστική σαν βοηθητικό μέσο για την κατανόηση των διαφόρων φυτικών λειτουργιών	172
3.10.7.	Η φυλλοδιαγνωστική σε συνδυασμό με εδαφολογική ανάλυση	172
3.11.	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΦΥΤΙΚΩΝ ΙΣΤΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ	173
3.11.1.	Δειγματοληψία, πηχυσμός και δείγμα	173
3.11.2.	Δειγματοληψία	174
3.11.3.	Δειγματοληψία για διάγνωση προβλημάτων θρέψης μέσω φυτών και φυτικών ιστών	178
3.11.3.1.	Τι πρέπει να προσεχτεί κατά τη δειγματοληψία	181
3.11.4.	Καθορισμός συμπτωμάτων θρέψης	182
3.11.5.	Δειγματοληψία για την απομάκρυνση στοιχείων	182
3.11.6.	Μεταφορά του δείγματος ή των δειγμάτων στο εργαστήριο	184
3.11.7.	Δειγματοληψία χυμού των φυτών	185
3.12.	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ	186
3.12.1.	Προετοιμασία στο εργαστήριο	186
3.12.1.1.	Πλύσιμο των φυτικών ιστών	186
3.12.1.2.	Ξήρανση των φυτικών δειγμάτων	188
3.12.1.3.	Άλεσμα των φυτικών δειγμάτων	189
3.12.1.4.	Προσδιορισμός υγρασίας	193
3.12.1.4.1.	Αναλυτικός ζυγός	197
α)	Ηλεκτροοπτικός αναλυτικός ζυγός	198
β)	Ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός	199

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

4.	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	201
4.1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	201
4.2.	ΑΓΓΟΥΡΙ	201
4.3.	ΠΕΠΟΝΙ	202
4.4.	ΚΑΡΠΟΥΖΙ	203
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	208

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η πτυχιακή αυτή μελέτη πραγματοποιήθηκε στο γυάλινο θερμοκήπιο του Τ.Ε.Ι. Καλαμάτας και στο εργαστήριο χημείας, στο χρονικό διάστημα από τον Μάιο του 1996 έως τον Οκτώβριο του 1997.

Σκοπό είχε την ανάλυση των φύλλων καρπουζιάς, πεπονιάς και αγγουριάς έτσι ώστε να βρεθεί η περιεκτικότητά τους σε ανόργανα θρεπτικά στοιχεία. Για την ανάλυση των φύλλων περιγράφονται οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό.

Για τη βοήθεια που μας προσέφεραν για την πραγματοποίηση της πτυχιακής μας μελέτης ευχαριστούμε θερμά τον κύριο Βασιλείαδη Στέλιο και την κυρία Τσαγκάρη Σταυρούλα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα φυτά, λόγω της ικανότητάς τους να φωτοσυνθέτουν και να παράγουν όλα τα απαραίτητα για τη ζωή τους οργανικά συστατικά, είναι αυτότροφοι οργανισμοί. Χρειάζονται δηλαδή για την ανάπτυξη και διατήρησή τους μόνο ανόργανα συστατικά και φωτεινή ενέργεια, τα οποία παίρνουν απ' το ανόργανο περιβάλλον στο οποίο ζουν και το ηλιακό φως αντίστοιχα.

Τα φυτά, προσλαμβάνουν τα απαραίτητα για τη θρέψη τους ανόργανα θρεπτικά στοιχεία κυρίως από το έδαφος, όταν πρόκειται για καλλιέργεια στο έδαφος ή από το υπόστρωμα όταν πρόκειται για καλλιέργεια εκτός εδάφους. Γι' αυτό στις κύριες ασχολίες του καλλιεργητή πρέπει να περιλαμβάνονται η διερεύνηση των θρεπτικών αναγκών του φυτού με τις κατάλληλες κατά περίπτωση αναλύσεις και η φροντίδα να παρέχει στο φυτό τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά στις αναγκαίες ποσότητες, προκειμένου να επιτευχθεί το μέγιστο της παραγωγής.

Η χημική ανάλυση του εδάφους, είναι μια διαδικασία, με την οποία μπορεί να γίνουν οι παραπάνω προσδιορισμοί και να καθοριστούν οι ποσότητες των θρεπτικών στοιχείων στο περιβάλλον της ρίζας. Στην περίπτωση όμως των οπωρώνων, είναι δύσκολο να ληφθεί αντιπροσωπευτικό εδαφικό δείγμα από την περιοχή της ριζόσφαιρας των δεντρών, ώστε να γίνουν οι κατάλληλες εδαφολογικές αναλύσεις για την εκτίμηση της θρεπτικής τους κατάστασης.

Λόγω του ότι η χημική ανάλυση του εδάφους είναι μια χρονοβόρα διαδικασία και δεν μπορεί από μόνη της να καθορίσει επακριβώς τις απαραίτητες ποσότητες στοιχείων, που πρέπει να προστεθούν προκειμένου να καλυφθούν οι απαιτήσεις του φυτού σε θρεπτικά

συστατικά, τη λύση στο πρόβλημα αυτό έρχεται να δώσει η φυλλοδιαγνωστική.

Η μέθοδος της φυλλοδιαγνωστικής, μας δίνει τη δυνατότητα να σχηματίσουμε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της κατάστασης της καλλιέργειας. Επίσης με τη φυλλοδιαγνωστική εξασφαλίζεται η σωστότερη και γρηγορότερη διάγνωση και αντιμετώπιση των προβλημάτων που υπάρχουν. Ακόμα μπορούμε να διαπιστώσουμε αν τα θρεπτικά στοιχεία που προστίθενται στο έδαφος προσλαμβάνονται απ' τα φυτά.

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος της φυλλοδιαγνωστικής είναι ο προσδιορισμός των θρεπτικών στοιχείων σαν ποσοστό % επί της ξηράς ουσίας των φυτικών ιστών. Το αδύνατο σημείο της μεθόδου αυτής όμως είναι ότι μετρά το σύνολο των ανόργανων και οργανικών μορφών των στοιχείων, άσχετα εάν οι μορφές αυτές συμμετέχουν ή όχι ενεργά στο μεταβολισμό του φυτού.

Μια χημική ανάλυση των φυτικών ιστών συμπληρωμένη επομένως μαζί με μια ανάλυση εδάφους, σε συνδυασμό με τη γνώση των αναγκών των καλλιεργειών σε θρεπτικά στοιχεία, αποτελούν τα απαραίτητα μέσα για ένα σωστό και ορθολογικό πρόγραμμα λίπανσης.

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Μετά τον 16ο αιώνα και ιδιαίτερα κατά τους δύο τελευταίους αιώνες, ανακαλύφθηκαν οι δύο βασικές απόψεις για τη διατροφή των πράσινων αυτότροφων φυτικών οργανισμών, οι οποίες είναι οι εξής:

- α) η ικανότητα αυτών, να δεσμεύουν τη φωτεινή ενέργεια και να τη μετατρέπουν σε χημική, μέσω της φωτοσύνθεσης, πραγματοποιώντας έτσι τη σύνθεση οργανικών ενώσεων (κυρίως υδατανθράκων), από το CO_2 που απορροφούν από την ατμόσφαιρα (τα χερσαία φυτά) ή από το νερό (τα υδρόβια φυτά).
- β) η ικανότητα, να προσλαμβάνουν από το έδαφος ή το νερό ανόργανα συστατικά υπό μορφή ανιόντων ή κατιόντων και μέσω των πρωτογενών οργανικών υλών και των υπολοίπων ανόργανων συστατικών που προκύπτουν απ' τη φωτοσύνθεση, να συνθέτουν όλα τα οργανικά συστατικά του σώματός τους.

Κατά το 17ο αιώνα όμως, ο Βέλγος ιατροφιλόσοφος Van Helmont, μέσω ενός πειράματος, απέδειξε, ότι τα φυτά δεν προσλαμβάνουν τα οργανικά υλικά που συνθέτει το σώμα τους από το έδαφος, αλλά από το νερό και την ατμόσφαιρα. Στο πείραμα αυτό φύτευσε ένα κλαδί ιτιάς, το οποίο είχε ζυγίσει αρχικά, σ' ένα δοχείο με πλήρες έδαφος. Μετά από κάποιο χρόνο, το κλαδί απέκτησε πολύ μεγαλύτερο βάρος απ' το αρχικό, αλλά στο βάρος του εδάφους στο δοχείο δεν διαπιστώθηκε καμία μεταβολή.

Το 18ο αιώνα και συγκεκριμένα το 1804, ο Ελβετός χημικός και ερευνητής της Βιολογίας των φυτών De Saussure, ανακοίνωσε ότι ανέλυσε την τέφρα των φυτών και παρατήρησε ακόμα ότι η σύστασή της, μεταβάλλεται ανάλογα με το έδαφος, την ηλικία του φυτού και του ιστού

απ' τον οποίο προέρχεται η τέφρα. Ο De Saussure ήταν ο πρώτος που ασχολήθηκε με την ανάλυση φυτικών ιστών.

Ο Γερμανός χημικός Liebig, ο οποίος θεωρείται και ο πατέρας της γεωργικής χημείας, ανακοίνωσε ότι τα φυτά έχουν ανάγκη για να αναπτυχθούν μόνο από ανόργανα άλατα. Επίσης το 1852 ανακοίνωσε ότι για να διατηρηθεί η γονιμότητα του εδάφους, τα θρεπτικά στοιχεία που απομακρύνονται με τις καλλιέργειες, πρέπει να επιστρέφουν στο έδαφος (Νόμος αντικατάστασης). Σύμφωνα με τον Liebig δηλαδή, η ανάλυση του φυτού μπορεί να αποτελέσει τη βάση της λίπανσης.

Στα μέσα του 19ου αιώνα, άρχισαν να γίνονται εργαστηριακά πειράματα με καλλιέργειες σε θρεπτικά διαλύματα, τα οποία περιείχαν μόνο ανόργανες ενώσεις. Το 1865, ο Κνορ ανέπτυξε ανώτερα φυτά σ' ένα θρεπτικό διάλυμα, χωρίς καθόλου οργανικές ενώσεις, με μια ειδική σύνθεση (πιν. 1). Το θρεπτικό διάλυμα περιείχε N, P, K, Ca, Mg, Fe, S, Cl, O και H και τα φυτά αναπτύχθηκαν κανονικά. Το 1915 ο Maze πρόσθεσε κι άλλα στοιχεία, σε μικρότερη όμως ποσότητα, τα οποία ήταν τα Mn, Cu, Zn, Mo και B.

Χημική Ένωση	Ποσότητα g/L
Ca(NO ₃) ₂	1,0
MgSO ₄	0,25
KH ₂ PO ₄	0,25
KCl	0,12
Fe ₂ Cl ₃	ίχνη

Πίνακας 1: Στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν από τον Κνορ για ανάπτυξη φυτών (Τσικαλός - 1995).

Η αύξηση του αριθμού των στοιχείων που ονομάζονται ως απαραίτητα για τη θρέψη των φυτών, οδήγησε τους χημικούς και γεωπόνους να ασχοληθούν πιο εντατικά με την ανάλυση των φυτών. Για την ανάλυση αυτή περιορίστηκαν αρχικά σε συγκεκριμένα όργανα των

φυτών και ιδιαίτερα στα φύλλα. Η ανάλυση αυτή, ονομάστηκε Φυλλοδιαγνωστική και μελετήθηκε από το 1922 και μετά από τους ερευνητές Lagatu και Maume (1929), στη γεωπονική σχολή του Montpellier της Γαλλίας. Σύμφωνα με τους ερευνητές αυτούς: "Σαν φυλλοδιαγνωστική εννοούμε την εκτίμηση της χημικής κατάστασης σε μια καθορισμένη χρονική στιγμή, κατάλληλα επιλεγμένων φύλλων".

Οι βάσεις όμως της Φυλλοδιαγνωστικής, καθιερώθηκαν το 1937 από τον Thomas, ο οποίος δημοσίευσε τις αρχές πάνω στις οποίες θα πρέπει να στηρίζεται η Φυλλοδιαγνωστική. Έτσι, καθιερώθηκε τελικά η τεχνική της φυλλοδιαγνωστικής που μαζί με τη χημική ανάλυση του εδάφους καθώς και άλλες πληροφορίες μας δίνουν τα απαραίτητα στοιχεία για τη σωστή λίπανση των δενδρωδών κυρίως καλλιεργειών αλλά και των ποωδών.

Το 1958 όμως, ο Magnitski εκτός απ' τις αναλύσεις φύλλων ή άλλων φυτικών ιστών, συνέβαλε στην ανάλυση εκχυλισμάτων διαφόρων φρέσκων φυτικών ιστών π.χ. μίσχων, νεύρων κ.ά. καθώς και του χυμού των φυτών, μετά από παραλαβή του με κάποιο τρόπο. Η τεχνική αυτή, βελτιώθηκε το 1967 απ' τον Rouchenko, η οποία και εφαρμόστηκε σε πολλούς τύπους καλλιεργειών π.χ. πατάτες, τομάτα, φασολιά, αγγουριά, σίκαλη, ζέρμπερα κ.λπ. (Τσικαλάς, 1995, Νιαβής, 1981).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

Ι. ΤΑ ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα απαραίτητα για τη ζωή των φυτών χημικά στοιχεία είναι τα εξής: άνθρακας (C), υδρογόνο (H), οξυγόνο (O), άζωτο (N), φώσφορος (P), κάλιο (K), θείο (S), ασβέστιο (Ca), μαγνήσιο (Mg), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn), χαλκός (Cu), χλώριο (Cl), βόριο (B), μολυβδαινίο (Mo) και ψευδάργυρος (Zn).

Τα θρεπτικά αυτά στοιχεία, διαιρούνται σε δύο ομάδες, με βάση την ποσοτική αναλογία που βρίσκονται, στη σύνθεση του φυτικού σώματος. Έτσι έχουμε τα **μακροστοιχεία** όπου ανήκουν τα: C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg και περιέχονται σε μεγάλες σχετικά ποσότητες μέσα στους ιστούς και τα **ιχνοστοιχεία**: Fe, Mn, Cu, B, Mo, Zn, Cl που περιέχονται σε πολύ μικρές ποσότητες μέσα στους ιστούς.

Εκτός απ' αυτά τα στοιχεία υπάρχουν και κάποια άλλα τα οποία δεν θεωρούνται απαραίτητα για τη θρέψη όλων των φυτών, αλλά κάποιων συγκεκριμένων και είναι τα εξής:

- 1) Το Νάτριο (Na) που θεωρείται απαραίτητο για τα αλόφυτα.
- 2) Το Κοβάλτιο (Co) το οποίο θεωρείται απαραίτητο για τα ψυχανθή κατά τη συμβιωτική δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου.
- 3) Το πυρίτιο (Si) που θεωρείται απαραίτητο για τα αγρωστώδη, τα πτεριδώδη και σε μικρά ποσά για κάποια άλλα φυτά π.χ. τομάτα.
- 4) Το Σελήνιο (Se) το οποίο είναι απαραίτητο για τα φυτά του γένους *Astragalus*, απ' τα ψυχανθή αλλά σε γενικές γραμμές είναι τοξικό για τα περισσότερα φυτά.

5) Το Βανάδιο (V) το οποίο είναι απαραίτητο για το φύκος *Scenedesmus*.

Όπως έχει αναφερθεί το 1939 από τους Arnon και Stout, για να χαρακτηρίσουμε ένα θρεπτικό στοιχείο απαραίτητο, θα πρέπει να υπακούει στα εξής κριτήρια:

- 1) Όταν παρατηρείται έλλειψη του στοιχείου για το οποίο γίνεται λόγος, τότε το φυτό αδυνατεί να ολοκληρώσει το βιολογικό του κύκλο και τελικά πεθαίνει.
- 2) Μια τέτοια έλλειψη, θα πρέπει να μπορεί να διορθωθεί μόνο με τη χρησιμοποίηση του στοιχείου αυτού.
- 3) Το στοιχείο, θα πρέπει να ασκεί τη δράση του άμεσα στην ανάπτυξη ή στο μεταβολισμό του φυτού και όχι έμμεσα, (όπως π.χ. συμβαίνει στην περίπτωση που κάποιο άλλο στοιχείο, που βρίσκεται σε τοξικά επίπεδα, ανταγωνίζεται το το στοιχείο που εξετάζουμε).

Τα στοιχεία C, H, O και N κατά την καύση τους, σχηματίζουν πτητικές ενώσεις, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία κατά την καύση των φυτικών οργάνων και ιστών, παραμένουν στο κατάλοιπο της καύσης που είναι γνωστό ως **τέφρα**.

Η τέφρα, αποτελείται από ανθρακικά, φωσφορικά και θειϊκά άλατα του K, Na, Ca, Mg, Mn και Fe αλλά και από οξείδια ορισμένων απ' αυτά π.χ. K και Fe. Η τέφρα τώρα προέρχεται από την καύση της ξηράς ουσίας. Η καύση αυτή γίνεται σε κλίβανο, υψηλής θερμοκρασίας (500 - 550°C) όπου λόγω της καύσης του C το οργανικό μέρος καταστρέφεται και απομένουν μόνο οι ανόργανες ενώσεις οι οποίες όπως αναφέραμε, αποτελούν την τέφρα.

Η ξηρά ουσία, είναι ό,τι απομένει κατά την απομάκρυνση του νερού από το νωπό φυτικό σώμα που γίνεται όταν αυτό θερμανθεί σε θερμοκρασία 105°C για 24-28 ώρες. (Τσιτσίας, 1991).

Η ξηρά ουσία, αποτελείται από οργανικές ενώσεις (πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λίπη, βιταμίνες, φυτοαυξητικές ουσίες κ.ά.) και από ανόργανες ενώσεις (ανθρακικά, φωσφορικά και θειικά άλατα).

1.2. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΦΥΤΑ

Η περιεκτικότητα των θρεπτικών στοιχείων στα φυτά, παρουσιάζει μια παραλλακτικότητα μεταξύ των διαφόρων φυτικών ειδών και μεταξύ των ποικιλιών. Ακόμα διαφέρει στα διάφορα φυτικά όργανα, ανάλογα με την ηλικία των οργάνων, τη φυσιολογική κατάσταση και των συνθηκών που αναπτύσσεται το φυτό (κλιματολογικές, εδαφολογικές, καλλιεργητικές συνθήκες). Στον πίνακα 2, δίνεται η περιεκτικότητα των θρεπτικών στοιχείων στα φυτά επί ξηράς βάσης.

Όταν όμως η περιεκτικότητα των στοιχείων στα φυτά είναι ελλιπής, δηλαδή κάτω από τα επιτρεπτά όρια, τότε δημιουργούνται προβλήματα τροφοπενίας. Η τροφοπενία είναι απλή, όταν οφείλεται σε ανεπάρκεια ενός θρεπτικού στοιχείου και σύνθετη όταν οφείλεται σε δύο ή περισσότερα στοιχεία. Τα συμπτώματα τροφοπενίας είναι χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο που είναι ελλιπές αλλά είναι και διαφορετικά για κάθε είδος και για κάθε ποικιλία. Τα συμπτώματα επίσης μπορεί να είναι ορατά ή να μην είναι ορατά. Στην περίπτωση που δεν είναι ορατά, η έλλειψη δεν είναι πολύ μεγάλη ή βρίσκεται ακόμα στην αρχή και η τροφοπενία αυτή, ονομάζεται **κρυφή**.

Στην αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή ένα στοιχείο βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σ' ένα φυτό, απ' την κανονική δημιουργούνται προβλήματα τοξικότητας, που επηρεάζουν αρνητικά την ομαλή ανάπτυξη του φυτού. (Τσικαλάς - 1995).

1.3. ΜΟΡΦΕΣ ΤΩΝ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΠΟΥ ΑΠΟΡΡΟΦΟΥΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΑ ΦΥΤΑ

Οι μορφές με τις οποίες απορροφούνται τα θρεπτικά στοιχεία απ' τα φυτά δίνονται στον πίνακα 2.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ		Μορφή που κυρίως προσλαμβάνεται	Περιεκτικότητα στα φυτά επί ξηράς βάσης
Ανθρακας	C	CO ₂	
Οξυγόνο	O	O ₂ , OH ⁻ , CO ₃ ⁻ , SO ₄ ⁻ , CO ₂	
Υδρογόνο	H	H, H ₂ O	
Αζωτο	N	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	0,25 - 7,5%
Φώσφορος	P	HPO ₄ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	0,02 - 1,4%
Κάλιο	K	K ⁺	0,1 - 12%
Ασβέστιο	Ca	Ca ⁺⁺	0,04 - 7%
Μαγνήσιο	Mg	Mg ⁺⁺	0,05 - 2%
Θείο	S	SO ₄ ⁻	0,06 - 1,5%
Σίδηρος	Fe	Fe ⁺⁺	25 - 1200 ppm
Χαλκός	Cu	Cu ⁺⁺	0,2 - 200 ppm
Μαγγάνιο	Mn	Mn ⁺⁺	7 - 3000 ppm
Ψευδάργυρος	Zn	Zn ⁺⁺	4 - 420 ppm
Βόριο	B	BO ₃ ⁻	5 - 1000 ppm
Χλώριο	Cl	Cl ⁻	0,01 - 6,0%
Μολυβδαίνιο	Mo	MoO ₄ ⁻	0,02 - 150 ppm

Πίνακας 2: Απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία για τη θρέψη των φυτών.
(Τσικαλάς - 1995).

1.4. ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠ' ΤΑ ΦΥΤΑ

Απ' τα θρεπτικά στοιχεία, ο άνθρακας, το οξυγόνο και το υδρογόνο προσλαμβάνονται απ' τον ατμοσφαιρικό αέρα και το νερό, ενώ όλα τα υπόλοιπα θρεπτικά στοιχεία απορροφούνται από το εδαφικό κυρίως διάλυμα με τις ρίζες με τη μορφή ιόντων. Η απορρόφηση αυτή των ιόντων είναι κατά βάση μια κυτταρική λειτουργία και για να περάσουν τα ιόντα, απ' το εξωτερικό εδαφικό διάλυμα, στο εσωτερικό των φυτικών κυττάρων, περνάνε από δύο φάσεις, που είναι η **παθητική απορρόφηση** και η **ενεργητική απορρόφηση**.

Κατά την **παθητική απορρόφηση**, τα ιόντα διαχέονται απ' το εξωτερικό διάλυμα στον ελεύθερο χώρο των κυττάρων, ο οποίος περιλαμβάνει τα κυτταρικά τοιχώματα και τους μεσοκυττάριους χώρους. Στον **ελεύθερο χώρο**, τα ιόντα εισέρχονται γρήγορα και χωρίς επιλογή, αλλά μπορούν και να απομακρυνθούν πολύ εύκολα με έκπλυση ή ανταλλαγή. Έτσι στο χώρο αυτό, δημιουργείται μια μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων απ' το εξωτερικό διάλυμα, αλλά το φαινόμενο αυτό είναι ανεξάρτητο από τον μεταβολισμό των κυττάρων.

Γενικά στην παθητική απορρόφηση, έχουμε διάχυση μιας ουσίας μέσω της κυτταρικής μεμβράνης, από το πυκνότερο προς το αραιότερο διάλυμα με απελευθέρωση ποσότητας ενέργειας.

Στη συνέχεια τα ιόντα απ' τον ελεύθερο χώρο των κυττάρων περνάνε στο εσωτερικό αυτών που ονομάζεται **μη ελεύθερος χώρος** και αυτός περιλαμβάνει τα χυμοτόπια, τα μιτοχόνδρια και οργανίδια του πρωτοπλάσματος. Η φάση αυτής της απορρόφησης, καλείται **ενεργητική** και συνδέεται με το μεταβολισμό των κυττάρων. Τα φυτικά κύτταρα στη φάση αυτή επιλέγουν τα ιόντα που θα εισέλθουν μέσω των

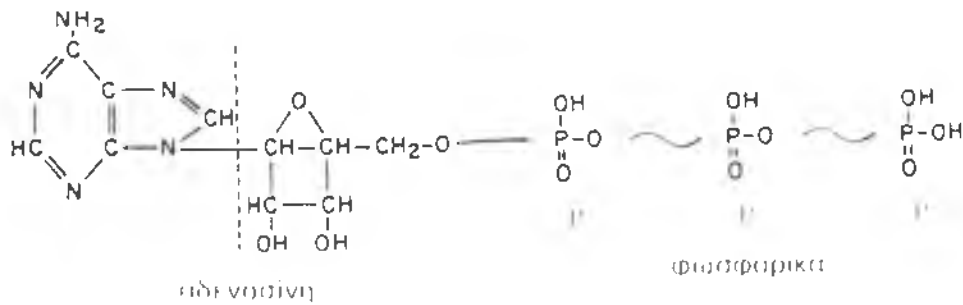
κυτοπλασματικών μεμβρανών στο εσωτερικό τους, ώστε να καταλήξουν στα χυμοτόπια. Κατά την ενεργό απορρόφηση, έχουμε μεταφορά των ιόντων από το αραιότερο προς το πυκνότερο διάλυμα, φαινόμενο που απαιτεί την κατανάλωση ενέργειας από το φυτό.

Λόγω του ότι όμως, ο μηχανισμός με τον οποίο γίνεται η ενεργός απορρόφηση, είναι αρκετά πολύπλοκος, δεν είναι απόλυτα γνωστός. Μπορεί όμως να εξηγηθεί με την ύπαρξη κάποιων ειδικών ουσιών που λέγονται **φορείς**. Χαρακτηριστικό των ουσιών αυτών, είναι η ικανότητα να επιλέγουν και να συγκρατούν προσωρινά στο μόριό τους τα διάφορα ιόντα και να εισέρχονται στο εσωτερικό των κυττάρων, μέσω των κυτοπλασματικών μεμβρανών, όπου ελευθερώνουν τα ιόντα. Στη συνέχεια, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μεταφορά νέων ιόντων.

Η σύνδεση των ιόντων με τους φορείς, γίνεται με έκλυση ενέργειας, ενώ ο αποχωρισμός τους απ' την άλλη πλευρά της μεμβράνης γίνεται με κατανάλωση ενέργειας. Την ενέργεια αυτή την προμηθεύονται από την υδρόλυση του αδενοσινοτριφωσφορικού οξέος (ATP). Συγκεκριμένα, στο μόριο του ATP, (σχ. 1) οι δεσμοί που συμβολίζονται με ~ είναι πλούσιοι σε ενέργεια και κατά τη διάσπασή τους με υδρόλυση, ελευθερώνουν πολλές θερμίδες ενέργειας. Έτσι η αντίδραση έχει ως εξής:



όπου ADP = διφωσφορική αδενοσίνη.



Σχ. 1. Το μόριο της ATP (Νιαβής, 1981)

1.4.1. Απορρόφηση των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων απ' τη ρίζα

Οι ρίζες, είναι το κύριο όργανο των φυτών, με το οποίο προσλαμβάνουν τα ανόργανα θρεπτικά στοιχεία απ' το έδαφος. Η κίνηση του νερού, μέσα απ' τα εδαφικά στρώματα συμβάλλει στη μεταφορά ανόργανων θρεπτικών στοιχείων προς την περιοχή των ριζών μέσα στο έδαφος και εξασφαλίζει την επαφή αυτών με νέα εδαφικά συστατικά.

Η πρόσληψη των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων γίνεται με ανταλλαγή ιόντων. Συγκεκριμένα, οι ρίζες προσλαμβάνουν τα κατιόντα απ' το εδαφικό διάλυμα ενώ απεκκρίνουν ιόντα υδρογόνου, έτσι ώστε να γίνεται μια συνεχής διακίνηση κατιόντων απ' το εδαφικό διάλυμα προς τις ρίζες και ιόντων υδρογόνου και CO₂ ή HCO₃ από τη ρίζα προς το

εδαφικό διάλυμα. Έτσι παρατηρούμε ότι γίνεται συνεχώς αντικατάσταση των κατιόντων απ' τα ιόντα υδρογόνου και ανιόντων (HPO_4^- , NO_3^- , SO_4^- κ.λπ.) από HCO_3^- ή ανιόντα οργανικών οξέων. Η συγκέντρωση των κατιόντων, λόγω της πρόσληψής τους στην περιοχή των ριζών, μειώνεται, ενώ η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου αυξάνεται. Βλέπουμε ότι η ισορροπία που υπάρχει μεταξύ των συγκεντρώσεων των κατιόντων που είναι δεσμευμένα απ' τα κολλοειδή του εδάφους και των ιόντων του διαλύματος, διαταράσσεται και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον αποχωρισμό κατιόντων από τα κολλοειδή και την αντικατάστασή τους από ιόντα υδρογόνου (σχ. 2).

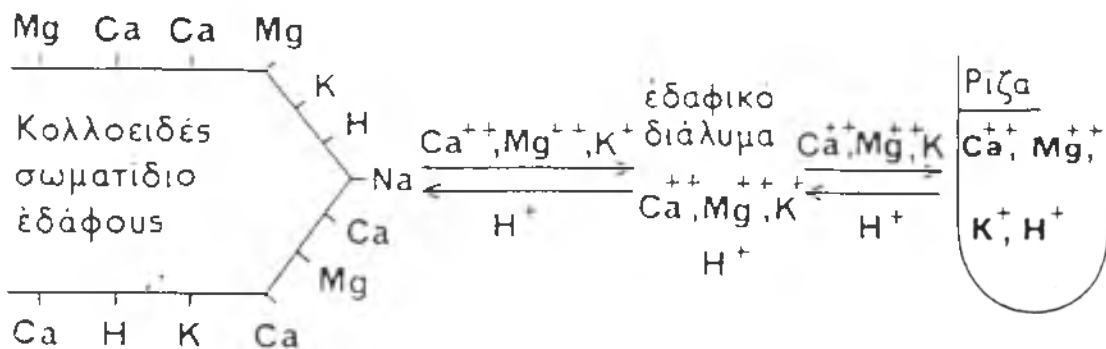
Τα ιόντα που προσλαμβάνονται απ' τις ρίζες εισέρχονται στον ελεύθερο χώρο των ριζών, που είναι ο χώρος απ' το φλοιώδες παρεγγύμα έως την ενδοδερμίδα, με ενεργό μεταφορά.

Τα ιόντα που βρίσκονται στον ελεύθερο χώρο απορροφούνται από τα κύτταρα του φλοιώδους παρεγγύματος και από εκεί μπορούν ν' ακολουθήσουν δύο κατευθύνσεις:

- α) να περάσουν το πλασμαίλημα των κυττάρων αυτών, ώστε να φτάσουν στο κυτόπλασμα και από 'κει να κινηθούν προς τον τονοπλάστη. Απ' αυτόν εισέρχονται στο χυμοτόπιο των κυττάρων αυτών, όπου μπορούν τα ιόντα να αποταμιευτούν προσωρινά.
- β) να κινηθούν μέσω των πλασμοδεσμών από κύτταρο σε κύτταρο, έως ότου να φτάσουν στην ενδοδερμίδα (συμπλαστική κίνηση).

Λόγω του ότι ο ελεύθερος χώρος, απ' την περιοχή του φλοιώδους παρεγγύματος έως την ενδοδερμίδα μπορεί να θεωρηθεί ως συνέχεια του εξωτερικού διαλύματος και όπου τα ιόντα βρίσκονται σε άμεση επικοινωνία μ' αυτό, ο χώρος αυτός δεν αποτελεί πρόβλημα στη διακίνηση των ιόντων. Πρόβλημα δημιουργεί η ενδοδερμίδα γιατί αποτελεί εμπόδιο στην απρόσκοπτη διάχυση των ιόντων που γίνεται από

τον ελεύθερο χώρο προς τη στήλη. Επομένως στη στήλη αλλά και στα αγγεία του ξύλου μπορούν να κινηθούν μόνο τα ιόντα, που έχουν απορροφηθεί ενεργά στο κυτόπλασμα και έχουν φτάσει έως την ενδοδερμίδα μέσω των πλασμοδεσμών.



Σχ. 2. Σχηματική παράσταση της διάστασης κατιόντων απ' τα κωλλοειδή σωματίδια του εδάφους στο εδαφικό διάλυμα και της αντικατάστασής τους από ιόντα H⁺. (Τσιτσιάς, 1991).

1.4.2. Κυκλοφορία των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων εντός των φυτών

Μέσα στους ιστούς των φυτών, δημιουργούνται δύο ρεύματα νερού στα οποία περιέχονται τα διάφορα θρεπτικά στοιχεία ή ενώσεις.

Το ένα ρεύμα, λέγεται **ανιών χυμός ή ρεύμα διαπνοής** και μ' αυτό μεταφέρεται το νερό και τα διαλυμένα σ' αυτό θρεπτικά στοιχεία, που έχουν προσληφθεί από το εδαφικό διάλυμα, με τη βοήθεια της ρίζας.

Το ρεύμα του ανιόντα χυμού, κινείται από τις ρίζες του φυτού προς τα φύλλα κυρίως, αλλά και προς τους βλαστούς, τα αναπαραγωγικά ή αποθηκευτικά όργανα κ.λπ. Η κίνηση αυτή γίνεται μέσω των αγγείων

του ξύλου. Η ταχύτητα της κίνησης του ρεύματος αυτού, εξαρτάται από το πόσο έντονη είναι η διαπνοή, δηλαδή η απώλεια νερού, που παρατηρείται στα υπέργεια μέρη του φυτού και κυρίως στα φύλλα. Έτσι, όταν η απώλεια νερού είναι αρκετά σημαντική, παρατηρούμε ότι η ταχύτητα με την οποία κινείται το ρεύμα του ανιόντα χυμού μέσα στα αγγεία του ξύλου, είναι πολύ μεγάλη. Η ταχύτητα αυτή μάλιστα μπορεί να φτάσει μέχρι και σαράντα μέτρα την ώρα.

Στις περιπτώσεις έντονης διαπνοής μαζί με το νερό κινούνται πολύ γρήγορα και τα διαλυμένα σ' αυτό θρεπτικά στοιχεία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη γρήγορη και καλή τροφοδότηση των νέων φυτικών οργάνων, με τα απαραίτητα για την ανάπτυξή τους θρεπτικά στοιχεία.

Όταν όμως στο έδαφος υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις χλωριούχων αλάτων και παρατηρείται γρήγορη κίνηση του ρεύματος του ανιόντα χυμού λόγω έντονης διαπνοής, παρατηρείται ανεπιθύμητη συγκέντρωση αλάτων νατρίου στα φύλλα. Αυτό δημιουργεί κάποια προβλήματα στα φύλλα, όπως νεκρώσεις σε περιοχές του ελάσματος κ.ά.

Κατά την εξάτμιση του νερού από τα στόματα των φύλλων, μειώνεται η σπαργή τους, μ' αποτέλεσμα ν' απορροφούν νερό απ' τα αγγεία του ξύλου. Η απορρόφηση του νερού απ' τα φύλλα, είναι αποτέλεσμα της τάσεως που δημιουργείται στα αγγεία του ξύλου, λόγω της ελάττωσης της σπαργής στα φύλλα. Η τάση μεταδίδεται μέσω των αγγείων του ξύλου, μέχρι τη ρίζα. Καθώς συνεχίζεται η εξάτμιση του νερού απ' την επιφάνεια του φύλλου, αυτό απορροφά νερό συνεχώς από το βλαστό και τη ρίζα που είναι συνέπεια της τάσεως αυτής.

Το άλλο ρεύμα, με το οποίο κινούνται κυρίως οι θρεπτικές ουσίες (π.χ. σάκχαρα), που συντίθενται στα φύλλα, λέγεται **κατιόντας χυμός**. Οι θρεπτικές ουσίες μεταφέρονται από τα φύλλα προς το βλαστό και τις

ρίζες. Επίσης, οι θρεπτικές ουσίες μεταφέρονται και προς άλλα μέρη του βλαστού όπως είναι τα κορυφαία μεριστώματα, οι καρποί και τα νέα όργανα. Η κίνηση με το ρεύμα του κατιόντα χυμού γίνεται μέσω των αγγείων του φλοιού και συγκεκριμένα μέσω του ηθμοσωλήνα και μοιάζει με την κίνηση του νερού εντός των αγγείων του ξύλου. Όταν η πίεση σπαργής στα φύλλα είναι αρκετά μεγάλη, το υδατικό διάλυμα των σακχάρων, εξωθείται από τα κύτταρα των φύλλων προς τα κύτταρα του φλοιώματος, τα οποία αποτελούν συνεχόμενο σύστημα σε ολόκληρο το φυτό. Η κίνηση των φωτοσυνθετικών προϊόντων μέσω του φλοιώματος, επόμενο είναι να κατευθύνεται προς τα όργανα που χρησιμοποιούν σάκχαρα και που έχουν μικρότερες πιέσεις σπαργής. Αυτά βρίσκονται κυρίως στις ρίζες, στο φλοιό, στους νεαρούς καρπούς και στους νέους βλαστούς.

Η κίνηση αυτή των θρεπτικών ουσιών, διακόπτεται αν αφαιρέσουμε τμήμα του φλοιώματος απ' το βλαστό αλλά αυτό δεν εμποδίζει την ανοδική κίνηση του νερού (π.χ. χαράκι στο αμπέλι). Αντίθετα, η αφαίρεση τμήματος από το ξύλωμα, διακόπτει την ανοδική κίνηση του νερού, αλλά δεν εμποδίζει την καθοδική κίνηση των θρεπτικών ουσιών. (*Νιαβής, 1981*).

1.4.3. Απορρόφηση ανόργανων θρεπτικών στοιχείων από τα φύλλα

Εκτός απ' τις ρίζες, τα φύλλα είναι σε θέση ν' απορροφούν ορισμένα θρεπτικά στοιχεία. Αυτό συμβαίνει όταν γίνει ψεκάσμος των φύλλων με κατάλληλο υδατικό διάλυμα, το οποίο περιέχει ένα ή περισσότερα θρεπτικά στοιχεία σε ανόργανη μορφή και σε κατάλληλες συγκεντρώσεις. Λόγω της κηρώδους επικάλυψης που υπάρχει πάνω στην επιδερμίδα των φύλλων, στα υδατικά διαλύματα προστίθεται μια

διαβρεκτική ουσία, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται καλύτερη διαβροχή και μεγαλύτερη απορρόφηση των θρεπτικών στοιχείων.

Τα θρεπτικά στοιχεία του υδατικού διαλύματος, διέρχονται με διάχυση την εφυμενίδα και το κυτταρικό τοίχωμα των επιδερμικών κυττάρων, φτάνοντας έτσι στο κυτόπλασμα. Στη συνέχεια, η κίνησή τους προς τα παρεγχυματικά κύτταρα που σχηματίζουν το μεσόφυλλο, γίνεται με ενεργό μεταφορά. Αφού απορροφηθούν από τα κύτταρα αυτά, ακολουθούν την ίδια πορεία μ' εκείνη που ακολουθείται κατά την απορρόφησή τους από τη ρίζα.

1.4.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την απορρόφηση των θρεπτικών στοιχείων απ' τα φυτά

Η απορρόφηση των θρεπτικών στοιχείων απ' τα φυτά, επηρεάζεται από κάποιους εσωτερικούς και εξωτερικούς παράγοντες που είναι οι εξής:

1.4.4.1. Εσωτερικοί παράγοντες:

α) Γενετική σύσταση

Τα διάφορα είδη φυτών, αλλά και οι ποικιλίες του ίδιου είδους παρουσιάζουν κάποιες διαφορές ως προς τις ανάγκες σε θρεπτικά στοιχεία. Οι διαφορές αυτές, αποτελούν κληρονομικά χαρακτηριστικά, τα οποία έχουν ως αντίκτυπο τη διαφοροποίηση των ριζών, ως προς την ικανότητα αυτών να προσλαμβάνουν τα θρεπτικά στοιχεία απ' το έδαφος.

β) Βλαστικό στάδιο

Ο ρυθμός βλαστήσεως, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις ανάγκες του φυτού σε ανόργανα θρεπτικά στοιχεία, επομένως η ένταση απορρόφησης ιόντων εξαρτάται απ' αυτόν. Έτσι οι καλλιέργειες απορροφούν το

μεγαλύτερο μέρος θρεπτικών στοιχείων σε τμήματα όπου πραγματοποιείται κυτταρική διαίρεση (δηλαδή στους μεριστωματικούς ιστούς της ρίζας και του βλαστού κ.ά.) και διαφοροποίηση των ιστών.

γ) **Μυκόρριζες**

Οι μυκόρριζες, είναι μύκητες που ζουν σε συμβίωση με τις ρίζες των ανωτέρων φυτών. Παίρνουν απ' τα φυτά τ' απαραίτητα για τη ζωή τους θρεπτικά συστατικά (κυρίως υδατάνθρακες) και ανταποδίδουν θρεπτικά στοιχεία σε αφομοιώσιμες μορφές. Επίσης, αυξάνουν την ικανότητα απορρόφησης νερού από τις ρίζες. Διακρίνουμε δύο τύπους μυκορριζών που είναι οι:

i) **εκτροφικές**

Ο μύκητας, σχηματίζει συμπαγή χιτώνα γύρω από την ρίζα και οι υφές που έχει, εισέρχονται μεταξύ των κυττάρων στο παρέγχυμα, αλλά δεν διεισδύουν στο εσωτερικό τους. Οι ξενιστές, είναι τα δασικά δέντρα και οι θάμνοι.

ii) **ενδοτροφικές**

Ο μύκητας, αναπτύσσεται σχηματίζοντας γέφυρα μεταξύ του εδαφικού περιβάλλοντος και των ριζών. Οι υφές του αναπτύσσονται τόσο μεταξύ όσο και μέσα στα παρεγχυματικά κύτταρα των ριζών. Οι ξενιστές, είναι φυτά μεγάλης καλλιέργειας, δέντρα και κηπευτικά.

1.4.4.2. Εξωτερικοί παράγοντες

α) **Οξυγόνο**

Το οξυγόνο είναι απαραίτητο για ανάπτυξη και πραγματοποίηση της λειτουργίας των ριζών (διαπνοή), απ' την οποία παράγεται ενέργεια. Η ενέργεια αυτή χρησιμοποιείται στην πρόσληψη των θρεπτικών στοιχείων. Έτσι φτωχός αερισμός των ριζών προκαλεί οξείδωση ορισμένων θρεπτικών στοιχείων, εμποδίζοντας έτσι την πρόσληψή τους απ' τις ρίζες.

β) Υγρασία του εδάφους

Η υγρασία του εδάφους, επηρεάζει την απορρόφηση των θρεπτικών στοιχείων όταν είναι σε ικανοποιητικά ποσοστά. Η ξηρασία, αλλά και η υπερβολική υγρασία, μειώνουν την ικανότητα απορρόφησης θρεπτικών στοιχείων απ' τις ρίζες. Στην περίπτωση υπερβολικής υγρασίας, μειώνεται π.χ. η αφομοιωσιμότητα του νιτρικού N, του P, του S κ.ά. στοιχείων. Μερικές φορές όμως η υπερβολική υγρασία, αυξάνει την αφομοιωσιμότητα διαφόρων στοιχείων π.χ. του Mn και του Fe.

γ) Θερμοκρασία

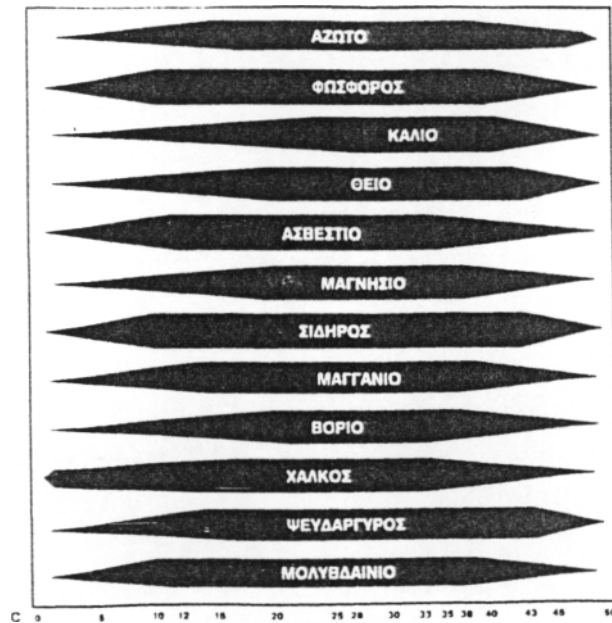
Η απορρόφηση θρεπτικών στοιχείων, αυξάνεται όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, η οποία θα πρέπει να κυμαίνεται από 20-35°C. Όταν όμως η θερμοκρασία είναι πολύ χαμηλότερη (λίγο πάνω απ' τους 0°C) ή πολύ υψηλότερη (πάνω από 40°C) τότε η απορρόφηση μειώνεται σημαντικά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η απορρόφηση P, η οποία μειώνεται κατά την περίοδο του χειμώνα, λόγω χαμηλών θερμοκρασιών. Στον πίνακα 3 δίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην πρόσληψη των θρεπτικών στοιχείων.

δ) Το pH του εδάφους

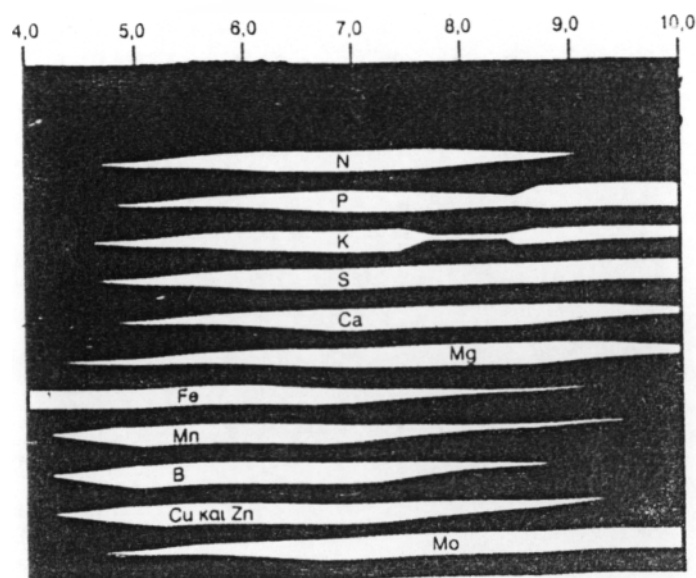
Το pH του εδάφους, επηρεάζει κατά πολύ την απορρόφηση των θρεπτικών στοιχείων, μιας και συμβάλλει στη διατήρησή τους σε διαλυτή μορφή. Οι άριστες τιμές του pH για καλύτερη απορρόφηση των θρεπτικών στοιχείων είναι 5,5 - 6,5. Υπάρχουν στοιχεία όμως που απορροφούνται σε υψηλότερες ή χαμηλότερες τιμές από τις άριστες π.χ. το S, το Mg, το Ca και το Mo απορροφούνται καλύτερα σε pH 7,0 - 8,0, ενώ ο Fe απορροφάται καλύτερα σε pH < 5,0.

Κάποια άλλα στοιχεία όμως παρουσιάζουν μικρή απορροφητικότητα σε χαμηλές ή υψηλές τιμές pH π.χ. το Mo σε pH < 5,5 χάνει την απορροφητικότητά του, καθώς το ίδιο και τα στοιχεία N, P, K

κ.ά. Κάποια άλλα στοιχεία όπως ο Fe, το Mn, το B κ.ά. χάνουν την απορροφητικότητα τους σε $pH > 7$. Στον πίνακα 4 βλέπουμε πως επηρεάζεται η απορροφητικότητα των στοιχείων από τις διάφορες τιμές του pH.



Πίνακας 3: Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απορρόφηση των θρεπτικών στοιχείων (Τσαπικούνης, 1995).



Πίνακας 4: Η επίδραση του pH στην απορρόφηση των θρεπτικών στοιχείων (Τσαπικούνης, 1995).

ε) Συγκέντρωση αλάτων

Όταν η συγκέντρωση των χλωριούχων, θειικών και ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου και καλίου, είναι χαμηλότερη από τα 0,2 mmho/cm ή υπερβεί τα 2 mmho/cm, τότε επηρεάζεται αρνητικά η απορροφητικότητα των θρεπτικών στοιχείων. Η συγκέντρωση αυτή των αλάτων που είναι διαλυμένα στο νερό του εδάφους, σχηματίζουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C.) του εδάφους. Για την μέτρησή της χρησιμοποιείται η σχέση:

$$C = 11 EC$$

όπου: C = η συνολική συγκέντρωση αλάτων στο νερό σε meq/l

EC = η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε dS/m.

Ως μονάδες μέτρησης χρησιμοποιούνται τα mmho/cm και τα μmho/cm.

στ) Χημικές ουσίες

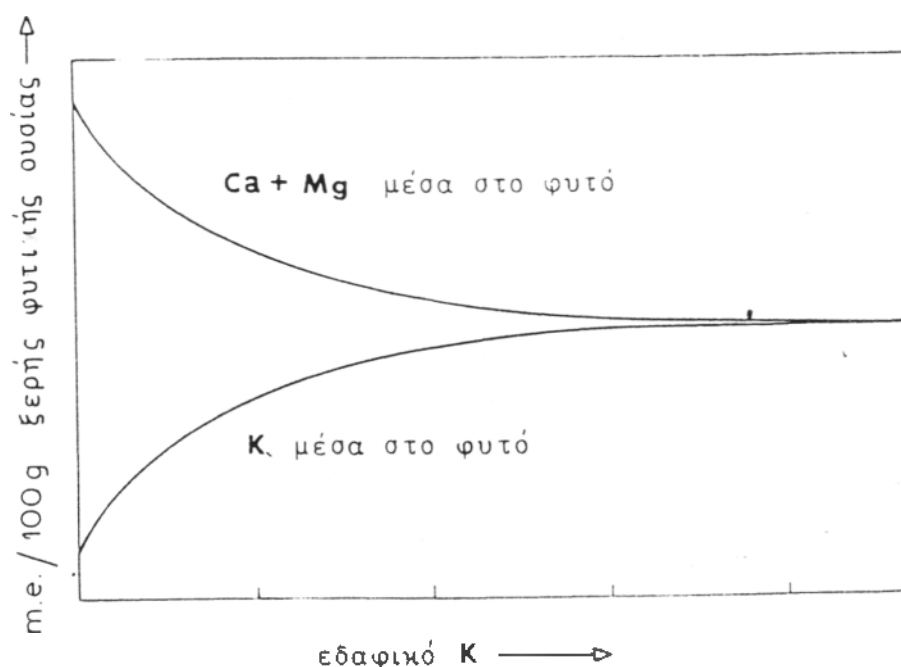
Η ενσωμάτωση διάφορων γεωργικών φαρμάκων στο έδαφος (απολυμαντικά, ζιζανιοκτόνα) μπορεί να επηρεάσει τη λειτουργία των ριζών και συνεπώς την απορρόφηση των θρεπτικών στοιχείων. Επίσης, η χορήγηση ορισμένων εδαφοβελτιωτικών, βελτιώνει σημαντικά τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους, όπως είναι το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, οι συνθήκες αερισμού, η συγκράτηση υγρασίας κ.λπ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να αυξάνεται η αφομοιωτικότητα των θρεπτικών στοιχείων. Ακόμα μερικά εδαφοβελτιωτικά, αυξάνουν το οργανικό υλικό του εδάφους, ενεργοποιούν το μικροβιακό πληθυσμό και παρέχουν στοιχεία σε αφομοιώσιμη μορφή.

ζ) Αλληλεπίδραση ιόντων

Ένας άλλος εξίσου σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την πρόσληψη των θρεπτικών στοιχείων, είναι ο ανταγωνισμός των ιόντων,

κατά τον οποίο η απορρόφηση, μεταφορά ή χρησιμοποίηση ενός στοιχείου παρεμποδίζεται απ' την παρουσία κάποιου άλλου σε μεγαλύτερη σχετικά ποσότητα.

Η αλληλεπίδραση των ιόντων, οφείλεται επίσης στη διαφορά σθένους που παρουσιάζουν. Δηλαδή τα μονοσθενή ιόντα π.χ. K^+ καταλαμβάνουν μικρότερο όγκο στα κολλοειδή του εδάφους, σ' αντίθεση με τα δισθενή ιόντα (π.χ. Ca^{++} ή Mg^{++}), τα οποία καταλαμβάνουν μεγαλύτερο όγκο στα κολλοειδή του εδάφους. Έτσι, όταν τα ιόντα Mg^{++} και Ca^{++} βρίσκονται σε μεγάλη συγκέντρωση στο έδαφος, προκαλούν έλλειψη του K^+ στο έδαφος, δημιουργώντας έτσι προβλήματα τροφopenίας K^+ στα φυτά. Μπορεί όμως να συμβεί και το αντίθετο, δηλαδή υψηλές συγκεντρώσεις K^+ προκαλούν έλλειψη Ca^{++} και Mg^{++} στο έδαφος, με αντίστοιχα προβλήματα τροφopenιών στα φυτά. Μια τέτοια σχέση δίνεται στο σχήμα 3.



Σχ. 3. Επίδραση του ανταγωνισμού μεταξύ των κατιόντων K^+ και $Ca^{++} + Mg^{++}$ στην απορρόφησή τους απ' τα φυτά. (Καλτσίκης et al., 1985).

Αντίθετα με τον ανταγωνισμό, υπάρχει ο συνεργισμός, όπου η απορρόφηση, μεταφορά ή χρησιμοποίηση ενός στοιχείου ευνοείται από την παρουσία κάποιου άλλου στοιχείου. Στον πίνακα 5 δίνονται οι αλληλεπιδράσεις των θρεπτικών στοιχείων στο έδαφος (θετικές και αρνητικές), (Τσικαλάς, 1995).

Θρεπτικά στοιχεία	Παρατηρούμενες αλληλεπιδράσεις	
	Αρνητικές	Θετικές
P (φώσφορος)	Fe, Cu, Zn, Mn, N	B, Mo, Ca
K (Κάλιο)	Ca, Mg	N
Fe (Σίδηρος)	P, Mn, Cu, Zn, Mo	K
Ca (Ασβέστιο)	Fe, Zn	P
Mn (Μαγγάνιο)	Fe	-
Zn (Ψευδάργυρος)	P, Fe	N
Cu (Χαλκός)	N, P, Zn, B	-
B (Βόριο)	N, Cu, Zn	P, Mn, K
Mo (Μολυβδαίνιο)	S, Fe, Mn, Cu	P
Mg (Μαγνήσιο)	-	N

Πίνακας 5: Αλληλεπιδράσεις θρεπτικών στοιχείων στο έδαφος
(Τσαπικούνης, 1995).

1.5. ΜΑΚΡΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

1.5.1. Αζωτο (N)

Μετά από τα στοιχεία C, O και H στην 4η θέση από πλευράς αφθονίας βρίσκεται το N. Λόγω του ότι είναι συστατικό όλων των ζωντανών κυττάρων, θεωρείται ότι είναι το πιο βασικό στοιχείο για τα φυτά.

Το N. συμμετέχει στο μόριο των πρωτεϊνών, των νουκλεοξέων, των ενζύμων και συνενζύμων καθώς και της χλωροφύλλης. Επίσης, αποτελεί συστατικό των διαλυτών αζωτούχων συστατικών των κυττάρων, δηλαδή των αμινοξέων και των νουκλεϊτιδίων. Το N, συμβάλλει ακόμα στη σύνθεση των πρωτεϊνών των δομικών στοιχείων του πρωτοπλάστη, καθώς και της κληρονομικής ουσίας (DNA) και του μηχανισμού της πρωτεϊνοσύνθεσης (διάφορα είδη RNA).

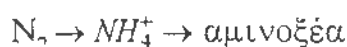
Κύρια πηγή N για τα φυτά είναι το έδαφος, παρόλο που αποτελεί το 78% της ατμόσφαιρας σαν ατούσιο αέριο. Πηγές εμπλουτισμού του εδαφικού αζώτου είναι:

- α) Τα κατάλοιπα φυτικών και ζωικών ιστών, καθώς και νεκροί μικροοργανισμοί που βρίσκονται σε διάφορα στάδια αποσύνθεσης και θα μετατραπούν σε άμορφη οργανική ουσία.
- β) Διάφοροι οργανισμοί, που προσλαμβάνουν το ατμοσφαιρικό άζωτο και εμπλουτίζουν το έδαφος. Εδώ υπάρχουν δύο τύποι οργανισμών που είναι υπεύθυνοι για τη δέσμευση του αζώτου και αυτοί είναι οι εξής:
 - ι) Οι μη συμβιούντες (οργανισμοί που ζουν ελεύθερα)
 - Κλοστρίδια (*Clostridium Pasterianum*). Αναερόβιοι οργανισμοί που βρίσκονται συνήθως σε δασικά εδάφη.

➤ Αζωτοβακτήρια (*Azotobacter chroococum*). Αερόβιοι οργανισμοί που βρίσκονται συνήθως σε εδάφη με $pH \geq 6$.

ii) Οι συμβιούντες

➤ *Rhizobium* sp. Οργανισμοί που συμβιούν με τα φυτά της οικογένειας των ψυχανθών. Στην περίπτωση αυτή, το ατμοσφαιρικό άζωτο δεσμεύεται στα φυμάτια των ριζών, όπου μετατρέπεται σε αμμωνιακό και έπειτα σε αμινοξέα.



γ) Το νερό της βροχής, το οποίο περιέχει διαλελυμένα μικρά ποσά αμμωνιακού αζώτου.

δ) Τέλος τα λιπάσματα.

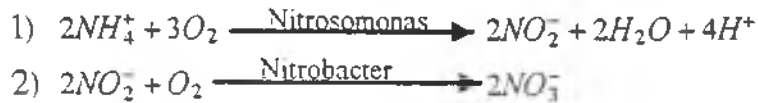
Απώλειες φυσικού αζώτου έχουμε λόγω:

α) Της έκπλυσης των νιτρικών ανιόντων σε πιο βαθιά εδαφικά στρώματα. Αυτό συμβαίνει σε περιόδους με μεγάλες βροχοπτώσεις, όπου το νερό της βροχής παρασύρει τα νιτρικά ανιόντα σε βαθιά εδαφικά στρώματα.

β) Της απονιτροποίησης, κατά την οποία το νιτρικό άζωτο, μετατρέπεται με τη βοήθεια κάποιων μικροοργανισμών σε αέριο N_2 , το οποίο με τη σειρά του διαφεύγει στην ατμόσφαιρα.

Το έδαφος, είναι συνεχώς εμπλουτισμένο με άζωτο και αυτό οφείλεται στο ότι το άζωτο ανακυκλώνεται συνεχώς στο φυσικό οικοσύστημα. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως "κύκλος του αζώτου" (σχ. 4). Σύμφωνα μ' αυτή τη διαδικασία, τα υπολείμματα φυτών και ζώων, ενσωματώνονται στο έδαφος και προσλαμβάνονται από κάποιους μικροοργανισμούς (μύκητες, βακτήρια). Στη συνέχεια το άζωτο που περιέχεται στις οργανικές αυτές ουσίες, μετατρέπεται σε απλές αμμωνιακές ενώσεις. Η διαδικασία αυτή λέγεται Αμμωνιοποίηση ή

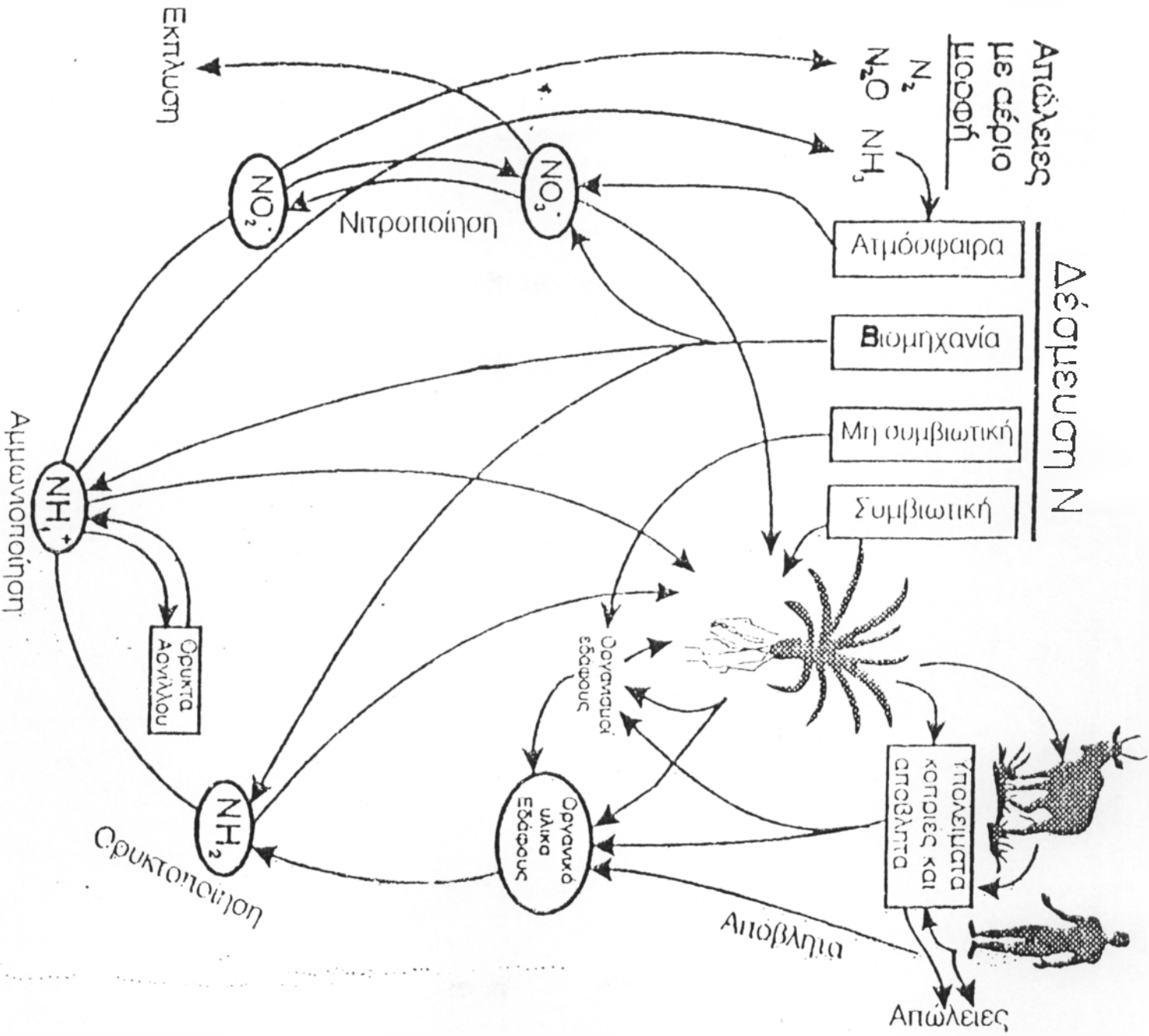
Ανοργανοποίηση (Mineralization) του αζώτου και ακολουθείται από οξειδώσεις που προκαλούν δύο γένη αυτότροφων βακτηρίων. Αυτά τα βακτήρια είναι του γένους *Nitrosomonas*, το οποίο οξειδώνει την αμμωνία σε νιτρώδη και του γένους *Nitrobacter*, το οποίο οξειδώνει τα νιτρώδη σε νιτρικά. Δηλαδή έχουμε:



Γι' αυτό το λόγο, δεν έχουμε συσσώρευση αμμωνίας ή νιτρωδών μέσα στο έδαφος και το άζωτο παίρνει τελικά νιτρική μορφή.

Η διαδικασία οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικό άζωτο λέγεται Νιτροποίηση (Nitrification). Το νιτρικό άζωτο τώρα σε αναερόβιες συνθήκες (υγρό έδαφος), διασπάται σε οξείδια αζώτου (NO , NO_2) και αέριο άζωτο το οποίο διαφεύγει στην ατμόσφαιρα. Η διαδικασία αυτή λέγεται Απονιτροποίηση και γίνεται με τη βοήθεια απονιτροποιητικών οργανισμών.

Όπως είδαμε, η διαδικασία της Νιτροποίησης γίνεται με τη βοήθεια των βακτηρίων *Nitrosomonas* και *Nitrobacter*. Όταν όμως οι συνθήκες δεν είναι ευνοϊκές για την ανάπτυξη των βακτηρίων αυτών, δηλαδή έχουμε χαμηλές θερμοκρασίες, αναερόβιο περιβάλλον κ.λπ., τότε σχηματίζονται αποθέματα αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος. Αποθέματα αμμωνιακού αζώτου όμως έχουμε και όταν οι συνθήκες δεν είναι ευνοϊκές για την ανάπτυξη των φυτών. Όταν όμως οι συνθήκες είναι ευνοϊκές, τόσο για τα βακτήρια όσο και για την ανάπτυξη των φυτών δεν σχηματίζονται αποθέματα αμμωνιακού αζώτου. Σε γενικές γραμμές, το ανόργανο άζωτο δεν σχηματίζει σημαντικά ποσά αποθεμάτων σε μορφή νιτρικού και αμμωνιακού αζώτου, όσο το οργανικό άζωτο που σχηματίζει σημαντικά αποθέματα αζώτου.



Σχήμα 4. Κύκλος αζώτου (Τοικαλάδης, 1995).

Οι μορφές με τις οποίες συναντάμε το άζωτο στο έδαφος, είναι η ανόργανη και η οργανική μορφή, εκ των οποίων σημαντικότερη είναι η ανόργανη, εφόσον μέσω αυτής τα φυτά συνθέτουν τα οργανικά αζωτούχα συστατικά τους.

Τα φυτά, προσλαμβάνουν το ανόργανο άζωτο, υπό τη μορφή νιτρικού (NO_3^-) και αμμωνιακού αζώτου (NH_4^+). Το νιτρικό άζωτο, βρίσκεται υπό διαλυτή μορφή στο εδαφικό διάλυμα και δεν δεσμεύεται από τα κολλοειδή του εδάφους. Αντίθετα, το αμμωνιακό άζωτο συμπεριφέρεται σαν εναλλακτικό κατιόν και δεσμεύεται απ' τα κολλοειδή του εδάφους.

Τα φυτά, όπως αναφέραμε πιο πάνω, προσλαμβάνουν και τις δύο μορφές του ανόργανου αζώτου, αλλά θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα διάφορα είδη φυτών, δείχνουν κάποια ιδιαίτερη προτίμηση προς τη μία ή την άλλη μορφή π.χ. το σιτάρι, η βρώμη, το κριθάρι κ.ά. προτιμούν πιο πολύ το νιτρικό άζωτο σ' αντίθεση με τις πατάτες που έχουν κάποια ιδιαίτερη προτίμηση προς το αμμωνιακό άζωτο.

Η μορφή όμως που συνήθως προσλαμβάνουν τα φυτά το N, είναι τα νιτρικά ιόντα, τα οποία είναι κάπως τοξικά και γι' αυτό συσσωρεύονται εντός των χυμοτοπιών. Τα νιτρικά ιόντα, δεν βρίσκονται στα φυτά μ' αυτή τη μορφή, αλλά ανάγονται σε αμμωνία ή αμμωνιακά ιόντα, μέσω της νιτρώδους μορφής. Αυτό συμβαίνει στις ρίζες π.χ. μηλιά, στα φύλλα π.χ. τομάτες ή στους βλαστούς. Τα αμμωνιακά ιόντα είναι τοξικά και γι' αυτό τα κύτταρα διατηρούν χαμηλή τη συγκέντρωση αυτών εντός των ιστών.

Για τη σωστή ανάπτυξή τους τα φυτά, προσλαμβάνουν απ' το έδαφος τις απαραίτητες ποσότητες ανόργανου αζώτου. Έτσι κατά το στάδιο της βλαστικής ανάπτυξης, τα φυτά αποκτούν μεγάλες σχετικά ποσότητες ανόργανου αζώτου σ' αντίθεση με το στάδιο καρποφορίας,

όπου απαιτούν λιγότερες ποσότητες ανόργανου αζώτου. Κι αυτό γιατί στο στάδιο αυτό, οι υψηλές συγκεντρώσεις προκαλούν ανεπιθύμητες φυσιολογικές καταστάσεις για την παραγωγή και αντοχή των φυτών.

Γενικά τα φυτά απορροφούν το 30-40% του αζώτου και η χαμηλή αυτή απορροφητικότητα οφείλεται στην εξαέρωση της αμμωνίας, την απονιτροποίηση, την έκπλυση και την δέσμευση του αμμωνίου. Σε εδάφη τώρα όπου το pH είναι όξινο, ευνοείται η απορρόφηση των νιτρικών (NO_3^-) ενώ σε εδάφη με αλκαλικό pH, ευνοείται η απορρόφηση αμμωνιακών κατιόντων (NH_4^+). Γι' αυτό σε εδάφη με αλκαλικό pH, θα πρέπει ν' αποφεύγουμε τη λίπανση με αμμωνιακά παράγωγα, γιατί υπάρχει κίνδυνος να έχουμε απώλειες του αμμωνιακού αζώτου απ' την παραγωγή αμμωνίας σύμφωνα με την αντίδραση: $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$ και διαφυγής αυτής υπό αέριο μορφή.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα του αζώτου στους φυτικούς ιστούς επί ξηράς βάσης, κυμαίνεται από 0,25 - 7,5% αλλά οι περισσότερες καλλιέργειες περιέχουν 2,5% έως 3,5% την οποία συναντάμε κυρίως στα φύλλα. Για κάποιες άλλες όμως καλλιέργειες, η περιεκτικότητα του αζώτου είναι διαφορετική σε άλλους ιστούς όπως είναι οι βλαστοί, οι μίσχοι κ.ά. (πίν. 6). Σε γενικές γραμμές, στους βλαστούς και τα φύλλα και ιδιαίτερα στους μίσχους και τις νευρώσεις, έχουμε μεγαλύτερη συγκέντρωση νιτρικών, απ' ότι στους καρπούς. Γι' αυτό παρατηρείται ότι έχουμε μεγαλύτερη συγκέντρωση στα φυλλώδη λαχανικά, παρά στα αγγούρια και στις τομάτες όπου το προϊόν είναι ο καρπός.

Η έλλειψη αζώτου, εκδηλώνεται με αλλοίωση του χρώματος των φύλλων, το οποίο από πράσινο γίνεται κίτρινο και τέλος καστανό, λόγω των νεκρώσεων (εικ. 1). Αυτό οφείλεται στο ότι τα φύλλα χάνουν την ικανότητα τους να αναπληρώνουν την χλωροφύλλη. Επίσης, στο έλασμα και τους μίσχους, εμφανίζονται ερυθρού ή πορφυρού χρώματος μεταχρωματισμοί. Τα συμπτώματα αυτά εμφανίζονται αρχικά στα πιο παλιά φύλλα και επεκτείνονται σιγά - σιγά σ' όλα τα φύλλα του φυτού.

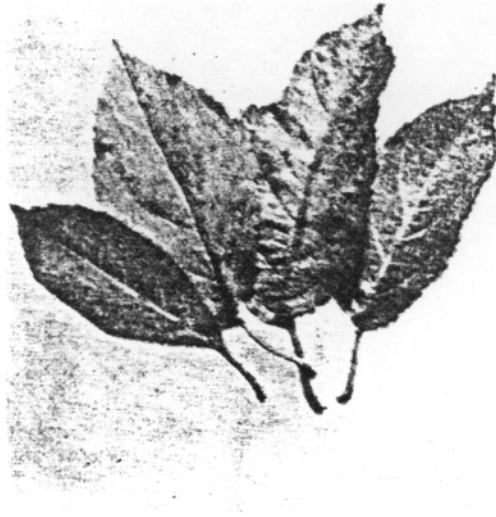
Όσον αφορά τους βλαστούς, εμφανίζονται λόγω έλλειψης αζώτου μικροί, λεπτοί, ξυλώδεις, ανορθωμένοι με μικρά φύλλα σε οξείες γωνίες. Επίσης, εκπτύσσονται λίγοι πλάγιοι οφθαλμοί ενώ οι υπόλοιποι παραμένουν σε λήθαργο ή καταστρέφονται.

Το ριζικό σύστημα, η ανθοφορία και ο σχηματισμός καρπών περιορίζονται. Αποτέλεσμα όλων αυτών είναι να έχουμε ελάττωση της ανάπτυξης των φυτών (εικ. 2) και κατά συνέπεια μείωση της απόδοσής τους.

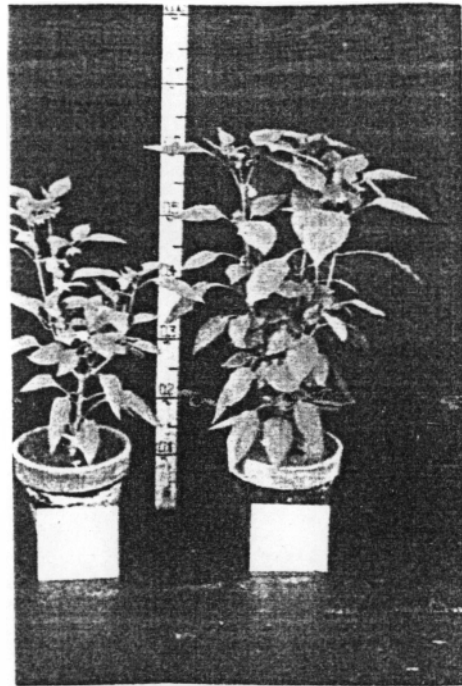
Η τοξικότητα του αζώτου εκδηλώνεται με ένα βαθύ πράσινο χρώμα στα φύλλα, τα οποία γίνονται πιο χυμώδη μ' αποτέλεσμα να είναι πιο ευαίσθητα στις ασθένειες και στις εισβολές των εντόμων. Τα φυτά, γίνονται ευαίσθητα στην ανομβρία και η παραγωγή σπόρων ή καρπών είναι μειωμένη. Στα μήλα, υπεραυξημένες δόσεις αζώτου, μπορούν να προκαλέσουν σε μικρό βαθμό το μαλάκωμα και σε μεγαλύτερο βαθμό την πικρή στιγμάτωση και το καφέτιασμα της σάρκας των καρπών. (Νιαβής, 1981 - Τσικαλάς, 1995).

Μέρος του φυτού	Είδος Λαχανικού	Συγκέντρωση νιτρικού αζώτου (ppm νωπό βάρος)
Φύλλα	Λάχανο	43-276
	Μαρούλι	63-378
	Σπανάκι	69-524
Μίσχοι	Σέλινο	226-743
Ρίζες	Παντζάρια	275-600
	Καρότα	15-76
	Ραδίκια	70-456
Καρποί	Ντομάτες	12-1254
Στελέχη	Σπαράγγι	12-25
Βολβοί	Κρεμμύδια	14-52
	Πατάτες	14-42
Ανθη	Μπρόκολα	214-815
	Κουνουπίδι	12-460

Πίνακας 6. Συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στα φρέσκα λαχανικά. (Τσαπικούνης, 1995).



Εικ. 1. Έλλειψη αζώτου σε μηλιά



Εικ. 2. Φυτά πιπεριάς που αναπτύχθηκαν σε άμμο: Το δεξιό φυτό δέχτηκε πλήρες ενώ το αριστερό ελλιπές σε N θρεπτικό διάλυμα.

1.5.2. Φώσφορος (P)

Ο φώσφορος, αποτελεί βασικό συστατικό πολλών οργανικών ενώσεων, οι οποίες είναι απαραίτητες για τη ζωή των φυτών. Οι σημαντικότερες απ' αυτές είναι οι εξής:

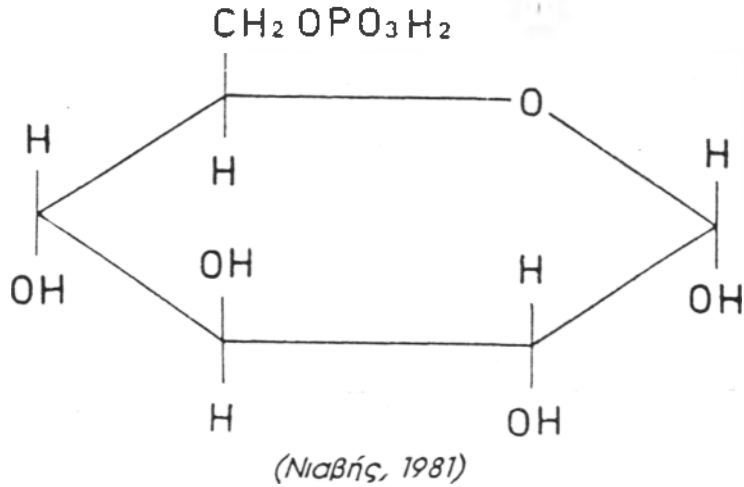
α) Οι νουκλεοπρωτεΐνες: οι οποίες, αποτελούν βασικό συστατικό της ζώσας ύλης και τις συναντάμε στα χρωμοσώματα.

β) Τα αδενοσινοφωσφορικά οξέα: τα οποία, περιέχουν πλούσιους σε ενέργεια φωσφορικούς δεσμούς. Αυτά παίζουν σημαντικό ρόλο κατά τη μεταφορά ενέργειας μέσα στον οργανισμό.

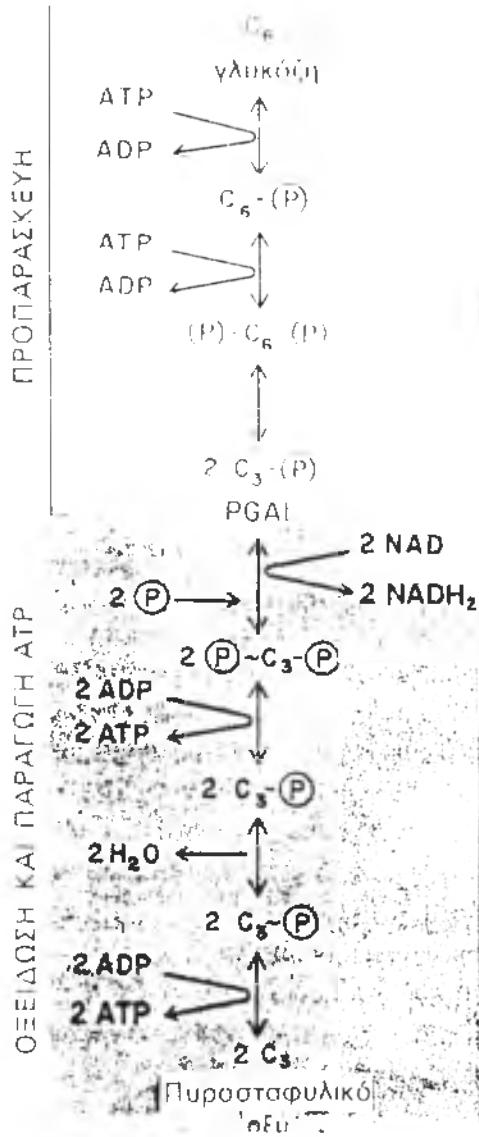
Συγκεκριμένα, ο P συμμετέχει στη δομή του αδενοσινοτριφωσφορικού οξέως (ATP), με τη μορφή πυροφωσφορικών δεσμών. Το ATP, αποτελεί μια χημική ένωση, η οποία χρησιμοποιείται απ' όλους τους οργανισμούς για τη δέσμευση και μεταφορά μεταβολικής ενέργειας. Από την παρουσία του ATP αλλά και του ADP καθώς και άλλων ανάλογων ουσιών, ως πηγές ενέργειας εξαρτώνται όλες οι κυτταρικές διεργασίες, οι οποίες χρειάζονται ενέργεια π.χ. βιοσυνθέσεις κ.ά. Ο πυροφωσφορικός δεσμός, είναι πλούσιος σε ενέργεια και αποδίδει περίπου 30 KJ/mol κατά τη διαδικασία της υδρόλυσης. Για τη σύνθεση πυροφωσφορικών δεσμών (~P) στο μόριο του ATP, χρησιμοποιείται ενέργεια η οποία απορροφάται κατά τη φωτοσύνθεση ή ελευθερώνεται κατά την αναπνοή. Το ATP, συμμετέχει επίσης στη μεταφορά φωσφορικής ομάδας σε άλλες ενώσεις (φωσφορυλίωση) μαζί με τον ~P δεσμό. Έτσι εμπλουτίζονται σε ελεύθερη ενέργεια διάφορες ενώσεις, μ' αποτέλεσμα να συμμετέχουν στις βιοχημικές αντιδράσεις του κυτταρικού μεταβολισμού.

γ) Τα φωσφορυλιωμένα σάκχαρα: Τα σάκχαρα, μετατρέπονται πρώτα σε φωσφορικούς εστέρες και κατόπιν χρησιμοποιούνται από τα κύτταρα. Η διαδικασία κατά την οποία τα σάκχαρα μετατρέπονται σε φωσφορικούς εστέρες, οπότε και καλούνται φωσφορυλιωμένα σάκχαρα,

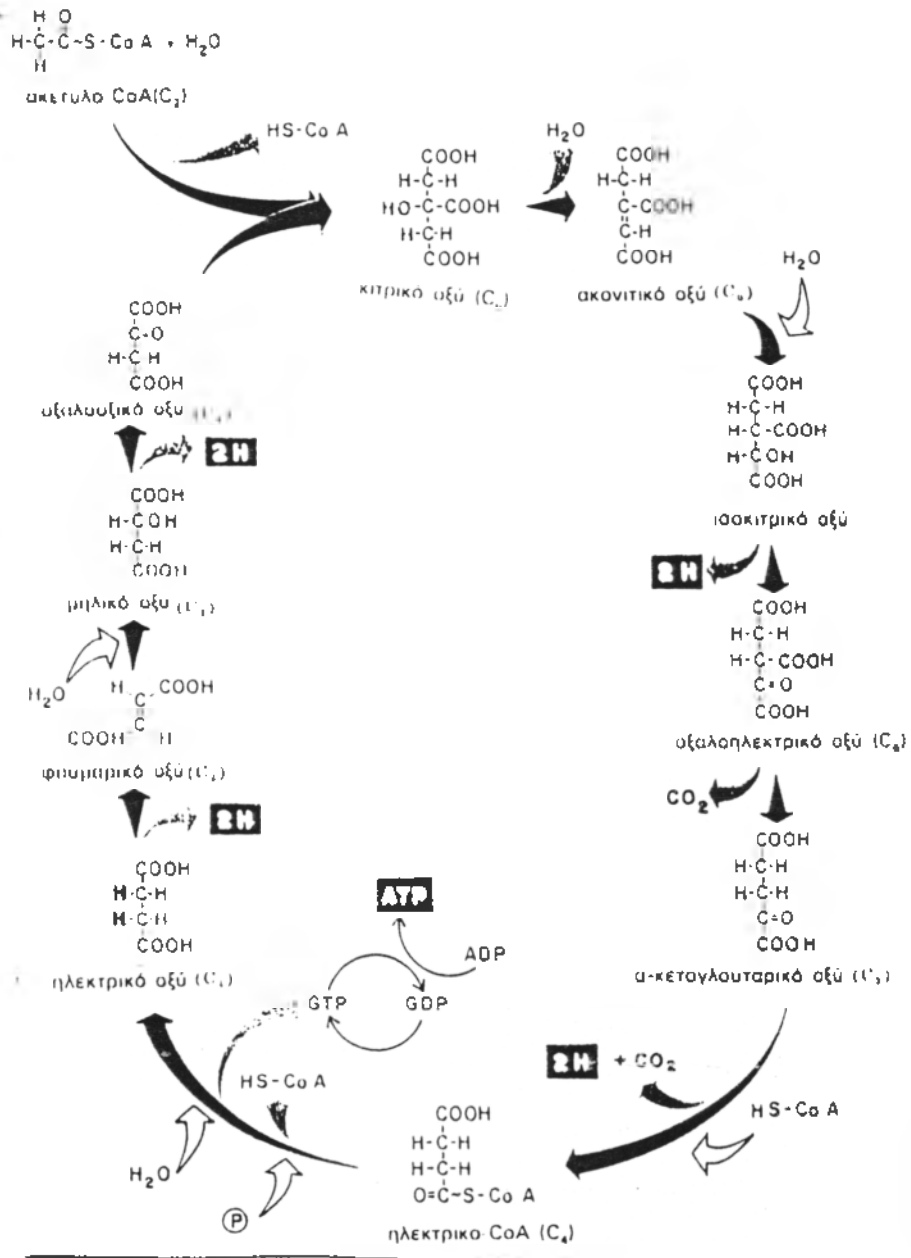
λέγεται φωσφορυλίωση. Το γλυκοζο-6-φωσφορικό οξύ, είναι ένα παράδειγμα φωσφορυλιωμένου σακχάρου. Αυτό έχει τον εξής συντακτικό τύπο:



Η διάσπαση της γλυκόζης, σε CO_2 και νερό κατά την αναπνοή, γίνεται μέσω μιας σειράς ενζυμικών αντιδράσεων και πραγματοποιείται σε δύο φάσεις. Η πρώτη φάση, λέγεται γλυκόλυση και σύμφωνα μ' αυτή η γλυκόζη μετατρέπεται σε πυροσταφυλικό οξύ. Η φάση αυτή, είναι αναερόβιος και οι ενζυμικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν φωσφορυλιώσεις (σχ. 5). Η δεύτερη φάση, γίνεται μέσω του λεγόμενου κύκλου του κιτρικού οξέος ή αλλιώς τρικαρβοξυλικού κύκλου ή κύκλου του KREBS (σχ. 6). Κατά τη φάση αυτή, το πυροσταφυλικό οξύ διασπάται σε CO_2 και νερό υπό αερόβιες συνθήκες (αερόβιος αναπνοή). Και στη φάση αυτή οι ενζυμικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν φωσφορυλιώσεις.



Σχήμα 5: Γλυκόλυση (Νισβής, 1981).



Σχήμα 6: Κύκλος KREBS (Καλτσίκης και συν., 1985)

δ) Τα φωσφολιπίδια: Τα οποία, είναι βασικά συστατικά των κυττάρων και ιδιαίτερα των κυτοπλασματικών μεμβρανών.

ε) Τα νουκλεϊκά οξέα: όπου ο φώσφορος, αποτελεί συστατικό των ριβοζονουκλεϊνικών (RNA) και δεσοξυριβοζονουκλεϊνικών (DNA) οξέων. Το RNA, είναι απαραίτητο για τη σύνθεση πρωτεϊνών, ενώ το DNA, συμβάλλει στη μεταφορά του γενετικού κώδικα των ζωντανών οργανισμών. Αυτό, αποδεικνύει τη γενικότερη βιολογική σημασία του φωσφόρου.

στ) Προσθετικές ομάδες ενζύμων:

- **Πυριδινο-νουκλεοτίδια:** τα οποία, είναι προσθετικές ομάδες οξειδωτικών ενζύμων και παίζουν ρόλο φορέων ηλεκτρονίων.
- **Φλαβινο-νουκλεοτίδια:** τα οποία, είναι οι προσθετικές ομάδες οξειδοαναγωγικών ενζύμων (των φλαβοπρωτεϊνών) και δρουν ως φορείς H^+ ή ηλεκτρονίων.
- **Συνένζυμο A:** συμβάλλει στη μεταφορά ακετυλομάδων.
- **Φωσφορική πυριδοξάλη:** η οποία, είναι προσθετική ομάδα της D-καρβοξυλάσης αμινοξέων και των TRANS-αμινασών.
- **Πυροφωσφορική ανευρίνη:** η οποία, είναι προσθετική ομάδα ενζύμων που δρουν στο μεταβολισμό των α-κετονοξέων και του ενζύμου TRANS-κετολάση.

Στο εδαφικό διάλυμα, κύρια πηγή P, είναι ο φώσφορος που προέρχεται από την αποσύνθεση των μικροοργανισμών του εδάφους, καθώς και από την αποσύνθεση φυτικών υπολειμμάτων.

Οι μορφές με τις οποίες συναντάμε το φώσφορο, στο εδαφικό διάλυμα είναι οι εξής: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} και PO_4^{3-} , οι συγκεντρώσεις των οποίων, είναι συνάρτηση του pH. Έτσι σε pH 2, επικρατούν τα αδιάστατα μόρια H_3PO_4 , σε pH = 3 - 6,5, τα ιόντα $H_2PO_4^-$, σε pH 7,5 - 12, τα

ιόντα HPO_4^- και σε pH12, τα ιόντα PO_4^{--} . Η συγκέντρωση των φωσφορικών στα εδαφικά διαλύματα, είναι πολύ χαμηλή, δηλαδή είναι της τάξεως 10^{-6} - 10^{-3} Mol/lit ενώ σε φτωχά εδάφη, είναι πολύ μικρότερη.

Τα φυτά, απορροφούν το φώσφορο με τις μορφές (κυρίως) $H_2PO_4^-$ και HPO_4^- . Αυτό εξαρτάται από το pH του εδαφικού διαλύματος, έτσι ώστε σε pH7, ο P προσλαμβάνεται από τα φυτά σαν $H_2PO_4^-$, σε pH = 7 προσλαμβάνονται και οι δύο μορφές $H_2PO_4^-$ και HPO_4^- , ενώ σε υψηλότερα pH7, προτιμάται το τρισθενές ανιόν PO_4^{--} .

Όπως αναφέραμε πιο πάνω, οι συγκεντρώσεις των ανόργανων φωσφορικών στο εδαφικό διάλυμα, είναι πολύ χαμηλές, γεγονός που θα μπορούσε να δημιουργήσει πρόβλημα στην απορρόφηση του P από τα φυτά. Αυτά όμως, έχουν αναπτύξει κάποιους μηχανισμούς αρκετά αποτελεσματικούς για την απορρόφηση φωσφορικών. Ο ένας μηχανισμός αφορά την απορρόφηση από χαμηλές συγκεντρώσεις, δηλαδή της τάξεως των 10^{-8} - 10^{-9} Mol/lit και ο άλλος μηχανισμός αφορά την απορρόφηση από υψηλότερες συγκεντρώσεις. Ο μηχανισμός απορρόφησης από χαμηλές συγκεντρώσεις των HPO_4^- , επηρεάζεται από τα κατιόντα του διαλύματος. Δηλαδή τα μονοθενή κατιόντα του διαλύματος, αυξάνουν στο τριπλάσιο την απορρόφηση των φωσφορικών, ενώ τα διςθενή κατιόντα (Ca^{++} , Mg^{++}), αυξάνουν την ταχύτητα απορρόφησης, πολύ περισσότερο. Επίσης τα μόρια του NADH, ενεργοποιούν την απορρόφηση από χαμηλές συγκεντρώσεις. Ο μηχανισμός αυτός, λαμβάνει χώρα στο πλασμάλημα.

Όσον αφορά το μηχανισμό απορρόφησης από υψηλότερες συγκεντρώσεις των $H_2PO_4^-$, δεν επηρεάζεται από τα κατιόντα Ca^{++} και είναι ακόμα συζητήσιμο το αν λαμβάνει χώρα στο πλασμάλημα ή στον τονοπλάστη. Λόγω του ότι όμως οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών στο χυμοτόπιο είναι της τάξεως 5-6 mMol, χαμηλότερες δηλαδή απ' ότι στο κυτόπλασμα και στα κυτταρικά οργανίδια (π.χ. χλωροπλάστες) όπου οι συγκεντρώσεις είναι της τάξεως 5-20 mMol, και οι δύο μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα στο πλασμάλημα.

Εξαιτίας αυτής της διαφοράς συγκέντρωσης, ανάμεσα στο χυμοτόπιο και στο πλασμάλημα και εφ' όσον στο εξωτερικό εδαφικό διάλυμα, οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών είναι της τάξεως 10^{-6} Mol/lit μεταξύ του εσωτερικού των κυττάρων και του εξωτερικού τους περιβάλλοντος, αναπτύσσεται μια διαφορά συγκέντρωσης φωσφορικών της τάξεως $10^3 - 10^4$. Γι' αυτό στο εσωτερικό των φυτικών κυττάρων, πραγματοποιείται μια συσσώρευση φωσφορικών, 10.000 - 100.000 φορές μεγαλύτερη απ' ότι στο εξωτερικό τους περιβάλλον.

Η απορρόφηση των φωσφορικών, αντιστοιχεί στην ενεργό απορρόφηση όπου η απαιτούμενη ενέργεια προέρχεται από την υδρόλυση του ATP. Στους μη φωτοσυνθέτοντες ιστούς, η απορρόφηση συνδέεται με την αναπνευστική λειτουργία, ενώ στους φωτοσυνθέτοντες ιστούς, συνδέεται με τις φωτοσυνθετικές φωσφορυλιώσεις.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα του P στα φυτά, κυμαίνεται από 0,02 - 1,4% και το μεγαλύτερο μέρος του φυτικού φωσφόρου, περιέχεται στους μεριστωματικούς ιστούς και στα ώριμα σπέρματα. Σ' αυτά, αποθηκεύεται με τη μορφή φυτίνης, δηλαδή του άλατος του φυτικού οξέος με το Ca και το Mg και κινητοποιείται με τη βλάστηση, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στο μεταβολισμό του νεαρού φυταρίου. Στην ανόργανη μορφή του P, τον συναντάμε στα χυμοτόπια και η ποσότητά του στην κατάσταση αυτή βρίσκεται σε άμεση σχέση με την εξωτερική παροχή.

Η έλλειψη P στα φυτά, εκδηλώνεται με συμπτώματα παρόμοια με τα συμπτώματα τροφοπενίας αζώτου. Δηλαδή και στις δύο περιπτώσεις, εμφανίζονται αρχικά στα κατώτερα φύλλα και σιγά-σιγά γενικεύονται σ' όλο το φυτό (εικ. 3). Υπάρχει όμως μια διαφορά, η οποία είναι ότι τα φύλλα παρουσιάζουν αρχικά βαθύ πράσινο χρώμα και μπορεί να εμφανιστούν ερυθροί ή πορφυροί μεταχρωματισμοί στους μίσχους και την

κάτω επιφάνεια των φύλλων, ενώ οι νευρώσεις είναι διογκωμένες και μοιάζουν σαν να διψούν. Σε έντονη τροφопενία, έχουμε και πτώση φύλλων.

Επίσης, προκαλεί μείωση των ανθοφόρων ματιών, περιορισμένη άνθηση και καρπόδεση ή και καρπόπτωση. Χαμηλά επίπεδα P ευνοούν το σχίσσιμο των καρπών (π.χ. κεράσια, νεκταρίνια) και επηρεάζουν τις αποδόσεις και την πρωιμότητα της καρποφορίας. Γενικά οι αποδόσεις μειώνονται και όσον αφορά την ωρίμανση άλλες φορές επιβραδύνεται και άλλες φορές επιταχύνεται.

Γενικά, η αύξηση και ανάπτυξη των φυτών περιορίζεται και η ποιότητα των γεωργικών προϊόντων επηρεάζεται αρνητικά και τα φυτά γίνονται λιγότερο ανθεκτικά στις ασθένειες.

Στην περίπτωση περίσσειας P, δεν εμφανίζονται έντονα φυτοτοξικά φαινόμενα ή σοβαρές φυσιολογικές ανωμαλίες. Σ' ορισμένες περιπτώσεις έχουμε ελλείψεις των ιχνοστοιχείων Fe ή Zn, ανάλογα με το πιο στοιχείο θα επηρεαστεί περισσότερο λόγω του ανταγωνισμού. (Νιαβης, 1981, Τσικαλάς, 1995).



Εικ. 3. Τροφοπενία φωσφόρου σε τομάτα.

1.5.3. Κάλιο (K)

Το κάλιο, βρίσκεται άφθονο σ' όλα τα φυτά και είναι απολύτως απαραίτητο για τη ζωή τους, παρόλο που δεν συμμετέχει στη σύνθεση των οργανικών τους ενώσεων. Μικρές ποσότητες Καλίου όμως, παίρνουν μέρος στην ενεργοποίηση ενός αριθμού ενζύμων και έχουν ευνοϊκή επίδραση στη σύνθεση του ATP. Επίδρά επίσης ευνοϊκά, στη φυσικοχημική κατάσταση του πρωτοπλάστη και των διαφόρων οργανιδίων και περιοχών αυτού.

Ο σπουδαιότερος ρόλος όμως του καλίου, είναι ότι ελέγχει το άνοιγμα και το κλείσιμο των στομάτων συμβάλλοντας έτσι στη λειτουργία της φωτοσύνθεσης, αλλά και στην κίνηση του νερού μέσα στο φυτό.

Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της φωτοσύνθεσης, το κάλιο βοηθάει στο να αυξάνεται ο ρυθμός μεταφοράς των προϊόντων της. Όταν τα στόματα είναι ανοιχτά, η συγκέντρωση καλίου στα καταφρακτικά κύτταρα, είναι πολλαπλασίως μεγαλύτερη απ' ό τι όταν είναι κλειστά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, να επιταχύνεται ο εφοδιασμός πρώτων υλών που χρειάζονται για το σχηματισμό των σακχάρων και η φωτοσύνθεση να αυξάνεται. Στην αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή η συγκέντρωση καλίου είναι πολύ χαμηλή, η φωτοσύνθεση μειώνεται.

Επίσης αποτελεί παράγοντα ελέγχου της ευκολίας με την οποία το φυτό προσροφά το νερό απ' το έδαφος ελέγχοντας όπως αναφέραμε το άνοιγμα και το κλείσιμο των στομάτων. Έτσι όταν η ποσότητα καλίου που συσσωρεύεται στο φυτό, είναι μεγάλη, τότε αυξάνεται η πίεση λόγω αύξησης της σπαργής. Έτσι, βελτιώνεται η ανάπτυξη των κυττάρων, καθορίζοντας μια βαθμιαία μεταβαλλόμενη πίεση μεταξύ της ρίζας και του περιβάλλοντος, η οποία προκαλεί την πρόσληψη του νερού. Κατά αυτόν τον τρόπο, το κάλιο βοηθάει στο να γίνεται οικονομία νερού και αφομοίωση υδρογονανθράκων, με το να μικραίνει τις περιόδους κατά τη διάρκεια που τα στόματα δεν είναι κατάλληλα ρυθμισμένα, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Επίσης, προκαλώντας το κλείσιμο των στομάτων ελέγχεται η διαπνοή τόσο ώστε να μην είναι υπερβολική.

Το κάλιο τώρα, μπορεί να υποκατασταθεί από άλλα στοιχεία που έχουν παραπλήσια ή μικρότερη ακτίνα απ' αυτό όπως είναι τα μονοσθενή κατιόντα NH_4^+ , Rb^+ . Αντίθετα όμως το Na^+ και το Li^+ λόγω του ότι έχουν ακτίνα μεγαλύτερη απ' το κάλιο, μπορούν να το υποκαταστήσουν σε μικρό βαθμό, αλλά μπορεί και να δράσουν παρεμποδιστικά σ' αυτό. Στην περίπτωση του Na^+ , λόγω του ότι υψηλές συγκεντρώσεις του στο έδαφος

προκαλούν προβλήματα αλατότητας, το κάλιο παίζει καθοριστικό ρόλο. Τα φυτά αποκτούν μια ανθεκτικότητα στα άλατα, προσλαμβάνοντας το κάλιο χωρίς να συσσωρεύουν πολύ νάτριο και γενικά ποικιλίες με ανθεκτικότητα στα άλατα, παρουσιάζουν μια χαμηλότερη αναλογία Na:K σ' ένα μεγάλο εύρος αλατούχων συνθηκών. Αυτό δείχνει, ότι αυξάνοντας τον εφοδιασμό με κάλιο των φυτών, που αναπτύσσονται σε αλατούχο έδαφος, μειώνεται η πρόσληψη του Na^+ .

Το κάλιο, συμβάλλει ακόμα στην κίνηση του αζώτου στο φυτό. Συγκεκριμένα, όταν το φυτό προσλαμβάνει τα νιτρικά απ' το έδαφος, το θετικό φορτίο του καλίου εξουδετερώνει το αρνητικό φορτίο αυτών. Στη συνέχεια το άζωτο μεταφέρεται με το ρεύμα της διαπνοής προς τα φύλλα, όπου μετατρέπεται σε πρωτεΐνες. Εκεί, το κατιόν του K^+ ενώνεται με τα οργανικά οξέα και κινείται προς τις ρίζες με τη μορφή αυτή, έτσι ώστε να παίρνει μέρος στον επόμενο κύκλο. Βλέπουμε δηλαδή, ότι το κάλιο λειτουργεί ως ένα είδος "αντλίας" και μ' αυτό τον τρόπο, βελτιώνεται η αξιοποίηση και η πρόσληψη του αζώτου απ' τα φυτά.

Όταν όμως τα φυτά εφοδιάζονται με μεγάλες ποσότητες N, αυξάνονται πολύ γρήγορα και γίνονται ευαίσθητα στις διάφορες ασθένειες. Το φαινόμενο αυτό, γίνεται πιο έντονο όταν η ποσότητα καλίου στα φυτά δεν είναι επαρκής. Το κάλιο δηλαδή, εκτός των άλλων βοηθάει στο να γίνονται τα φυτά ανθεκτικά στις μυκητολογικές και βακτηριολογικές ασθένειες και αυτό εξαρτάται από την αναλογία N:K. Γενικά, το κάλιο έχει μια επιστατική επίδραση στην ανθεκτικότητα των φυτών.

Τέλος, το κάλιο βελτιώνει την ποιότητα των προϊόντων, επιμηκύνει τη ζωή τους κατά την αποθήκευση, βοηθώντας έτσι να φθάσουν στην αγορά σε καλύτερη κατάσταση. Επίσης με το κάλιο

βελτιώνεται το χρώμα, η οξύτητα, η περιεκτικότητα σε ζάχαρα και ο χυμός των φρούτων.

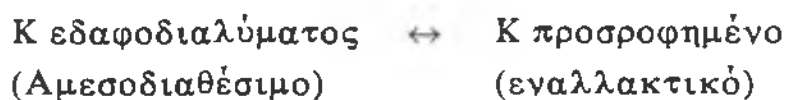
Η ολική περιεκτικότητα των εδαφών σε κάλιο είναι της τάξεως του 1-2% και το συναντάμε με τις εξής μορφές:

α) Υδατοδιαλυτό στο εδαφικό διάλυμα

Το κάλιο με τη μορφή αυτή, είναι άμεσα διαθέσιμο απ' τα φυτά, παρόλο που η ποσότητά του είναι πολύ μικρή σε σχέση με την ολική ποσότητα καλίου στο έδαφος. Η μορφή αυτή του καλίου, εξαντλείται πολύ γρήγορα απ' τα φυτά και καθώς προσλαμβάνεται απ' αυτά η συγκέντρωσή του μειώνεται περιοδικά. Η συγκέντρωσή του, αναπληρώνεται από την απελευθέρωση του καλίου από τις λιγότερο διαλυτές πηγές του εδάφους (μη εναλλακτικές). Το άριστο επίπεδο υδατοδιαλυτού καλίου, κυμαίνεται από 0,5 - 1,5 me/L, ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας, τη δομή του εδάφους και το γενικό επίπεδο γονιμότητας και υγρασίας.

β) Εναλλακτικό Κάλιο

Αυτό βρίσκεται υπό τη μορφή ιόντων, που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια των κολλοειδών του εδάφους. Όταν η συγκέντρωση Καλίου στο εδαφοδιάλυμα μειώνεται, το εναλλακτικό Κάλιο ελευθερώνεται στο εδαφοδιάλυμα. Αλλά και στην αντίθετη περίπτωση, δηλαδή αν η συγκέντρωση Καλίου στο εδαφοδιάλυμα είναι αυξημένη λόγω χορήγησης σ' αυτό Καλιούχου λιπάσματος, μέρος του Καλίου θα φύγει απ' το εδαφοδιάλυμα και θα προσροφηθεί στην επιφάνεια των κολλοειδών. Υπάρχει μια σχέση ισορροπίας δηλαδή, μεταξύ των δύο αυτών μορφών. Η σχέση αυτή είναι η εξής:

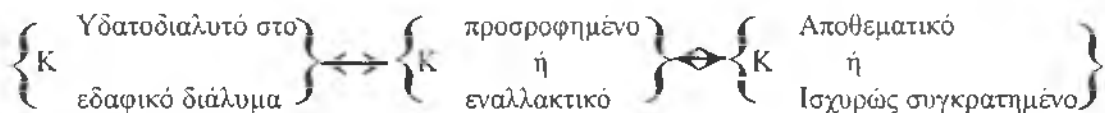


Οι μορφές αυτές, είναι γνωστές με τον όρο "διαθέσιμο Κάλι".

Για μια ορισμένη καλλιέργεια, το επίπεδο επάρκειας σε εναλλακτικό κάλιο, εξαρτάται από το pH, τη μηχανική σύσταση, το χούμο και την ορυκτολογική σύσταση της αργίλου. Οι τιμές του εναλλακτικού καλίου του εδάφους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δείξουν μια επάρκεια καλίου για τα φυτά, κυμαίνονται από 100 - 150 ppm ή και περισσότερο.

γ) Αποθεματικό Κάλι

Το κάλιο με τη μορφή αυτή, βρίσκεται ενωμένο σε διάφορα ορυκτά των πετρωμάτων από τα οποία προέρχεται το έδαφος και είναι το "δεσμευμένο Κάλι". Μεταξύ αυτού και των δύο άλλων μορφών υπάρχει μια ισορροπία με διαφορά από την προηγούμενη ότι η διαδικασία επίτευξής της είναι πολύ βραδύτερη. Η ισορροπία αυτή είναι η εξής:



(GETHING, 1994).

Τα φυτά, προσλαμβάνουν κυρίως το κάλιο από το εδαφικό διάλυμα, σαν κατιόν K^+ και το οποίο συναντάμε σε ιστούς με έντονο πολλαπλασιασμό κυττάρων, όπως είναι τα νεαρά φύλλα, οι κορυφές βλαστών κ.λπ.

Η συνηθισμένη περιεκτικότητά του στα φυτά, είναι της τάξεως 1,0% - 5,0% επί ξερής βάσης, με εύρος τιμών επάρκειας από 1,5% - 3,0% στα πρόσφατα ώριμα φύλλα για πολλές καλλιέργειες. Μπορεί όμως να φτάσει και μέχρι 6% - 8%, σε νεαρούς βλαστούς σε καλλιέργειες κηπευτικών ενώ ακόμη μεγαλύτερες τιμές μπορούν να βρεθούν σε φύλλα διαφόρων καλλιεργειών. Υπάρχουν όμως μερικά είδη φυτών, που

απορροφούν περισσότερο κάλιο από όσο χρειάζονται και η κατάσταση αυτή ονομάζεται **"πολυτελής κατανάλωση" (luxury consumption)**.

Η περιεκτικότητα του καλίου στα φυτά, εξαρτάται από το είδος του φυτού, το είδος του οργάνου, τη στάθμη του καλίου στο εξωτερικό μέσο, από τη θρεπτική και φυσιολογική κατάσταση των φυτών και των επιμέρους οργάνων τους και τέλος από την ηλικία των φυτών.

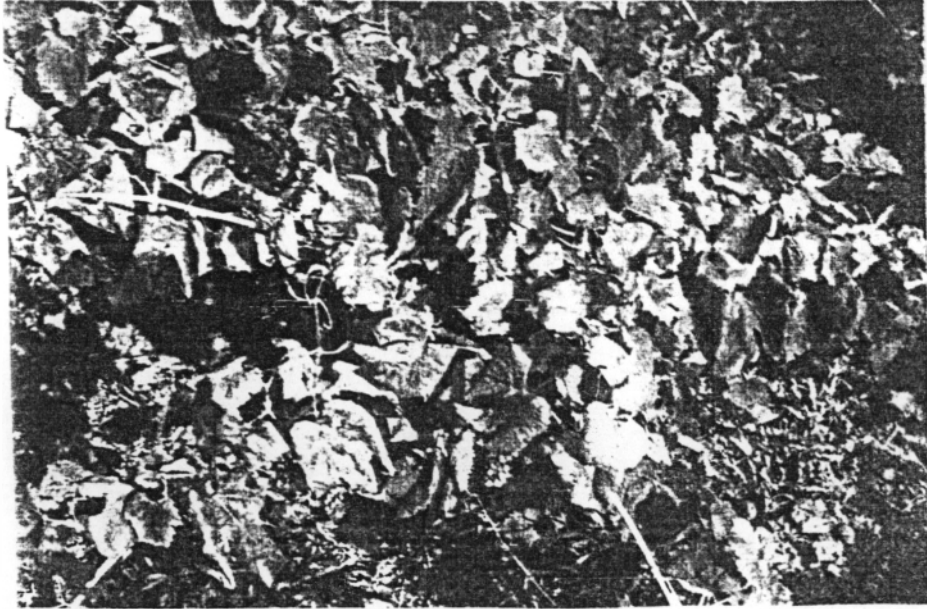
Τα συμπτώματα τροφопενίας Καλίου, είναι εντοπισμένα στα κατώτερα φύλλα, όπου εμφανίζονται χλωρωτικές ή νεκρωτικές κηλίδες, ακανόνιστου σχήματος, στην κορυφή και την περιφέρεια του ελάσματος (εικ. 4, 5 και 6). Αργότερα τα φύλλα γίνονται κίτρινα και η περιφέρεια νεκρώνεται κατά θέσεις ή συνολικά (εικ. 7) και κάμπτεται προς τα κάτω. Η χλώρωση, προχωρεί μεσονεύρια και ακολουθεί καταστροφή και πτώση των κατώτερων φύλλων.

Οι βλαστοί, είναι αδύνατοι, σκληροί και εμφανίζουν βραχυγονάτωση. Σε σοβαρές περιπτώσεις, παρατηρείται νέκρωση των κλαδιών ή ολόκληρου του φυτού. Το ριζικό σύστημα, είναι περιορισμένο και με καστανή απόχρωση. Όσον αφορά τους καρπούς, έχουμε ατελή σχηματισμό και ανομοιόμορφη ωρίμανση αυτών (εικ. 8, 9). Γενικά οι καρποί είναι μικροί και κακής ποιότητας.

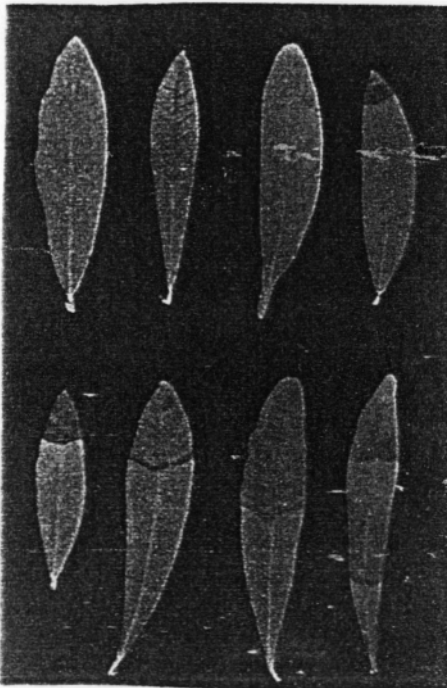
Τα λιγότερο ορατά συμπτώματα της τροφопενίας του καλίου, προκαλούν μια γενική μείωση στη ζωτικότητα του φυτού και ιδιαίτερα υποβάθμιση της σπαργής. Στις περιπτώσεις που έχουμε ξηρικές συνθήκες, τα φυτά εμφανίζουν συμπτώματα στρες, είναι άτονα και πλαδαρά. Αυτά τα φυτά είναι πιο ευαίσθητα στην ξηρασία, στις αλατούχες συνθήκες και ιδίως στις ζημιές λόγω ψύχους αλλά και στις ασθένειες. Συγκεκριμένα, η έλλειψη καλίου ευνοεί τις αδρομυκώσεις από *Fusarium* και την ανάπτυξη των νηματωδών.

Όσον αφορά την υψηλή περιεκτικότητα του καλίου στα φυτά, έχουμε μείωση της ποιότητας λόγω του ότι οι πολύ υψηλές δόσεις καλίου

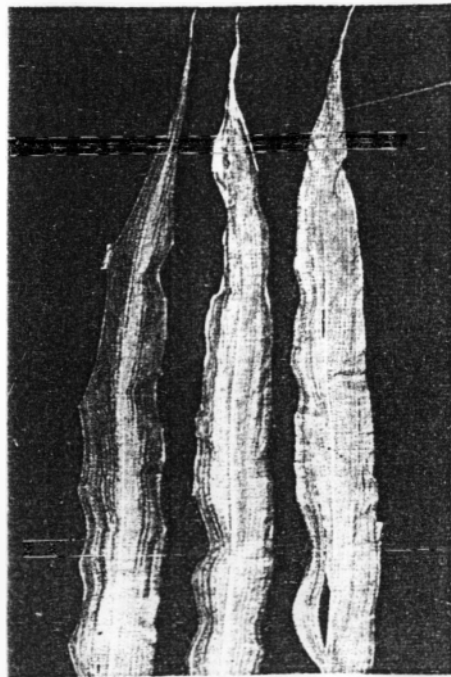
επηρεάζουν την πρόσληψη Ca και τον μεταβολισμό των κατιόντων. Επίσης οι καρποί εμφανίζουν έντονα προβλήματα πικρής στιγματώσης, καφέτιασμα της σάρκας και της καρδιάς. (Τσικαλάς, 1995), (P.A. GETHING, 1994).



Εικ. 4. Χλωρώση και νέκρωση του ελάσματος των φύλλων της αμπέλου από έλλειψη K.



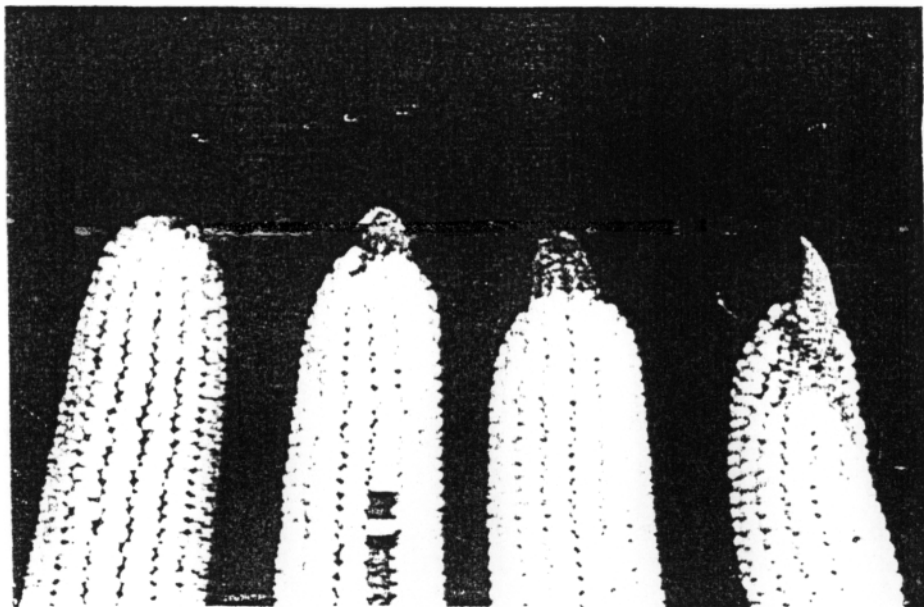
Εικ. 5. Νέκρωση του κορυφαίου τμήματος από έλλειψη K (φύλλα ελιάς)



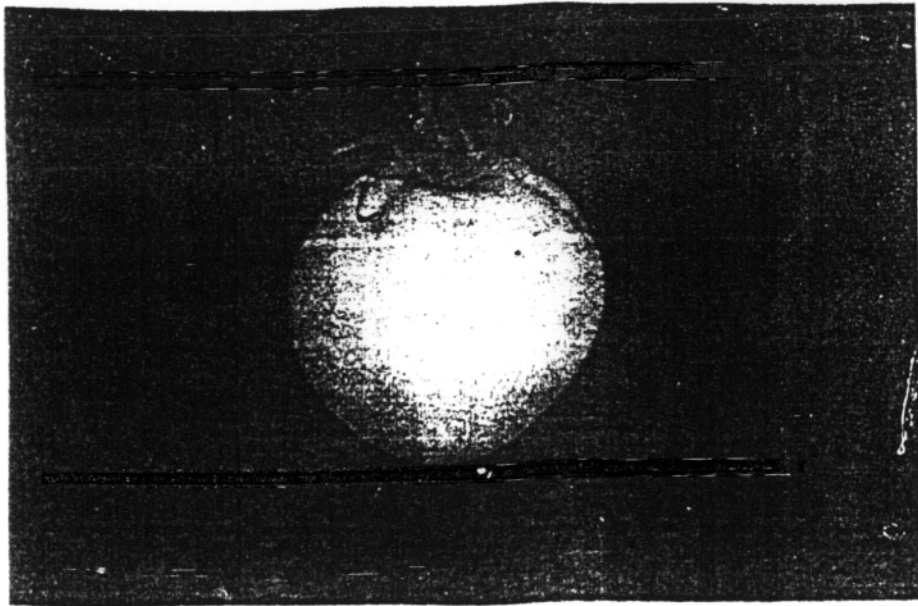
Εικ. 6. Πλευρική νέκρωση των κατώτερων φύλλων του αραβοσίτου από έλλειψη K



Εικ. 7. α) Χλωρωτικά φαινόμενα σε αρχικό στάδιο
β) Το νεκρωτικό φαινόμενο σε προχωρημένο στάδιο
(έλλειψη Κ στα ζαχαρότευτλα).



Εικ. 8. Ατελές γέμισμα των σπαθίκων στον αραβόσιτο από έλλειψη Κ.



Εικ. 9. Ανομοιόμορφη ωρίμανση της τομάτας λόγω έλλειψης K.

1.5.4. ΑΣΒΕΣΤΙΟ (Ca)

Το ασβέστιο, είναι στοιχείο απολύτως απαραίτητο στη θρέψη των φυτών. Παίρνει μέρος στη σύσταση των κυτταρικών τοιχωμάτων και συμβάλλει στη στερεότητα των ιστών. Η παρουσία Ca, είναι αναγκαία για τη διατήρηση της κανονικής υψής των κυτοπλασματικών μεμβρανών, από την οποία εξαρτάται η περατότητα και η λειτουργία των κυττάρων. Συγκεκριμένα, τα κατιόντα Ca^{++} , όταν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, δηλαδή της τάξεως 0,1 - 0,5 mmol/ lit, συμβάλλουν στο να διατηρούνται οι χαμηλές εκλεκτικότητας για την απορρόφηση των ιόντων, το οποίο είναι κύριο χαρακτηριστικό των κυτταρικών μεμβρανών. Τα κατιόντα Ca^{++} , αποτελούν επίσης κύριο παράγοντα για τη ρύθμιση του ηλεκτρικού δυναμικού των κυτταρικών μεμβρανών, έτσι ώστε όταν παρατηρείται αυξομείωση στις συγκεντρώσεις κατιόντων στο εξωτερικό μέσο, να αποφεύγονται οι μεγάλες διακυμάνσεις αυτού. Ακόμα τα Ca^{++} , βοηθάνε στο να ενεργοποιηθούν οι ΑΤΡάσες, οι οποίες

βρίσκονται στις κυτταρικές μεμβράνες και συμβάλλουν στην μεταφορά των ιόντων. Βοηθάνε επίσης, στη διακίνηση των φυτοορμόνων (ινδολυλοξεικού οξέος, γιββεριλλινών κ.λπ.) μέσω των κυτταρικών μεμβρανών, των φυτικών κυττάρων και των φυτικών ιστών.

Τέλος, οι μεταβολές της περατότητας της κυτταρικής μεμβράνης στα ιόντα, καθώς και οι διεργασίες αύξησης των κυτταρικών τοιχωμάτων ρυθμίζονται απ' τα κατιόντα Ca^{++} .

Μετέχει στην αφομοίωση των νιτρικών αλάτων και συνεπώς έμμεσα στη σύνθεση πρωτεϊνών. Μέσα στα κύτταρα, υπάρχουν ειδικές πρωτεΐνες, οι οποίες σχηματίζουν σύμπλοκα με το ασβέστιο και στη συνέχεια το διοχετεύουν για να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες αντιδράσεις ανάλογα με τις ανάγκες του μεταβολισμού.

Το ασβέστιο εξουδετερώνει τα οργανικά οξέα (κυρίως το οξαλικό) που σχηματίζονται κατά το μεταβολισμό και μειώνει τη δυσμενή επίδραση του K^+ . Αυτό συμβαίνει όταν έχουμε υψηλές συγκεντρώσεις Ca^{++} το οποίο επιδρά αρνητικά στην απορρόφηση K^+ αλλά όταν οι συγκεντρώσεις Ca^{++} είναι χαμηλές επιδρά θετικά στην απορρόφηση K^+ . Όταν τώρα οι συγκεντρώσεις K^+ , είναι υψηλές επιδρούν αρνητικά στην απορρόφηση Ca^{++} .

Ένας άλλος ρόλος του Ca^{++} είναι ότι βοηθάει στη βλάστηση των γυρεοκόκκων, στη διείσδυσή τους εντός του στύλου του υπέρου και στην προστασία τους από χαμηλά pH και τοξικές ουσίες.

Ακόμα είναι απαραίτητο για τη συμβίωση των βακτηρίων (*Rhizobium*) και επιβραδύνει το γήρασμα και την πτώση των φύλλων.

Στο εδαφικό διάλυμα, συναντάμε το ασβέστιο με τη μορφή Ca^{++} και ως ανταλλάξιμο Ca, που είναι προσροφημένο απ' τα κolloειδή του εδάφους. Σε ουδέτερα εδάφη, αποτελεί το επικρατέστερο των

εναλλακτικών κατιόντων και καλύπτει το 50 - 85% της συνολικής ικανότητας των εδαφών. Όταν όμως το pH είναι υψηλό ($\text{pH} > 8.5$), συναντάμε το Ca σε σημαντικές συγκεντρώσεις ως ιζήματα ανθρακικού ή θειϊκού Ca.

Τα φυτά, απορροφούν το Ca με τη μορφή του κατιόντος Ca^{++} . Οι ασβεστούχες ενώσεις που συναντώνται μέσα στα κύτταρα, είναι συνήθως οξαλικό ή ανθρακικό ασβέστιο και σπανιότερα φωσφορικό ή θειϊκό ασβέστιο.

Η περιεκτικότητα του Ca^{++} στους φυτικούς ιστούς και κυρίως στα φύλλα είναι της τάξεως 0,04 - 7,0% επί ξερής βάσης. Αυτό εξαρτάται, από το είδος του φυτού, το είδος του οργάνου και ιστού, τη φυσιολογική κατάσταση και την ηλικία του φυτού. Έτσι ιδιαίτερα πλούσιοι σε ασβέστιο είναι οι χλωροπλάστες όπου συναντάμε το 50% του συνολικού ασβεστίου των ιστών.

Στο ριζικό σύστημα, υπάρχουν μικρές ποσότητες Ca^{++} σε σχέση με το υπέργειο τμήμα και συγκεκριμένα τα φύλλα. Μικρές ποσότητες Ca^{++} , συναντάμε επίσης στους καρπούς και ιδιαίτερα στα σπέρματα. Μεγάλη περιεκτικότητα Ca^{++} , βρίσκουμε στα μεγαλύτερης ηλικίας όργανα και αυτό οφείλεται στο ότι η μετακίνηση του ασβεστίου είναι κυρίως παθητική. Λόγω αυτής της παθητικότητας, το Ca μετακινείται χωρίς εξαίρεση προς τα άκρα των βλαστών και αυτό εξηγεί τη συγκέντρωση μεγάλων ποσοτήτων Ca στα μεγαλύτερης ηλικίας όργανα.

Γενικά, όσον αφορά την περιεκτικότητα του Ca στα φυτά, διακρίνουμε δύο κατηγορίες φυτών:

- α) Φυτά, με υψηλότερη περιεκτικότητα Ca^{++} π.χ. ψυχανθή, εσπεριδοειδή, βαμβάκι κ.ά.

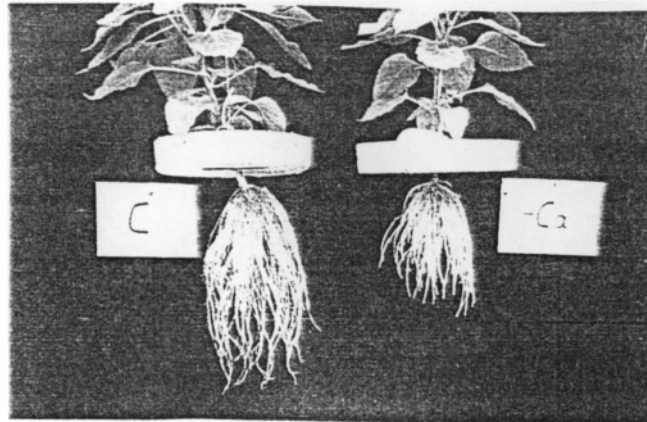
β) Φυτά, με χαμηλότερη περιεκτικότητα Ca^{++} π.χ. καλαμπόκι, βρώμη, σιτάρι, κ.ά.

Η περιεκτικότητα των υπόλοιπων φυτών, κυμαίνεται μεταξύ των δύο ακραίων αυτών κατηγοριών.

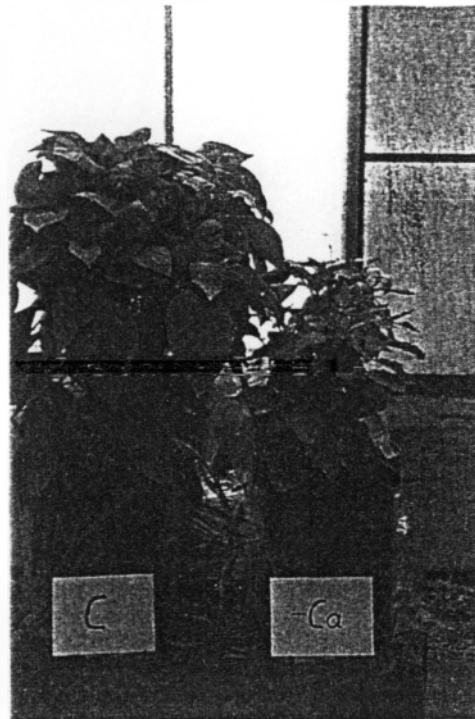
Τα συμπτώματα τροφοπενίας Ca, εμφανίζονται ή είναι πιο έντονα στα νεαρά φύλλα και στα τμήματα των βλαστών. Όσον αφορά τα νεαρά φύλλα που βρίσκονται στο άκρο των βλαστών, παραμορφώνονται και παρατηρείται "καρούλιασμα". Επίσης εμφανίζεται χλώρωση και νεκρώνεται η κορυφή ή η περιφέρεια του ελάσματος. Οι μίσχοι και οι ιστοί του μεσοφύλλου καταστρέφονται. Νέκρωση παρατηρείται στους ακραίους οφθαλμούς και στις κορυφές των βλαστών. Τα άκρα των ριζών, παρουσιάζουν μικρή διακλάδωση, ελαφριά διόγκωση και σε μεγάλο βαθμό έλλειψης Ca, οι ρίζες σαπίζουν (εικ. 10). Αυτό έχει ως συνέπεια, να αδυνατούν τα φυτά να προσλαμβάνουν νερό και θρεπτικά στοιχεία (εικ. 11). Ακόμα, οι ποδίσκοι των ανθέων καταστρέφονται, οι καρποί έχουν ξηρή κορυφή ή νεκρωτικές κηλίδες (εικ. 12, 13 και 14) και η ποιότητα των φρούτων υποβαθμίζεται. Στα φρούτα επίσης, παρουσιάζεται εσωτερικό σάπισμα.

Η έλλειψη Ca, προκαλεί διαρροή των κυτταρικών μεμβρανών μ' αποτέλεσμα να χάνουν τον έλεγχο στην κυκλοφορία των ιόντων.

Συμπτώματα τοξικότητας Ca δεν παρουσιάζονται συνήθως στα φυτά. Το πρόβλημα όμως που δημιουργείται, είναι ότι αυξημένες ποσότητες Ca προκαλούν έλλειψη K ή Mg ανάλογα με το πιο στοιχείο θα επηρεαστεί πρώτο λόγω της συγκέντρωσής του (Νιάβης, 1981).



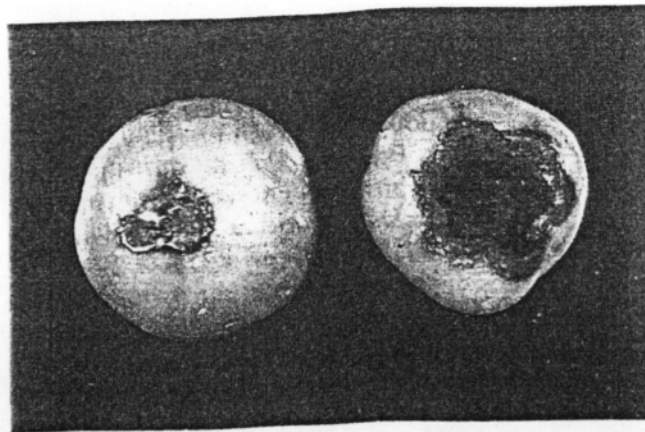
Εικ. 10. Η ρίζα περιορίζεται λόγω έλλειψης Ca (φυτό πιπεριά).



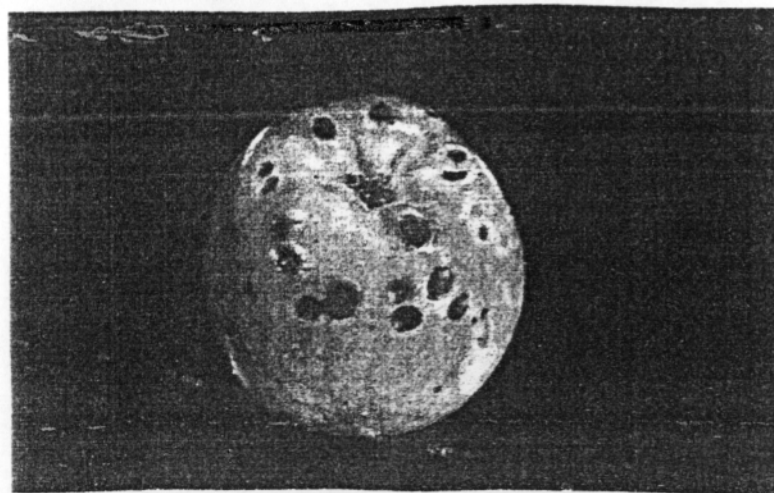
Εικ. 11. Φυτά πιπεριάς που αναπτύχθηκαν σε υγρό θρεπτικό υπόστρωμα. Το αριστερό φυτό δέχτηκε πλήρες και το δεξιό ελλιπές σε Ca θρεπτικό διάλυμα.



Εικ. 12. Νέκρωση των ιστών του καρπού της πιπεριάς λόγω έλλειψης Ca (Ξερή κορυφή).



Εικ. 13. Ξερή κορυφή της τομάτας λόγω έλλειψης Ca.



Εικ. 14. Η έλλειψη προκαλεί νεκρωτικές κηλίδες στο μήλο και η ασθένεια είναι γνωστή ως "πικρή κηλίδωση". Εμφανίζεται μετά τη συγκομιδή και όταν τα μήλα βρίσκονται στο ψυγείο.

1.5.5. Μαγνήσιο (Mg)

Το μαγνήσιο, είναι απολύτως απαραίτητο στοιχείο για τη ζωή όλων των κυττάρων, μιας και συμμετέχει σε πολλές μεταβολικές αντιδράσεις.

Ο πιο γνωστός ρόλος όμως του Mg, είναι η συμμετοχή του στη μοριακή σύνθεση της χλωροφύλλης, η οποία περιέχει 2,7% Mg και αυτό αντιπροσωπεύει το 10% του ολικού Mg των φύλλων. Έτσι, μιας και αποτελεί συστατικό της χλωροφύλλης, επιδρά έμμεσα στη λειτουργία της φωτοσύνθεσης.

Το Mg επίσης, αποτελεί ενεργοποιό παράγοντα για διάφορα ένζυμα που έχουν σχέση με το μεταβολισμό της ενέργειας. Έχει διαπιστωθεί, ότι το μαγνήσιο ενεργοποιεί πιο πολλά ένζυμα από κάθε άλλο στοιχείο, όπως είναι οι φωσφοκινάσες, οι οποίες περιέχουν σουλφυδριλικές ομάδες (-SH) και ένζυμα του τρικαρβοξυλικού κύκλου.

Ένας άλλος ρόλος του Mg, είναι η συμβολή στη διατήρηση της οργανικής και λειτουργικής δραστηριότητας των κυτταρικών οργανιδίων, όπως των μιτοχονδρίων, των χλωροπλαστών κ.ά. Συμβάλλει επίσης, στη δομή και στη λειτουργική αρτιότητα των ριβοσωμάτων και σύνθεση των πρωτεϊνών.

Ακόμα, δρα καταλυτικώς στο σχηματισμό ATP και χρησιμεύει ως σύνδεσμος μεταξύ αυτού και του ενζύμου. Η μεταβολική δραστηριότητα του Mg, το καθιστά απαραίτητο σε βασικές λειτουργίες του φυτού, εκτός απ' τη φωτοσύνθεση που αναφέραμε, όπως είναι ο μεταβολισμός των λιπιδίων, των υδατανθράκων και του φωσφόρου.

Στο εδαφικό διάλυμα, το Mg βρίσκεται σαν ανταλλάξιμο, που είναι προσροφημένο απ' τα κολλοειδή του εδάφους και αποτελεί το 1-2% του συνολικού Mg, σαν κατιόν Mg^{++} .

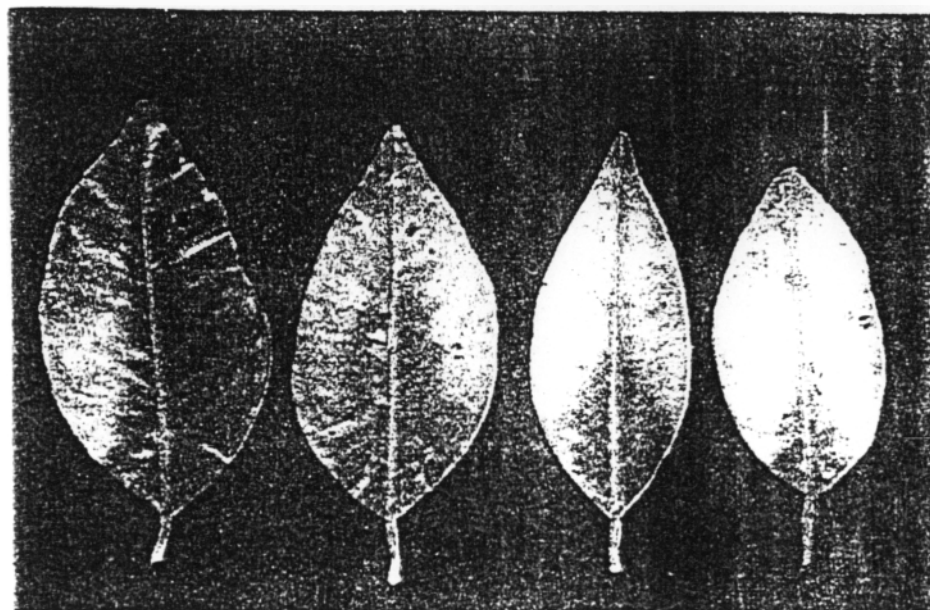
Θα πρέπει ν' αναφέρουμε ότι το Mg^{++} , είναι ο κύριος ανταγωνιστής του K^+ και του Ca^{++} έτσι ώστε υψηλές συγκεντρώσεις K^+ ή Ca^{++} προκαλούν έλλειψη Mg^{++} και το αντίθετο. Επιδρά όμως θετικά στην απορρόφηση των φωσφορικών απ' τα φυτά. Έτσι, υψηλές συγκεντρώσεις μαγνησίου, ευνοούν την απορρόφηση φωσφορικών και το αντίθετο.

Τα φυτά προσλαμβάνουν το μαγνήσιο με τη μορφή του κατιόντος Mg^{++} , το οποίο εναποθηκεύεται κυρίως στο έλασμα των φύλλων. Το 60 - 85% του συνολικού Mg^{++} , βρίσκεται με τη μορφή χαλαρού δεσμού με ένζυμα και κυτταρικά οργανίδια (χλωροπλάστες, μιτοχόνδρια, ριβοσώματα, πυρήνα). Το 50% του συνολικού μαγνησίου που βρίσκεται στους χλωροφυλλούχους ιστούς, το συναντάμε στους χλωροπλάστες. Επίσης στα σπέρματα, σημαντικά ποσά Mg^{++} βρίσκονται στη φυτίνη ως άλας με το φυτινικό οξύ.

Γενικά, η περιεκτικότητα του Mg^{++} , είναι μεγαλύτερη στα φύλλα και στα σπέρματα και μικρότερη, στους λιγότερο ενεργούς ιστούς. Στα φύλλα, η περιεκτικότητα Mg^{++} κυμαίνεται από 0,05 έως 2,0% επί ξερής βάσης. Συγκεκριμένα, στα περισσότερα αγροστώδη κυμαίνεται από 0,1 - 0,2% επί ξερής βάσης, ενώ στα περισσότερα καλλιεργούμενα δικότυλα φυτά από 0,30 - 0,60%.

Όταν όμως η περιεκτικότητα Mg^{++} , πέσει κάτω από αυτά τα επίπεδα, τότε αρχίζουν να εμφανίζονται τα συμπτώματα τροφопενίας Mg^{++} που ως επί το πλείστον είναι εντοπισμένα στα πιο ηλικιωμένα φύλλα. Αρχικά, εμφανίζεται περιφερειακή χλώρωση των φύλλων, που αργότερα γίνεται πλευρική ή μεσονευρία, μεταξύ των κύριων νευρώσεων. Μερικές φορές, αντί για χλώρωση παρουσιάζονται μεταχρωματισμοί πορφυρού και ερυθρού χρώματος, ενώ σπάνια έχουμε νέκρωση των φύλλων.

Επίσης οι ρίζες είναι περιορισμένης ανάπτυξης, η ωρίμανση των καρπών επιβραδύνεται και σημειώνεται καρπόπτωση.



Εικ. 15. Διάφορα στάδια χλώρωσης των φύλλων πορτοκαλιάς από έλλειψη Mg.

1.5.6. Θείο (S)

Το θείο, είναι στοιχείο απαραίτητο στη ζωή των φυτών, γιατί παίρνει μέρος στις πυρηνικές οργανικές ενώσεις, ενώ παράλληλα επηρεάζει το σχηματισμό της χλωροφύλλης και των φυτικών λαδιών.

Αποτελεί συστατικό των αμινοξέων κυστίνη, κυστεΐνη ($HS \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$) και της μεθειονίνης ($CH_3S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$). Οι ουσίες αυτές είναι ελεύθερες μέσα στα κύτταρα ή αποτελούν τους δομικούς λίθους των πρωτεϊνών. Ένας από τους κύριους ρόλους του θείου στη σύνθεση πρωτεϊνών και πολυπεπτιδίων, είναι ο σχηματισμός δεσμών -S-S- οι οποίοι συντελούν στη σύζευξη των ενζυμικών πρωτεϊνών.

Το ζεύγος κυστεΐνη-κυστίνη, αποτελεί ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα, το οποίο ενεργεί ως δότης ή δέκτης H^+ , ανάλογα με τις μεταβολικές συνθήκες. Το τριπεπτιδίο γλουταθειόνη και το θειοκτικό

οξύ σχηματίζουν ανάλογα οξειδοαναγωγικά συστήματα, τα οποία λαμβάνουν μέρος στο μεταβολισμό του φυτού.

Οι φερρεδοξίνες, είναι μια άλλη ομάδα θειούχων οργανικών ενώσεων με ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Οι ουσίες αυτές, περιέχουν ίσο αριθμό ατόμων S και Fe και παίρνουν μέρος στην αναγωγή του CO₂ κατά τη φωτοσύνθεση, των θειϊκών (SO₄²⁻) και του αζώτου κατά τη συμβιωτική δέσμευση αυτού. Επίσης, είναι απαραίτητες για τη σύνθεση του γλουταμικού οξέος.

Οι βιταμίνες ανευρίνη και βιοτίνη, περιέχουν θείο και επεμβαίνουν σε διάφορες φάσεις του μεταβολισμού. Οι ουσίες αυτές, καθώς και το θειοκτικό οξύ, συμβάλλουν στην οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση του πυροσταφυλικού και α-κετογλουταρικού οξέος στον κύκλο του Krebs. Στις αντιδράσεις αυτές, συμμετέχει και το συνένζυμο A στο οποίο η δραστική ομάδα είναι η ρίζα SH που χρησιμεύει για τη μεταφορά ακετυλοομάδων κατά το μεταβολισμό των υδατανθράκων, των λιπιδίων και των πρωτεϊνών.

Επίσης, το θείο συμμετέχει στη δομή εστέρων του ισοθειοκυανικού οξέος, τους οποίους συναντάμε στα γλυκοζίδια εστέρων θειϊκού οξέος με πολυσακχαρίτες και στο μόριο της πενικιλίνης.

Τέλος το θείο, παίζει ρόλο κατά τη φωτοσύνθεση των θειοβακτηρίων και συναντάται σε διάφορα γλυκοσίδια όπως το μουσταρδέλαιο και η θειόλη, που δίνουν το χαρακτηριστικό άρωμα και γεύση στα σταυρανθή και στα *Lilia ceae*.

Το συνολικό εδαφικό θείο, είναι της τάξης του 0,1 - 1,5% και περιέχει οργανικό θείο, θειϊκά άλατα (Na, Mg και Ca), θειούχα άλατα και στοιχειακό θείο. Το ανόργανο θείο, απαντά κυρίως σαν θειϊκά άλατα (κυρίως Na, Mg και Ca) στο εδαφικό διάλυμα, καθώς και σαν θειϊκό

ανιόν. Σε πολύ χαμηλό pH, τα θειϊκά ιόντα προσροφούνται από τα ένυδρα οξειδία Al και Fe και πυριτικούς αργίλους κυρίως με κρυσταλλικό πλέγμα του τύπου 1:1. Όταν το pH όμως είναι μεγαλύτερο από 7, τότε σχηματίζεται γύψος (CaSO_4), ο οποίος κατακάθεται και παραμένει αδιάλυτος.

Κατά κύριο λόγο, οι μεγαλύτερες ποσότητες θειϊκών βρίσκονται στο υπέδαφος. Ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει και η μορφή του SO_2 που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα και συμμετέχει εν μέρει στη διατροφή των φυτών. Το SO_2 εκλύεται (από διάφορες βιομηχανίες και κατά την καύση των υγρών καυσίμων) στην ατμόσφαιρα, παρασύρεται απ' τα ρεύματά της σε μακρινές αποστάσεις και μέσω της βροχής καταλήγει στο έδαφος. Κατά αυτόν τον τρόπο τα εδάφη των βιομηχανικών χωρών αλλά και των γειτονικών τους εμπλουτίζονται συνεχώς με θείο.

Σε γενικές γραμμές, οι μορφές με τις οποίες τα φυτά προσλαμβάνουν το θείο, είναι σαν θειϊκό ανιόν SO_4^{--} από το έδαφος, το οποίο ανάγεται πολύ γρήγορα μέσα στα κύτταρα και ενσωματώνεται σε οργανικά μόρια. Μπορούν όμως να το προσλάβουν και σαν SO_2 με τα φύλλα από την ατμόσφαιρα.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα του θείου στα φυτά, κυμαίνεται από 0,06 έως 1,5%. Αυτό εξαρτάται από το φυτικό είδος και το στάδιο ανάπτυξής του. Έτσι τα σταυρανθή παρουσιάζουν τριπλάσια συγκέντρωση θείου έναντι φωσφόρου ενώ τα χεδρωπά παρουσιάζουν την ίδια συγκέντρωση σ' αυτά τα στοιχεία.

Όταν όμως η περιεκτικότητα του S στα φυτά, πέσει κάτω από το 0,15%, τότε αρχίζουν να εμφανίζονται συμπτώματα τροφопενίας που είναι παρόμοια μ' εκείνα του αζώτου. Διαφέρουν μόνο στο ότι η χλώρωση, εμφανίζεται στα νεότερα φύλλα ενώ κατά την τροφопενία αζώτου εμφανίζεται στα πιο παλιά φύλλα. Παρατηρούμε επίσης την εμφάνιση

κίτρινων ή ερυθρών μεταχρωματισμών, όχι όμως και νεκρώσεων. Οι βλαστοί είναι λεπτοί και δύσκαμποι, ενώ οι ρίζες γίνονται πιο μακριές απ' ότι είναι οι κανονικές με εξαίρεση τις ρίζες των λαχανικών που μειώνονται.

Τα φρούτα έχουν ανοικτό πράσινο χρώμα και δεν είναι χυμώδη.

Γενικά όμως, σε κανονικές συνθήκες καλλιέργειας δεν εμφανίζεται τροφοπενία S και αυτό γιατί τα λιπάσματα και τα γεωργικά φάρμακα εφοδιάζουν το έδαφος με S. Η τροφοπενία S, συνήθως παρατηρείται σε εδάφη φτωχά που δεν λιπαίνονται, όταν τα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται δεν περιέχουν θείο, μετά από έντονη έκπλυση των εδαφών και τέλος σε περίοδο ξηρασίας. (Τσικαλάς, 1995, Νιαβής, 1981).

1.6. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

1.6.1. Σίδηρος (Fe)

Ο σίδηρος, είναι απαραίτητος για τη σύνθεση της χλωροφύλλης, παρόλο που δε μετέχει στο μόριό της. Το μεγαλύτερο ποσοστό του σιδήρου που απαιτείται από τα φυτά, χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό των χλωροπλαστών, οι οποίοι περιέχουν σχεδόν το 80% του ολικού σιδήρου των φυτών.

Ο σίδηρος, σχηματίζει με τις πορφυρίνες, σιδηροπορφυρίνες, οι οποίες αποτελούν προσθετικές ομάδες διαφόρων οξειδωτικών ενζύμων που δρουν κατά την αναπνοή, τη φωτοσύνθεση και τη συμβιωτική δέσμευση του αζώτου. Σε άλλες περιπτώσεις, ο Fe αποτελεί αναπόσπαστο μέρος πρωτεϊνών, οι οποίες συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και συντελούν στη μεταφορά ηλεκτρονίων (φωτοσύνθεση, αναγωγή SO_4^{2-} και NO_3^- , αφομοίωση αζώτου).

Δύο χαρακτηριστικές ιδιότητες του σιδήρου μέσα στο φυτό, είναι ο σχηματισμός χημικών ενώσεων με διάφορα οργανικά μόρια και η σχετικά εύκολη μεταβολή του σθένους του ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$).

Στα εδάφη τον συναντάμε ως Fe^{3+} και ως Fe^{2+} , υπό τη μορφή ένυδρων οξειδίων, σαν συστατικό του κρυσταλλικού πλέγματος ορισμένων πρωτογενών πυριτικών ορυκτών, σαν δυσδιάλυτο ανθρακικό και σχετικά ευδιάλυτο διττανθρακικό σίδηρο, σαν φωσφορικό σίδηρο και στα θειούχα ορυκτά. Η διαλυτότητα και η μορφή με την οποία προσλαμβάνεται απ' τα φυτά ο Fe, ρυθμίζεται απ' το pH. Έτσι όταν το pH είναι 3, η διαλυτότητα είναι ικανή να καλύψει τις ανάγκες των φυτών και στην περίπτωση αυτή επικρατεί ο Fe^{3+} που σχηματίζει δυσδιάλυτα φωσφορικά άλατα. Σε pH 4, η διαλυτότητά του είναι τέτοια, που μπορεί να καλύψει το 1% των αναγκών των φυτών. Σε ουδέτερα και ελαφρώς αλκαλικά εδάφη, ο Fe προσλαμβάνεται με τη μορφή οργανικών συμπλόκων του σιδήρου που ονομάζονται **χηλικές ενώσεις**.

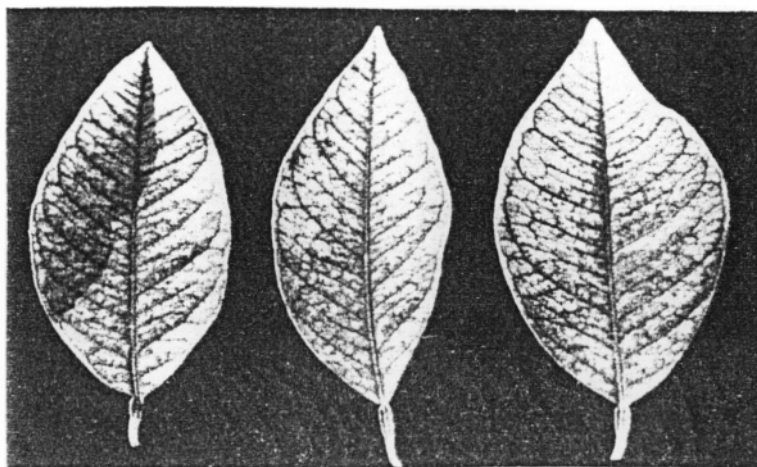
Οι ενώσεις αυτές, βοηθάνε στο να αυξάνεται η διαθεσιμότητα του Fe και άλλων βαρέων μετάλλων, έστω κι αν οι εδαφικές συνθήκες δεν είναι ευνοϊκές. Επίσης, συμβάλλουν στη διακίνηση όλων των μετάλλων, εκτός του καλίου, μέσα στο φυτό. Τα τελευταία χρόνια, έχουν δημιουργηθεί και συνθετικές χηλικές ενώσεις, οι οποίες για να είναι χρήσιμες, θα πρέπει να είναι ανθεκτικές στους μικροοργανισμούς του εδάφους, ώστε να μη διασπώνται εύκολα. Επίσης, να έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν σύμπλοκα ενώσεων με ορισμένα ιόντα και να μην υπάρχει ανταγωνισμός με τ' άλλα κατιόντα του εδάφους.

Απ' τις συνθετικές χηλικές ενώσεις, ξεχωρίζει το EDTA (αιθυλενοδιαμινοτετρα-οξικό οξύ), το οποίο σχηματίζει μια σταθερή χηλική ένωση με το Fe^{3+} και μια λιγότερο σταθερή με το Fe^{2+} . (Τσαπικούνης, 1995).

Τα φυτά, προσλαμβάνουν το σίδηρο με τη μορφή Fe^{2+} αλλά και με τη μορφή οργανικών συμπλόκων και ως Fe^{+++} . Η ενεργός μορφή όμως που λαμβάνει μέρος στο μεταβολισμό, είναι του Fe^{2+} και η περιεκτικότητά του στα φύλλα κυμαίνεται από 10 ppm έως 1000 ppm ή και περισσότερο. Όσον αφορά τη σχέση του Fe με τ' άλλα στοιχεία μέσα στο φυτό, υψηλές συγκεντρώσεις P τον επηρεάζουν αρνητικά και το N τονίζει την έλλειψή του. Το K, αυξάνει την κινητικότητα και διαλυτότητα του Fe και τα όξινα ανθρακικά ιόντα επεμβαίνουν στη μετακίνησή του μέσα στο φυτό.

Όταν η περιεκτικότητα του Fe^{2+} στα φύλλα, κυμαίνεται από 10-80 ppm επί ξερής βάσης, τότε τα φυτά αρχίζουν να εμφανίζουν συμπτώματα τροφοπενίας Fe. Τα συμπτώματα αυτά, εμφανίζονται στα φύλλα, όπου παρατηρείται λεπτό δίκτυο πράσινων νευρώσεων και σε προχωρημένο στάδιο πλήρης αποχρωματισμός του ελάσματος (κίτρινο ή κιτρινόλευκο) (εικ. 16, 17, 18). Σπάνια έχουμε νέκρωση της κορυφής και της περιφέρειας του ελάσματος.

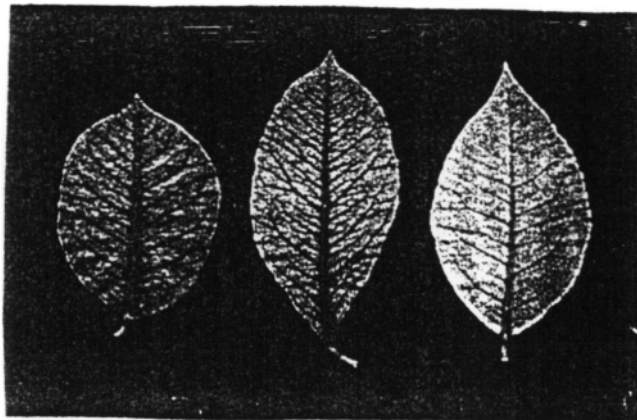
Συμπτώματα τοξικότητας Fe, δεν εμφανίζονται συχνά, αλλά όταν εμφανιστούν παρουσιάζονται μικρές καφέ κηλίδες στα φύλλα, ενώ ολόκληρο το φύλλο παίρνει ένα μπρούτζινο χρώμα. (Τσικαλάς, 1995).



Εικ. 16. Έντονη χλώρωση σε φύλλα πορτοκαλιός λόγω έλλειψης Fe.



Εικ. 17. Γενικό κιτρίνισμα δέντρων ροδακινιάς λόγω έλλειψης Fe.



Εικ. 18. Συμπτώματα χλώρωσης σε φύλλα λεμονιάς λόγω έλλειψης Fe.

1.6.2. Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο, δρα ως ενεργοποιητής διαφόρων ενζύμων που μετέχουν στο μεταβολισμό των υδατανθράκων, των λιπιδίων, του φωσφόρου, στην υδρόλυση της πρωτεΐνης, στην αποκαρβοξυλίωση στον κύκλο του KREBS, και στην αναγωγή του νιτρικού αζώτου σε αμμωνιακό, μέσα στο φυτό. Τα ιόντα Mn^{++} , χρησιμεύουν ως σύνδεσμοι μεταξύ των ATP και του ενζυμικού συμπλόκου. Επίσης, το μαγγάνιο είναι απαραίτητο σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις κατά το φαινόμενο της φωτοσύνθεσης και φαίνεται να επιδρά στη σύνθεση της χλωροφύλλης, παρόλο που δεν αποτελεί συστατικό του μορίου της.

Ορισμένοι ερευνητές, υποστηρίζουν ότι το Mn ρυθμίζει την ποσότητα του Fe^{2+} μέσα στο φυτό εφ' όσον οξειδώνει αυτόν σε Fe^{3+} . Έτσι, όταν υπάρχει μεγάλη ποσότητα Mn μέσα στο φυτό, μετατρέπει όλη την ποσότητα του Fe^{2+} σε Fe^{3+} μ' αποτέλεσμα να έχουμε έλλειψη Fe^{2+} . Αντίθετα, έντονη συσσώρευση Fe^{2+} , προκαλείται από έλλειψη Mn, μ' αποτέλεσμα στα φυτά να εμφανιστούν συμπτώματα τοξικότητας Fe^{2+} . Έτσι, η ανάπτυξη του φυτού, καθορίζεται από τη σχέση Fe/Mn η οποία θα πρέπει να έχει τιμή που να κυμαίνεται από 1,5 - 2,5. (Καλτσίκης και συν., 1985).

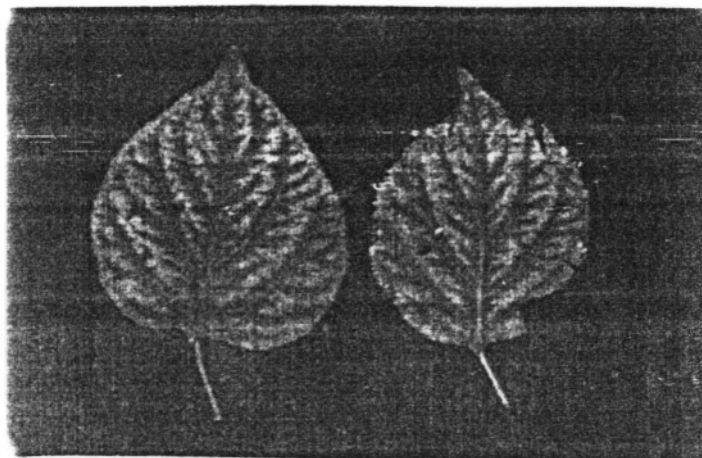
Στο έδαφος, συναντάμε το Mn με δισθενή, τρισθενή και τετρασθενή μορφή, ανάλογα με τις επικρατούσες οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Επικρατεί όμως η δισθενής μορφή του μαγγανίου, δηλαδή Mn^{2+} , η οποία επηρεάζεται απ' το εδαφικό pH. Έτσι μέχρι pH 7, είναι σταθερή ενώ πάνω από αυτή την τιμή δημιουργούνται ενώσεις μικρής διαλυτότητας.

Τα φυτά, προσλαμβάνουν το Mn με τη μορφή Mn^{2+} και η περιεκτικότητά του στα φύλλα, κυμαίνεται από 10 - 50 ppm επί ξερής βάσης. Μπορεί όμως να φτάσει και σε υψηλότερες τιμές χωρίς να προκαλέσει προβλήματα τοξικότητας π.χ. μπαμπάκι 700 ppm, γλυκοπατάτα 1380 ppm.

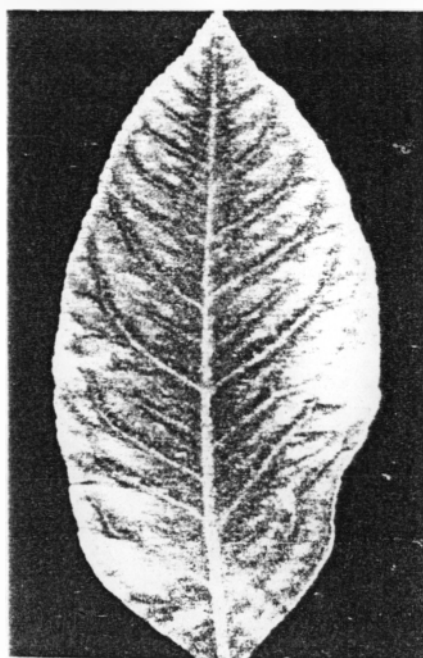
Η έλλειψη μαγγανίου, εκδηλώνεται με μεσονεύρια χλώρωση, η οποία δεν είναι τόσο έντονη όσο στην τροφοπενία Fe (εικ. 19, 20). Σε προχωρημένο στάδιο, οι χλωρωτικοί ιστοί αποκτούν καστανωπή απόχρωση, εμφανίζουν διάσπαρτες νεκρωτικές κηλίδες (εικ. 21) και έχουμε πρόωρη πτώση αυτών. Στους βλαστούς, παρατηρείται νέκρωση των κορυφών και η ανάπτυξή τους γενικά είναι μικρή. Μικρή ανάπτυξη, παρατηρείται και στο ριζικό σύστημα, το οποίο καταστρέφεται από προσβολές μικροοργανισμών. Τα άνθη, παρουσιάζουν έντονη στειρότητα

και οι ανθοφόροι οφθαλμοί κιτρινίζουν και πέφτουν. Τα φυτά γενικά, είναι ευαίσθητα σε μερικές ασθένειες από μύκητες.

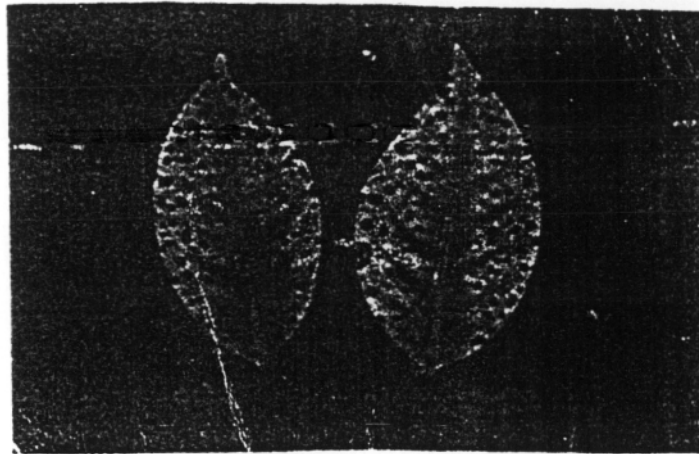
Η τοξικότητα Μn, εκδηλώνεται με καφέ κηλίδες στα φύλλα, που έχουν μια περιμετρική χλωρωτική ζώνη ή κύκλο. Επίσης σε φρούτα με σκληρά σπέρματα και κυρίως στα μήλα, παρατηρούνται μαύρες κηλίδες που ονομάζονται "ιλαρά". (Τσικαλάς, 1995).



Εικ. 19. Μεσονεύρια χλώρωση φύλλων βερυκοκιάς λόγω έλλειψης Μn.



Εικ. 20. Οι μεσονεύριες επιφάνειες είναι κιτρινοπράσινες λόγω έλλειψης Μn (φύλλο λεμονιάς).



Εικ. 21. Εμφάνιση νεκρωτικών κηλίδων σε φύλλα καμέλιας από έλλειψη Μn.

1.6.3. Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος, συμμετέχει στο σχηματισμό της χλωροφύλλης, παρόλο που δεν υπεισέρχεται στη δομή του μορίου της.

Ο Zn, συμμετέχει επίσης σε διάφορες ενζυμικές διεργασίες και χρησιμεύει όπως το Mg και το Mn, για τη σύνδεση ενζύμου και υποστρώματος. Μπορεί όμως να αντικαθίσταται από το Mg ή το Mn, στις διεργασίες αυτές που δεν έχει εξειδικευμένη δραστηριότητα.

Εξειδικευμένη δράση, παρουσιάζει ως ενεργοποιητής της καρβονικής ανυδράσης¹. Επίσης, είναι απαραίτητος για το μεταβολισμό του αζώτου, των υδατανθράκων και τη σύνθεση RNA και ριβοσωμάτων. Απαραίτητος είναι και για τη σύνθεση της θρυπτοφάνης, η οποία είναι σπουδαίο συστατικό των πρωτεϊνών και μια σύνθεση από την οποία τελικά παράγεται το υδρολοοξικό οξύ. (Καλτσίκης και συν., 1985).

Ο εδαφικός Zn, προέρχεται από σιδηρομαγνητικά και δευτερογενή πυριτικά ορυκτά της αργίλου. Στο έδαφος, βρίσκεται με τη μορφή

¹ Η καρβονική ανυδράση εδράζεται στους χλωροπλάστες και ασκεί ρυθμιστική επίδραση στο pH ($H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$).

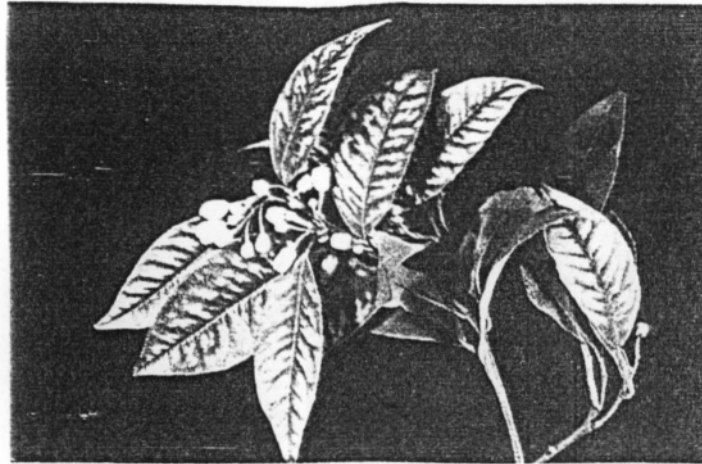
δισθενούς κατιόντος, Zn^{++} , του ανταλλάξιμου Zn και του οργανικού Zn. Κυρίως όμως τον συναντάμε με τη μορφή του κατιόντος Zn^{++} , η συγκέντρωση του οποίου μειώνεται κατά 100 φορές, για κάθε αύξηση της τιμής του pH κατά μία μονάδα. Εκτός απ' τη συγκέντρωση, επηρεάζεται και η αφομοιωτικότητα του Zn^{++} από το pH, η οποία μειώνεται όταν αυξάνεται το pH. Η αφομοιωτικότητά του, μειώνεται επίσης όταν υπάρχουν στο έδαφος μεγάλες ποσότητες φωσφόρου γιατί υπάρχει μια αλληλεπίδραση μεταξύ του Zn και του P.

Ο ψευδάργυρος, προσλαμβάνεται απ' τα φυτά με τη μορφή του δισθενούς κατιόντος Zn^{++} και η περιεκτικότητά του στα ώριμα φύλλα κυμαίνεται από 15 ppm έως 50 ppm επί ξερής βάσης. Μερικά φυτικά είδη, δεν παρουσιάζουν συμπτώματα έλλειψης Zn^{++} ακόμα και κάτω από 12 ppm, ενώ μερικά άλλα μπορεί να έχουν συγκεντρώσεις μέχρι και 100 ppm χωρίς να έχουν προβλήματα τοξικότητας. Χαρακτηριστικό όμως του Zn^{++} , είναι ότι πολλές φορές και μια μικρή απόκλιση της τάξεως δηλαδή 1-2 ppm, είναι ικανή να δημιουργήσει πρόβλημα μεταξύ έλλειψης και επάρκειας.

Η τροφοπενία ψευδαργύρου, εκδηλώνεται με μικροφυλλία και χλωρωτική κηλίδωση ή ομοιόμορφη ελάττωση του πράσινου χρώματος των φύλλων (εικ. 22, 23). Σπανιότερα παρατηρούνται νεκρώσεις του ελάσματος. Οι βλαστοί γίνονται λεπτοί, εμφανίζουν νέκρωση των κορυφών, σμίκρυνση των μεσογονατίων διαστημάτων, ενώ εκπτώσσονται λίγοι πλάγιοι οφθαλμοί. Επίσης, αρχικά νεκρώνονται οι μικρές ρίζες και ύστερα οι μεγαλύτερες. Η ανθοφορία περιορίζεται και έχουμε ανώμαλη ανάπτυξη των ωοθηκών. Δένουν λίγοι καρποί και αυτοί έχουν μικρό μέγεθος και η σάρκα τους μπορεί να έχει ή να μην έχει καστανούς μεταχρωματισμούς.

Στα δέντρα, σχηματίζεται ροζέτα στα άκρα των βλαστών που συνοδεύεται από νέκρωση του φλοιού των κλαδιών.

Η τοξικότητα του ψευδαργύρου εκδηλώνεται με χλώρωση των φυτών ιδιαίτερα εκείνων που είναι ευαίσθητα στο Fe. (Τσικαλάς, 1995).



Εικ. 22. Κλαδίσκος πορτοκαλιός με συμπτώματα τροφοπενίας Zn.



Εικ. 23. Χλωρωτική κατάσταση των νεαρών φυτών αραβοσίτου λόγω έλλειψης Zn.

1.6.4. Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός, παίζει έμμεσο ρόλο στη σύνθεση και σταθερότητα της χλωροφύλλης και άλλων χρωστικών. Η κυριότερη δράση όμως του Cu, είναι ότι έγκειται σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τη συμμετοχή του σε διάφορα ενζυμικά συστήματα. Οι αντιδράσεις αυτές, περιλαμβάνουν μεταφορά ηλεκτρονίων με εναλλαγή του σθένους του χαλκού. Ακόμα παίρνει μέρος στο μεταβολισμό των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών, των γλυκιδίων (glucides) και των λιπιδίων. Συμμετέχει επίσης, στο σχηματισμό των νουκλεϊκών οξέων και στη μετατροπή των κεκορεσμένων λιπαρών σε ακόρεστα.

Το μεγαλύτερο μέρος του χαλκού στο έδαφος, βρίσκεται σαν σύμπλοκο με την οργανική ουσία, ενώ μόνο το 1% είναι προσροφημένο σαν Cu^{++} , στα κολλοειδή της αργίλου και το εδαφικό διάλυμα.

Τα φυτά προσλαμβάνουν το χαλκό ως κατιόν Cu^{++} και το μεγαλύτερο μέρος του περιέχεται στους χλωροπλάστες. Η περιεκτικότητά του στα φύλλα επί ξερής βάσης, κυμαίνεται από 3-7 ppm, ενώ τοξικότητα εμφανίζεται πάνω από 20 έως 30 ppm.

Κατά την έλλειψη χαλκού, παρατηρείται χλώρωση στα άκρα των φύλλων ή μεταξύ των νεύρων, παραμόρφωση, μάρανση και τέλος αποξήρανση του ελάσματος. Οι βλαστοί, αναπτύσσονται πολύ λίγο και παρουσιάζουν νέκρωση των κορυφών. Επίσης σχηματίζονται πολύ λίγοι καρποί, οι οποίοι φέρουν καστανές κηλίδες και ρωγμές επί του φλοιού.

Κατά την περίσσεια χαλκού, παρατηρείται έλλειψη Fe και χλώρωση. Επίσης εμποδίζεται η ανάπτυξη των ριζών, ο σχηματισμός και η επιμήκυνση των πλευρικών ριζών. (Τσικαλάς, 1995).

1.6.5. Μολυβδαίνιο (Mo)

Το μολυβδαίνιο, είναι συστατικό του ενζύμου ρεδοκτάση των νιτρικών. Το ένζυμο αυτό, καταλύει την αναγωγή των NO_3^- σε NO_2^- , η οποία οδηγεί στο σχηματισμό NH_3 και τελικά στην παραγωγή αμινοξέων. Η δράση αυτή του μολυβδαινίου, είναι σημαντική για το φυτό, γιατί εξασφαλίζει τη χρησιμοποίηση των νιτρικών τα οποία αποτελούν την επικρατέστερη μορφή αζώτου που απορροφάται από τη ρίζα. Επίσης το μολυβδαίνιο είναι απαραίτητο για τη δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου, από ελεύθερους και συμβιωτικούς μικροοργανισμούς.

Στο έδαφος, βρίσκεται σαν δευτερεύον συστατικό ορυκτών, όπως ο ολιβίνης και διάφορα ορυκτά της αργίλου.

Προσλαμβάνεται απ' τα φυτά, ως ανιόν MoO_4^- και έχει χημικές ομοιότητες με τις ρίζες SO_4^- και PO_4^- . Η αφομοιωτικότητα του αυξάνει, με την αύξηση του pH και είναι 10 φορές μεγαλύτερη για κάθε μονάδα pH. Η δέσμευσή του απ' τα φυτά, αυξάνεται με την παρουσία οξειδίων του σιδήρου, αργιλίου και τιτανίου, η κινητοποίησή του ευνοείται με την προσθήκη φωσφορικών, ενώ η πρόσληψή του μειώνεται με την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Zn, Cu, Ni και θειικών.

Η περιεκτικότητά του στα φυτά, κυμαίνεται από 0,34 ppm έως 1,5 ppm. Μπορεί όμως να προσληφθεί από μερικά φυτά και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, χωρίς να προκαλέσει τοξικά φαινόμενα.

Η τροφοπενία του μολυβδαινίου, εκδηλώνεται με χλώρωση, νέκρωση και καρούλιασμα των παλιών φύλλων. Παρατηρείται σοβαρός περιορισμός του ελάσματος λόγω νεκρώσεων. Τα νεαρά φύλλα αρχικά είναι πράσινα, αλλά όταν εκπτυχθούν πλήρως, εμφανίζουν χλωρωτικές κηλίδες. (Τσικαλάς, 1995).

1.6.6. Βόριο (B)

Το βόριο, επηρεάζει ευνοϊκά το φαινόμενο της φωτοσύνθεσης, αν κι αυτό δεν έχει αποδειχθεί πλήρως. Συμβάλλει στην ενεργοποίηση ορισμένων ενζύμων και στην αδρανοποίηση κάποιων άλλων. Παίρνει μέρος ακόμα στη σύνθεση του RNA και συνεπώς έμμεσα στον πρωτεϊνών. Επίσης στο σχηματισμό σακχαρόζης, συμμετέχοντας έτσι στην μετακίνηση των σακχάρων μέσω των ηθμωδών σωλήνων. Συντελεί στη διατήρηση της υφής των κυτοπλασματικών μεμβρανών και συμμετέχει στη σύνθεση της κυτοκινίνης. Σημαντικός είναι ο ρόλος του, στο μεταβολισμό της πηκτίνης, των λιπιδίων, της αυξίνης και των ενώσεων της φαινόλης. Στην περίπτωση του μεταβολισμού της αυξίνης και των ενώσεων της φαινόλης, προάγει τον υποβιβασμό του πρώτου και χαμηλώνει την οξειδωση του δεύτερου.

Στο έδαφος, υπάρχει σε μικρές σχετικά ποσότητες και συγκεντρώσεις (20 - 200 ppm) με τη μορφή βορικών αλάτων του Ca, Mg και Na. τα οποία είναι σχετικά ευδιάλυτα. Απ' τα φυτά προσλαμβάνεται κυρίως με τη μορφή του ανιόντος BO_3^- , αλλά και με τις μορφές HBO_3^- , $H_2BO_3^-$ και B_4O_7 .

Η προσρόφησή του απ' τα φυτά εξαρτάται απ' το pH, όπου αύξηση του μέχρι την τιμή 6,3 - 6,5 συνεπάγεται αύξηση της προσρόφησης του B, ενώ υψηλότερες τιμές προκαλούν μείωση της προσρόφησης, λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης OH^- , τα οποία ανταγωνίζονται τα βορικά ανιόντα. Επίσης η πρόσληψη παρεμποδίζεται από την πρόσληψη Ca ενώ διευκολύνεται από την πρόσληψη K. Οι ενώσεις του Al προσροφούν μεγαλύτερες ποσότητες B σε σχέση με τις ενώσεις Fe. Τέλος, η αφομοιωτικότητα του, αυξάνεται με την αύξηση της υγρασίας και μειώνεται με την ξηρασία.

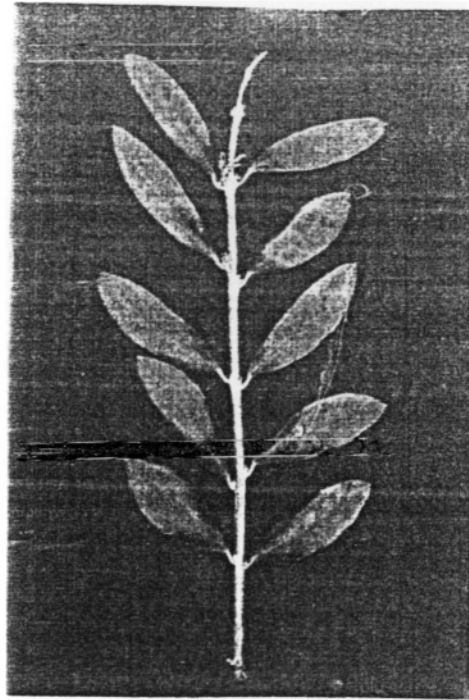
Η περιεκτικότητά του στα φυτά, κυμαίνεται από 10 έως 100 ή 200 ppm επί ξερής βάσης και το μεγαλύτερο ποσοστό του συγκεντρώνεται στην περιφέρεια των φύλλων, μ' αποτέλεσμα τα σημεία αυτά να παρουσιάζουν συγκεντρώσεις 5 έως 10 φορές μεγαλύτερες από εκείνες του ελάσματος του φύλλου. Γενικά διακρίνουμε τρεις κατηγορίες φυτών σε σχέση με την περιεκτικότητά του σε Β. Έτσι τα μονοκοτυλήδονα περιέχουν 1-6 ppm, τα δικοτυλήδονα 20-70 ppm και τα δικοτυλήδονα με σύστημα παραγωγής γαλακτώδους χυμού 80-100 ppm.

Κατά την τροφοπενία βορίου, τα νεαρά φύλλα παίρνουν ένα κιτρινο χρώμα και παραμορφώνονται (εικ. 24). Οι βλαστοί κι αυτοί παραμορφώνονται και παρατηρείται μια βραχυγονάτωση, νέκρωση των κορυφών και των οφθαλμών και σχηματισμός "σκούπας μάγισσας".

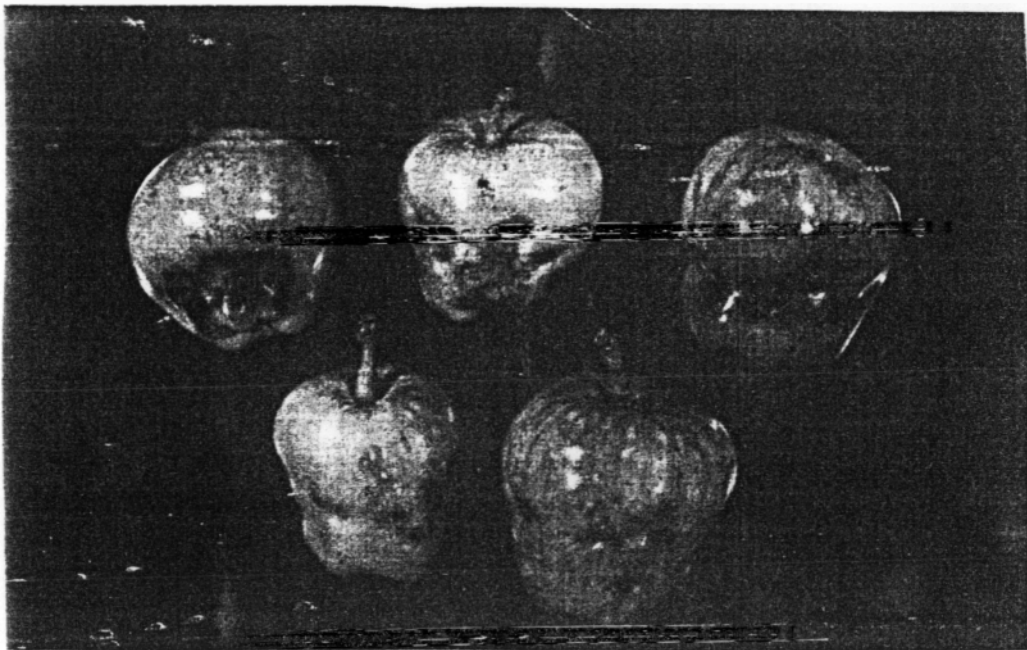
Γενικά, οι βλαστοί και οι μίσχοι είναι πολύ ευαίσθητοι. Το ριζικό σύστημα, παρουσιάζει περιορισμένη ανάπτυξη και νέκρωση των άκρων των ριζών. Παρατηρείται επίσης στειρότητα των ανθέων και έλλειψη σπερμάτων στους καρπούς οι οποίοι είναι μικροί με ή χωρίς αποφελλωμένους ιστούς (εικ. 25) πάνω ή μέσα σ' αυτούς. Η έλλειψη βορίου είναι αιτία της ασθένειας "Brown heart" ορισμένων Σταυρανθών και της "Heart rot" των ζαχαροτεύτλων. Χαρακτηριστικό σύμπτωμα αυτών είναι το μαύρισμα της καρδιάς των τεύτλων και των κουνουπιδιών και η δημιουργία κοιλώματος στο στέλεχος των κουνουπιδιών.

Όσον αφορά την τοξικότητα του βορίου, εκδηλώνεται με κιτρίνισμα των κορυφών των φύλλων που ακολουθείται από νέκρωση. Τα φύλλα τελικά αποκτούν μια καψαλισμένη εμφάνιση και πέφτουν πρόωρα. (Τσικαλάς, 1995).

Στους πίνακες 7 και 8 κατατάσσονται τα φυτά και τα δέντρα ανάλογα με την ανθεκτικότητά τους στο βόριο.



Εικ. 24. Βλαστός ελιάς με συμπτώματα τροφοπενίας Βορίου.



Εικ. 25. Νέκρωση της σάρκας των μήλων λόγω έλλειψης Βορίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7

Σχετική ανθεκτικότητα καλλιεργούμενων φυτών στο βόριο

Πολύ ευαίσθητα (< 0,5 ppm)	Μέτρια Ανθεκτικά (1 - 2,9 ppm)
Λεμονιά	Πιπεριά
Βατόμουρα	Αρακάς
	Καρότα
Ευαίσθητα (0,5 - 0,75 ppm)	Ραπάνι
Αβοκάντο	Πατάτα
Γκρέιπ φρουτ	Αγγούρι
Πορτοκαλιά	
Βερυκοκιά	Μέτρια Ανθεκτικά (2 - 4 ppm)
Ροδακινιά	Μαρούλι
Κερασιά	Λάχανο
Δαμασκηνιά	Σέλινο
Συκιά	Βρώμη
Αμπέλι	Αραβόσιτος
Καρυδιά	Καπνός
Κρεμμύδι	Κολοκύθι
	Πεπόνι
Ευαίσθητα (0,75 - 1 ppm)	
Σκόρδο	Ανθεκτικά (4 - 6 ppm)
Γλυκοπατάτα	Σόργο
Σιτάρι	Τομάτα
Κριθάρι	Μηδική
Ηλιάνθος	Παντζάρια
Σουσάμι	Σακχαρότευτλα
Λούπινα	
Φράουλα	Πολύ Ανθεκτικά (6-15 ppm)
Φασόλι	Βαμβάκι
Αραχίδα	Σπαράγγι

Οι αναγραφόμενες τιμές αναφέρονται στις μέγιστες συγκεντρώσεις Β στο εδαφικό διάλυμα. (Τσαπικούνης, 1995).

ΠΙΝΑΚΑΣ Β

Κατάταξη των διαφόρων φυτών και δέντρων σε σχέση με την ανθεκτικότητά τους στο βόριο.

Ευπαθείς	Μέτρια Ανθεκτικά	Ανθεκτικά
Λεμονιά	Φασόλια (Lima bean)	Καρότα
Γκρέιπ φρουτ	Γλυκοπατάτα	Μαρούλι
Αβοκάντο	Πιπεριά	Λάχανο
Πορτοκαλιά	Αμπέλι	Κουκιά
Βερυκοκιά	Τομάτα	Κρεμμύδι
Ροδακινιά	Κολοκυθιά	Φασόλια (Brad bean)
Κερασιά	Βρώμη	Γλαδίολος
Μηλιά	Καλαμπόκι	Μηδική
Αχλαδιά	Σιτάρι	Τεύτλα λαχαν.
Δαμασκηνιά	Κριθάρι	Τεύτλα βιομηχ.
Φασόλια (Navybean)	Ελιά	Χουρμαδιά
Αγκινάρα	Μπιζέλι	Σπαράγγι
Καρυδιά	Ραπάνι	
	Βαμβάκι	
	Πατάτα	
	Ηλιάνθος	

Σε κάθε ομάδα φυτών η αντοχή τους αυξάνει από την αρχή προς το τέλος της κατάταξής τους. (Τσαπικούνης, 1995).

1.6.7. Χλώριο (Cl)

Το χλώριο, είναι ουσιώδες για τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων, αλλά ο μηχανισμός είναι άγνωστος. Ακόμα αυξάνει την ωσμωτική πίεση των κυττάρων, επιδρά στη ρύθμιση των στομάτων και αυξάνει την ενυδάτωση των φυτικών ιστών. Επίσης συμβάλλει στην καταστολή της ασθένειας των κηλίδων που εμφανίζονται στα φύλλα του σιταριού.

Στο έδαφος, υπάρχει με τη μορφή αλάτων ή σε οργανική μορφή και απορροφάται απ' τα φυτά με τη μορφή του ανιόντος Cl⁻. Η περιεκτικότητά του στα φύλλα είναι γύρω στα 20 ppm.

Η έλλειψη χλωρίου εκδηλώνεται με χλώρωση των νεότερων φύλλων και μαρασμό των φυτών. Στο σιτάρι η έλλειψη χλωρίου, συμβάλλει στην εύκολη προσβολή του από ασθένειες.

Η τοξικότητα του χλωρίου εκδηλώνεται με πρώιμο κιτρίνισμα των φύλλων, κάψιμο των κορυφών και των περιθωρίων των φύλλων, εμφάνιση μπρούντζινης όψης και πέσιμο των φύλλων. (*Τσικαλάς, 1995*).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

2.1. ΚΑΥΣΗ ΤΩΝ ΦΥΤΙΚΩΝ ΙΣΤΩΝ

Για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση των φυτικών ιστών, απαραίτητη είναι η καύση τους, ώστε να καταστραφεί η οργανική ουσία και μέσω κατάλληλων διαδικασιών να παραλάβουμε τα διάφορα ανόργανα θρεπτικά στοιχεία.

Οι μέθοδοι καύσης που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι δύο και είναι η **ξηρή καύση (dry ashing)** και η **υγρή καύση (wet oxidation)**. Μερικές φορές όμως, δεν χρησιμοποιείται η τυπική μορφή της ξερής ή της υγρής καύσης, αλλά διάφορες παραλλαγές τους. Έτσι για την τυπική παραλλαγή της ξερής καύσης, χρησιμοποιείται κυρίως διάλυμα HCl 6N. Πολλές φορές χρειάζεται και διάλυμα νιτρικού Mg ή οξικού Mg. Όσον αφορά την τυπική παραλλαγή της υγρής καύσης, παρασκευάζεται μίγμα από πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3), πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4) και υπερχλωρικό οξύ (HClO_4) σε αναλογία 10:1:4 αντίστοιχα. Λόγω του ότι όμως οι παραλλαγές της υγρής καύσης είναι πολλές, τα οξέα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σ' ορισμένες περιπτώσεις χωριστά και σε διαφορετικές αναλογίες. Διάφορες παραλλαγές της υγρής καύσης δίνονται στον πίνακα 9.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9

Αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται ανάλογα με το φυτικό είδος και το στοιχείο κατά την υγρή καύση. (Τσικαλάς, 1995)

ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΟΞΕΑ	ΕΙΔΟΣ ΦΥΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
H_2SO_4/HNO_3	Λαχανικά	Πλέον χρησιμοποιούμενη: Κίνδυνος εξαχνωσης των As, Se, Hg κ.λπ.
H_2SO_4/H_2O_2	Λαχανικά	Απώλειες Pb με συγκαθίζηση με $CaSO_4$: Απώλειες Ge, As, Ru, Se κ.λπ.
HNO_3	Βιολογικά υλικά	Εύκολα καθαριζόμενο αντιδραστήριο. Θερμοκρασία πέψης: 350°C. Μικρός χρόνος πέψης. Διαλυτά νιτρικά μέταλλα.
$HClO_4$	Βιολογικά υλικά	Καταλύτες (NH_4), MoO_4 κ.ά.
$H_2SO_4/HClO_4$	Βιολογικά υλικά	Κατάλληλο μόνο για μικρά δείγματα: Κίνδυνος εκρήξεως.
$HNO_3/HClO_4$	Πρωτεΐνες, υδρογονάνθρακες (όχι λίπη).	Λιγότερο εκρηκτικό: Όχι απώλειες Pb.
$H_2SO_4/HNO_3/HClO_4$	Για όλα γενικά τα υλικά.	Δεν υπάρχει κίνδυνος με ακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας: Τα As, Sb, Au, κ.λπ., μπορούν να εξαχνωθούν κάτω από ορισμένες συνθήκες.

Οι παραλλαγές και των δύο καύσεων, έχουν σχέση με τον χρόνο καύσης, τη θερμοκρασία, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται, την ποσότητα του δείγματος κ.λπ. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα, είναι ο προσδιορισμός του ολικού N με τη μέθοδο Kjeldahl όπου χρησιμοποιείται ειδική υγρή καύση.

Υπάρχουν κάποιες διαφορές μεταξύ της ξηρής και της υγρής καύσης (πιν. 10) και κάθε μια απ' αυτές έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ανάλογα με το στοιχείο που προσδιορίζουμε.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10

Διαφορές μεταξύ ξηράς και υγρής καύσης. (Τσικαλάς, 1995).

ΥΓΡΗ ΚΑΥΣΗ	ΞΗΡΗ ΚΑΥΣΗ
Είναι ταχύτερη	Είναι μάλλον αργή
Χαμηλότερες θερμοκρασίες; Λιγότερη εξάχνωση και κατακράτηση	Ψηλότερες θερμοκρασίες; Περισσότερη εξάχνωση και κατακράτηση
Γενικά λιγότερο ευαίσθητη στη φύση του δείγματος	Γενικά περισσότερο ευαίσθητη στη φύση του δείγματος
Χρειάζεται σχετικά περισσότερη επίβλεψη	Χρειάζεται σχετικά λιγότερη επίβλεψη
Μεγαλύτερο τυφλό	Μικρότερο τυφλό
Ακατάλληλα μεγάλα δείγματα	Μεγάλα δείγματα εύκολα μεταχειριζόμενα

Μερικά στοιχεία μπορούμε να τα προσδιορίσουμε και με τους δύο τρόπους, ενώ κάποια άλλα μόνο με τον ένα τρόπο π.χ. το N προσδιορίζεται με την υγρή καύση, ενώ το B με την ξηρή καύση.

Κατά την καύση όμως των φυτικών ιστών, συναντάμε ορισμένα προβλήματα ανάμεσα στα οποία είναι και η μη πλήρης καύση του άνθρακα, που έχει ως αποτέλεσμα την μη πλήρη καταστροφή της οργανικής ουσίας. Γν' αυτό χρησιμοποιούμε ορισμένα υλικά τα οποία ονομάζονται βοηθητικά υλικά καύσης π.χ. 10 mL αραιού θειϊκού οξέος (10%) ή 10 mL νιτρικού Mg (7%) για κάθε 5 g φυτικών ιστών. Επίσης σαν βοηθητικό υλικό καύσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το νιτρικό οξύ. Στην περίπτωση αυτή όμως μπορεί να παρατηρηθεί απώλεια B μετά τη χρησιμοποίηση της στάχτης με νιτρικό οξύ, τη θέρμανση του δείγματος μέχρι ξηρού και την καύση του ξανά στο φούρνο.

Οι αναλυτές που χρησιμοποιούν τα βοηθητικά υλικά καύσης, θα πρέπει να κάνουν κάποια πειράματα με τα δείγματα που θέλουν να αναλύσουν, ώστε να δουν αν θα έχουν θετικά ή όχι αποτελέσματα.

Οι καύσεις τώρα, γίνονται σε ειδικά δοχεία που λέγονται χωνευτήρια και το μέγεθος αυτών θα πρέπει να είναι πιο μεγάλο σε σχέση με τη στάχτη που θα μείνει μετά την καύση. Τα τοιχώματά τους, επίσης, θα πρέπει να είναι σχετικά ψηλά, ώστε να μην υπάρξουν απώλειες του δείγματος από διάφορους λόγους.

Όσον αφορά τα υλικά κατασκευής των χωνευτηρίων διαφέρουν. Επίσης, ανάλογα με τους προσδιορισμούς που πρόκειται να γίνουν στο δείγμα, χρησιμοποιούμε το κατάλληλο είδος χωνευτηρίου. Τα πιο κατάλληλα υλικά για την κατασκευή χωνευτηρίων είναι το πυρίτιο, η πλατίνα, το νικέλιο, η πορσελάνη κ.λπ.

Τέλος, τα δοχεία όπου γίνονται οι καύσεις, δεν χρειάζεται να τα σκεπάσουμε. Τα σκεπάζουμε μόνο στην περίπτωση που χρησιμοποιείται φούρνος με ρεύμα αέρος για να μην έχουμε απώλειες. (Τσικαλάς, 1995).

2.1.1. Ξηρή καύση

Με την ξηρή καύση, προσδιορίζονται κυρίως τα στοιχεία Ca, Mg, K, Zn, Cu, Mn, Fe. Μπορούν να προσδιοριστούν όμως και κάποια άλλα, αφού πρώτα έχουν ληφθεί ειδικά μέτρα κατά την καύση.

Κατά την ξηρή καύση, τοποθετούνται σε ένα χωνευτήριο πορσελάνης μερικά γραμμάρια (0,5 - 2) ξηρών αλεσμένων φυτικών ιστών. Στη συνέχεια, το χωνευτήριο τοποθετείται σε ένα φούρνο αποτέφρωσης, όπου το δείγμα θα καεί στους 480°C για δύο έως οκτώ ώρες ή στους 550°C για δύο ώρες ή και περισσότερο.

Η θερμοκρασία επιλέγεται ανάλογα με τα στοιχεία που θέλουμε να προσδιορίσουμε, κι αυτό γιατί υπάρχουν στοιχεία που αντέχουν στις υψηλές θερμοκρασίες και άλλα που αντέχουν στις χαμηλές π.χ. ο Ρ και το Κ ποτέ δεν προσδιορίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες, γιατί παρουσιάζονται απώλειες. Και στις δύο περιπτώσεις, το δείγμα καίγεται μέχρι η στάχτη ν' αποκτήσει ένα καθαρό σταχτί (γκρίζο) χρώμα.

Μερικές φορές όμως, παρατηρούμε ότι το δείγμα δεν έχει καεί εντελώς μ' αποτέλεσμα να μην διαλύεται εύκολα η στάχτη, με το οξύ που θα χρησιμοποιήσουμε. Σ' αυτή την περίπτωση, συνεχίζουμε την καύση για 2 ώρες στους 480°C. Η καύση όμως μπορεί να γίνει και σε πιο χαμηλή θερμοκρασία (400-450°C) για λίγες ώρες ή για όλη τη νύχτα. Στη συνέχεια το δείγμα ψύχεται και μετά προσθέτουμε σ' αυτό διάλυμα HNO_3 1N μέχρι να διαβραχεί καλά η στάχτη.

Μετά, τοποθετούμε το χωνευτήριο σε πλάκα θέρμανσης, ώστε να γίνει εξάτμιση του HNO_3 και το αφήνουμε στην πλάκα μέχρι να φύγει όλο το οξύ. Στη συνέχεια ξαναβάζουμε το χωνευτήριο στο φούρνο αποτέφρωσης για 10 λεπτά στους $400^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ και στην περίπτωση αυτή η στάχτη γίνεται άσπρη.

Αφού γίνει η καύση βγάζουμε το χωνευτήριο από το φούρνο και το αφήνουμε να κρυώσει. Μετά, διαβρέχουμε τη στάχτη με λίγες σταγόνες νερό, ώστε ν' αποφεύγουμε την εκτίναξη της στάχτης που γίνεται όταν προσθέσουμε το κατάλληλο οξύ. Στη συνέχεια με τη βοήθεια ενός κυλίνδρου ρίχνουμε προσεκτικά στο χωνευτήριο υδροχλωρικό ή άλλο οξύ, ανάλογα με το στοιχείο που θέλουμε να προσδιορίσουμε και διαλύουμε τη στάχτη. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε συνήθως 5 mL διαλύματος HCl 6N για κάθε γραμμάριο φυτικών ιστών που ζυγίσαμε. Αφού γίνει η διάλυση της στάχτης στο οξύ, ξανατοποθετούμε το χωνευτήριο σε πλάκα θέρμανσης, όπου θερμαίνεται ελαφρά έως ότου

αρχίσουν να βγαίνουν ατμοί απ' αυτό. Η θέρμανση αυτή, γίνεται για να διαλυθούν πιο εύκολα τα διάφορα άλατα.

Στη συνέχεια παίρνουμε μια ογκομετρική φιάλη των 200 ml και τοποθετούμε σ' αυτή ένα χωνί πάνω στο οποίο έχουμε βάλει έναν ηθμό (Whatman No 1 ή 41 ή κάποιο παρόμοιο). Πρώτα όμως έχουμε τοποθετήσει το χωνί με τον ηθμό σε μια άλλη ογκομετρική φιάλη για να ξεπλύνουμε τον ηθμό. Για το ξεπλύμα του ηθμού, ρίχνουμε μια ποσότητα διαλύματος οξέος περίπου 10 mL, το οποίο είναι το ίδιο μ' εκείνο που προσθέσαμε στο χωνευτήριο. Όταν το διάλυμα περάσει απ' τον ηθμό, παίρνουμε το χωνί και το βάζουμε στην κανονική ογκομετρική φιάλη.

Τέλος, μεταφέρουμε το περιεχόμενο του χωνευτηρίου, με τη βοήθεια ενός υδροβολέα στο χωνί με τον ηθμό. Ξεπλένουμε καλά το χωνευτήριο πάνω στον ηθμό και όταν περάσει απ' αυτόν όλο το διάλυμα στάχτης ρίχνουμε 30-40 mL ζεστό νερό πάνω στον ηθμό. Αυτό γίνεται για να διαλυθούν τα άλατα που έχουν σταματήσει πάνω στον ηθμό και να περάσουν στην ογκομετρική φιάλη. Στη συνέχεια ρίχνουμε κι άλλο νερό και αφού περάσει όλο στη φιάλη, αφαιρούμε το χωνί με τον ηθμό και συνεχίζουμε να ρίχνουμε νερό. Όταν φτάσει το νερό στη χαραγή της φιάλης, την κλείνουμε αεροστεγώς, την ανακινούμε καλά και γράφουμε μια ετικέτα με τον αριθμό του δείγματος την οποία κολλάμε πάνω στη φιάλη. Έτσι φτιάχνουμε το διάλυμα A ή stock διάλυμα, απ' το οποίο παίρνουμε ορισμένες ποσότητες για συγκεκριμένες αναλύσεις.

Για να γίνει κανονικά η ξηρή καύση, χωρίς προβλήματα δηλαδή, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κάποιες προϋποθέσεις οι οποίες είναι οι εξής:

- 1) οι ιδιότητες του δείγματος
- 2) οι ιδιότητες του δοχείου (χωνευτηρίου) μέσα στο οποίο γίνεται η καύση.

- 3) η τοποθέτηση του δοχείου μέσα στο φούρνο
- 4) η θερμοκρασία που θα γίνει η καύση
- 5) ο χρόνος καύσης.

Όσον αφορά την τοποθέτηση του δοχείου στο φούρνο, θα πρέπει ο φούρνος να είναι κρύος αρχικά και η θερμοκρασία ν' ανεβαίνει σιγά-σιγά έως ότου φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία. Στη διάρκεια αυτή δεν θα πρέπει ν' ανοίγουμε την πόρτα, γιατί θα παρατηρηθεί ανάφλεξη του δείγματος που είναι στο δοχείο, γεγονός που είναι ανεπιθύμητο. (Τσικαλάς, 1992).

2.1.2. Υγρή καύση

Η μέθοδος της υγρής καύσης, συνίσταται όταν τα ανόργανα στοιχεία πρόκειται να προσδιοριστούν με χρωματομετρία (colorimetric), φλογοφωτομετρία (flame emission) ή φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (atomic absorption spectroscopy). Επίσης στη μέθοδο αυτή, ανήκει και η μέθοδος προσδιορισμού του αζώτου κατά Kjeldahl. Γενικά με την υγρή καύση προσδιορίζονται τα θρεπτικά στοιχεία N, P, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn και Mn.

Κατά την υγρή καύση τώρα, βάζουμε σ' ένα ποτήρι ψηλού τύπου (tall form) των 100 ή 150 mL μια ποσότητα αλεσμένων ξηρών φυτικών ιστών και προσθέτουμε 20 mL ενός μίγματος πυκνού νιτρικού οξέος (HNO_3), πυκνού θειϊκού οξέος (H_2SO_4) και 60-62% υπερχλωρικού οξέος (HClO_4) σε αναλογία 5:1:2 αντίστοιχα. Η προσθήκη γίνεται μέσα σε απαγωγό εστία και στη συνέχεια τοποθετείται το ποτήρι σε πλάκα θέρμανσης πάλι μέσα στην εστία. Στην αρχή θερμαίνουμε το ποτήρι ελαφρά, ώστε να μην σχηματιστεί αφρός και χυθεί το δείγμα. Μετά από λίγο, αυξάνουμε τη θερμοκρασία έως ότου βγουν ατμοί του θειϊκού οξέος

και συνεχίζουμε την καύση μέχρι να φτάσει ο όγκος του διαλύματος στα 3-5 mL.

Στη συνέχεια, κατεβάζουμε το ποτήρι απ' την πλάκα θέρμανσης και το αφήνουμε να κρυώσει. Μετά, προσθέτουμε λίγο νερό για αραιώση του διαλύματος και το διηθούμε σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Έτσι όπως και στην περίπτωση της ξηρής καύσης, παρασκευάζεται το διάλυμα Α.

Μερικές φορές, γίνεται πρόκαυση των φυτικών ιστών μόνο με πυκνό νιτρικό οξύ για να αποφύγουμε την τυχόν ανάφλεξη και έκρηξη που μπορεί να προκαλέσει η απευθείας προσθήκη υπερχλωρικού οξέος στους φυτικούς ιστούς. Στην περίπτωση αυτή, ρίχνουμε 5 mL πυκνού νιτρικού οξέος για κάθε γραμμάριο φυτικών ιστών στο ποτήρι που περιέχει το δείγμα των φυτικών ιστών και το ανακατεύουμε καλά ώστε να διαβραχεί πλήρως το δείγμα με το οξύ. Για να γίνει η πρόκαυση, τοποθετούμε το ποτήρι σε ατμόλουτρο για 30 λεπτά και στη συνέχεια σε πλάκα θέρμανσης σε χαμηλή θερμοκρασία (κάτω από 200 °C).

Αυτό γίνεται έως ότου το περιεχόμενο του ποτηρίου κοντεύει να ξεραθεί. Στο σημείο αυτό σταματάει η πρόκαυση, αφήνουμε το ποτήρι να κρυώσει, προσθέτουμε 5 ml μίγματος οξέων για κάθε γραμμάριο φυτικών ιστών και συνεχίζουμε την καύση σύμφωνα με την πρώτη περίπτωση.

Γενικά, η υγρή καύση χρειάζεται αρκετό χρόνο για να γίνει και παρουσιάζει μεγαλύτερο κίνδυνο απωλειών ή μολύνσεων από τα αντιδραστήρια απ' ό,τι η ξηρή καύση. (*Τσιτσίας, 1991*).

2.2. ΠΟΙΟΤΙΚΗ - ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Σκοπός της ποιοτικής ανάλυσης, είναι η ανεύρεση του είδους των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων ή των ενώσεων αυτών, που περιέχονται στο δείγμα που εξετάζουμε.

Σκοπός της ποσοτικής ανάλυσης, είναι η ανεύρεση της ακριβούς αναλογίας ή συγκέντρωσης των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων, στο δείγμα που εξετάζουμε. Η ποσοτική ανάλυση, στηρίζεται στο νόμο του Beer, σύμφωνα με τον οποίο, η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το στοιχείο που εξετάζουμε, είναι ανάλογη με την ποσότητα του στοιχείου αυτού. Ο νόμος του Beer είναι ο εξής:

$$A = \log(P_0/P) = \log T = abc = ebc$$

Όπου: A = η απορρόφηση ακτινοβολίας που περνά μέσα από το διάλυμα.

P_0 = η ισχύς της ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω στο διάλυμα.

P = η ισχύς της ακτινοβολίας κατά την έξοδό της από το διάλυμα.

T = η διαπερατότητα του διαλύματος που εκφράζεται επί τοις %.

a = μια σταθερά αναλογίας, που καλείται απορροφητικότητα, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος c, εκφράζεται σε g/L.

e = μια σταθερά αναλογίας, που καλείται μοριακή απορροφητικότητα, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος c, εκφράζεται σε moles/L.

b = το πάχος του καθαρού διαλύματος (χωρίς τα τοιχώματα της κυψελίδας) μέσα από το οποίο περνά το φως της συγκεκριμένης ακτινοβολίας.

Ο νόμος του Beer όμως, δεν ισχύει όταν δημιουργείται απόκλιση της γραμμικής σχέσης, μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης. Οι

αποκλίσεις, που δημιουργούνται, οφείλονται σε διάφορους παράγοντες και βάσει αυτών χωρίζουμε τις αποκλίσεις στις εξής κατηγορίες:

- α) χημικές αποκλίσεις: οι οποίες οφείλονται στο σχηματισμό ενώσεων που δεν εξαερώνονται ή ή δε διίστανται πλήρως π.χ. ο σχηματισμός φωσφορικού ασβεστίου λόγω παρεμβολής του φωσφόρου στον προσδιορισμό του ασβεστίου.
- β) αποκλίσεις: που οφείλονται σε ακτινοβολίες που φτάνουν στον ανιχνευτή και είναι ακτινοβολίες που δεν μας ενδιαφέρουν.

Για την ποιοτική αλλά και την ποσοτική ανάλυση των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων, χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι ανάλυσης. Μερικές απ' αυτές, οι οποίες και χρησιμοποιούνται περισσότερο, είναι η χρωματομετρία, η φασματομετρία, η φλογοφωτομετρία και η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης. (*Τσικαλάς, 1992*).

2.3. ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ

Η χρωματομετρία, είναι από τις πρώτες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την ποιοτική αλλά και ποσοτική ανάλυση. Πρώτος που ασχολήθηκε με τη μέθοδο αυτή, ήταν ο Ρώσος βοτανολόγος, Michael Tswett, ενώ το 1959, οι Johnson και Ulrich περιέγραψαν τις τελευταίες χρωματομετρικές μεθόδους.

Παρόλο που έχουν ανακαλυφθεί και άλλες μέθοδοι ανάλυσης των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων, η χρωματομετρία χρησιμοποιείται πιο συχνά, γιατί οι αναλύσεις γίνονται εύκολα σε λίγα λεπτά της ώρας και με σχετικά απλές και όχι ακριβές συσκευές.

Η μέθοδος της χρωματομετρίας, στηρίζεται στο ότι ορισμένες ενώσεις των στοιχείων που θέλουμε να εξετάσουμε, έχουν την ικανότητα να αλληλεπιδρούν με κάποιες ακτινοβολίες τις οποίες απορροφούν, παρουσιάζοντας έτσι ένα συγκεκριμένο χρώμα στο διάλυμα που βρίσκονται.

Για την εφαρμογή της χρωματομετρίας, χρησιμοποιούμε διαλύματα (Standards), τα οποία περιέχουν γνωστές ποσότητες ανόργανων θρεπτικών στοιχείων και τα συγκρίνουμε με τα διαλύματα που θέλουμε να προσδιορίσουμε τις ποσότητες των στοιχείων τους. Τα Standards διαλύματα, έχουν ένα συγκεκριμένο χρώμα, ανάλογα με τη συγκέντρωση του στοιχείου που περιέχουν. Έτσι, τοποθετούμε δίπλα στα Standards το διάλυμα που θέλουμε να εξετάσουμε και προσπαθούμε να δούμε με πιο απ' τα Standards έχει το ίδιο χρώμα.

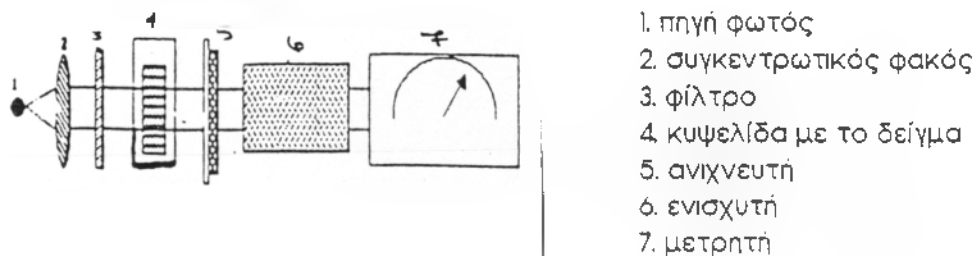
Μερικές φορές όμως, μπορεί το χρώμα του άγνωστου διαλύματος, να μην ταιριάζει ακριβώς με κάποιο απ' τα Standards. Στην περίπτωση αυτή προσδιορίζουμε το άγνωστο διάλυμα, με κάποιο Standard που έχει περίπου το ίδιο χρώμα, με μια μικρή όμως απόκλιση. Επίσης, το χρώμα του άγνωστου διαλύματος, μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ του χρώματος δύο γειτονικών Standards. Στην περίπτωση αυτή, η συγκέντρωση του άγνωστου διαλύματος κυμαίνεται μεταξύ της συγκέντρωσης των Standards αυτών. (*Τσικαλάς, 1992*).

2.3.1. ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ

Κατά την εξέταση όμως των δειγμάτων, μπορεί να γίνουν κάποια λάθη και αυτό γιατί μπορεί να κουραστούν τα μάτια του εξεταστή, έτσι ώστε να μην εκτιμά με την ίδια ακρίβεια τα τελευταία δείγματα. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιούμε το χρωματόμετρο (εικ. 26).

Η ακτινοβολία που παράγεται από την ειδική λυχνία που βρίσκεται στην αρχή του οργάνου, περνάει μέσα από τον συγκεντρωτικό φακό, ο οποίος χρησιμεύει για την ευθυγράμμιση και εστίαση της ακτινοβολίας. Στη συνέχεια η ακτινοβολία αυτή, περνάει μέσα από ένα φίλτρο, σκοπός του οποίου είναι να απορροφάει όλες τις ακτινοβολίες που δεν μας ενδιαφέρουν, αφήνοντας να περάσει μόνο η ακτινοβολία του στοιχείου που θέλουμε να εξετάσουμε. Η ακτινοβολία αυτή τώρα φτάνει στην κυψελίδα που περιέχει το δείγμα και από 'κει στον ανιχνευτή, μετά στον ενισχυτή και τέλος στον μετρητή.

Πριν ξεκινήσουμε την οποιαδήποτε μέτρηση, θα πρέπει να επιλέξουμε τη μέθοδο που θα χρησιμοποιήσουμε, γιατί έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι για το χρωματομετρικό προσδιορισμό κάθε στοιχείου. Έτσι υπάρχει η μέθοδος του βαναδομολυβδαινικού αμμωνίου για τον προσδιορισμό του Ρ, η μέθοδος της ορθοφαινανθρολίνης για τον προσδιορισμό του Fe κ.ά. Αφού επιλέξουμε τη μέθοδο που θα χρησιμοποιήσουμε, θα φτιάξουμε τα ανάλογα διαλύματα, που χρειάζονται και θα συνεχίσουμε με τον προσδιορισμό του στοιχείου που εξετάζουμε, με τη βοήθεια του χρωματομέτρου. Για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων, θα πρέπει να φτιάξουμε μια καμπύλη αναφοράς, χρησιμοποιώντας μια κλίμακα με γνωστές συγκεντρώσεις διαλυμάτων (παρ. 2.4.2.1). (Τσικαλάς, 1992).



Εικ. 26. Σχηματική παράσταση χρωματομέτρου (Τσικαλάς, 1992).

2.4. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ

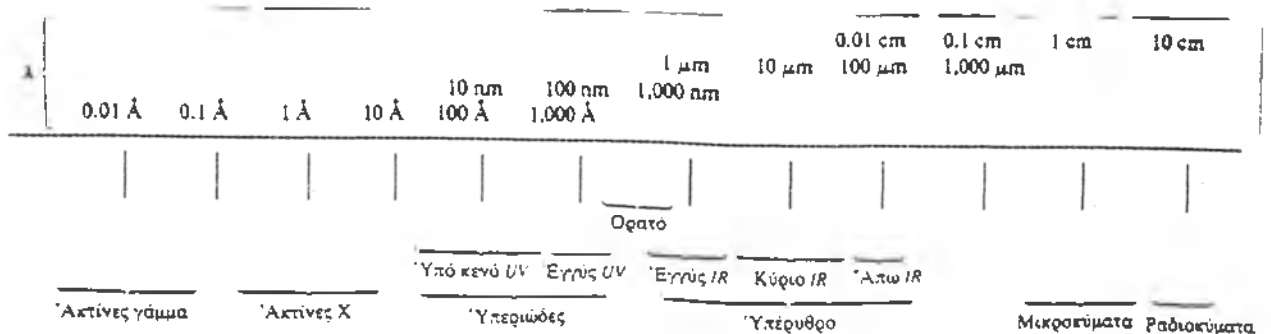
Το 1859, οι Κίρχοφ και Μπούνσεν, έθεσαν τις βάσεις για την εφαρμογή της φασματομετρίας, στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων. Σύμφωνα με τους Κίρχοφ και Μπούνσεν, το ορατό φάσμα κάθε στοιχείου, σε δεδομένη θερμοκρασία, παρουσιάζει γραμμές που ανήκουν αποκλειστικά στο ορισμένο στοιχείο και αντίστροφα, ότι μια ορισμένη διαδοχή γραμμών αποδεικνύει την παρουσία του.

Διακρίνουμε τη μέθοδο της φασματομετρίας, σε φασματομετρία εκπομπής και σε φασματομετρία ατομικής απορρόφησης.

2.4.1. Φασματομετρία εκπομπής

Η φασματομετρία εκπομπής, στηρίζεται στην αρχή ότι κάθε στοιχείο, παράγει το δικό του "γραμμικό φάσμα", το οποίο αποτελείται από φωτεινές γραμμές, που αντιστοιχούν σε ορισμένα μήκη κύματος² και που διαχωρίζονται από σκοτεινές ζώνες (εικ. 27). Το γραμμικό αυτό φάσμα εκπέμπεται όταν ένα άτομο που βρίσκεται στη διεγερμένη

² Το μήκος κύματος (λ) μιας ακτινοβολίας έχει ως μονάδες μέτρησης τις εξής: Micron (micrometer): μm και $1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{ cm}$.
Nanometer: nm και $1 \text{ nm} = 10^{-3} \mu\text{m} = 10^{-7} \text{ cm}$.
Millimicron: $\text{m}\mu$ και $1 \text{ m}\mu = 1 \text{ nm}$.
Angstrom: A και $1 \text{ A} = 10^{-9} \text{ cm}$.

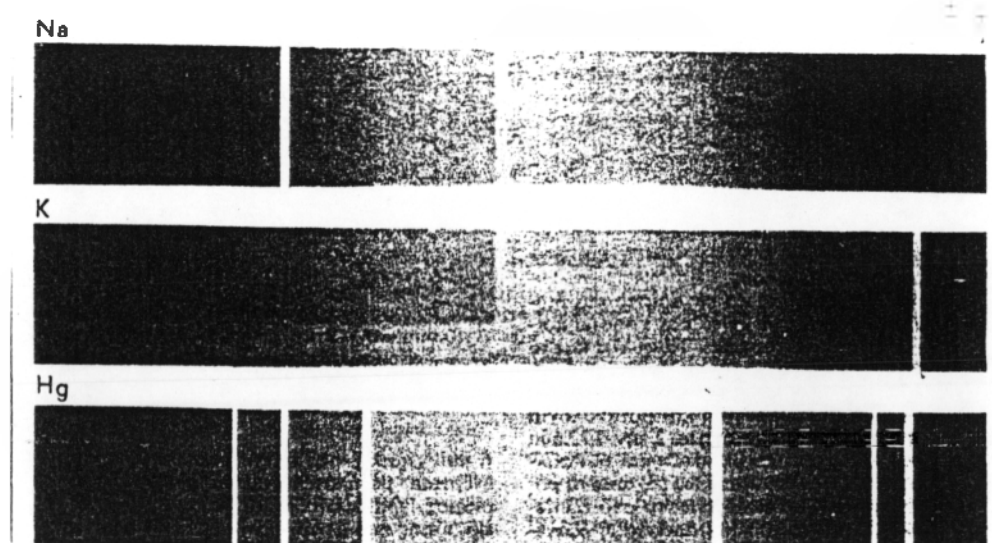


κατάσταση, επιστρέφει στη θεμελιώδη κατάσταση. Η αρχική διέγερση, μπορεί να γίνει από διάφορες πηγές ενέργειας π.χ. φλόγες, σπινθήρες κ.ά.

Η εφαρμογή της φασματομετρίας εκπομπής στην ποιοτική ανάλυση, γίνεται με τη βοήθεια του φασματογράφου ενώ στην ποσοτική ανάλυση με τη βοήθεια του φασματοφωτόμετρου (*Pecsok et al., 1980*).

2.4.1.1. Φασματογράφος

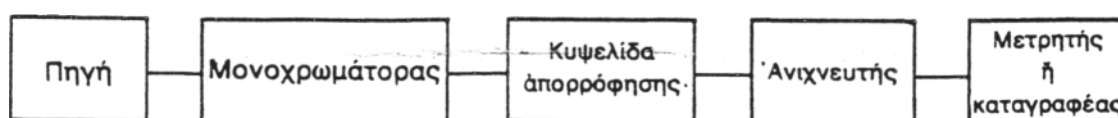
Ο φασματογράφος, είναι μια συσκευή, που βασίζεται στη φωτογραφική καταγραφή των χαρακτηριστικών γραμμών, κάθε στοιχείου. Αποτελείται από μία πηγή ακτινοβολίας, απ' όπου η ακτινοβολία που παράγεται, περνάει από το δείγμα και στη συνέχεια από τον ευθυγραμμιστή. Ο ευθυγραμμιστής, φέρει μια σχισμή με ρυθμιζόμενο πλάτος που ευθυγραμμίζει τη δέσμη ακτινών. Μετά η ακτινοβολία περνάει από ένα πρίσμα και καταλήγει σ' ένα θάλαμο. Ο θάλαμος αυτός, περιέχει μια φωτογραφική πλάκα ή ταινία στην οποία φωτογραφίζεται το προς εξέταση "γραμμικό φάσμα".



Εικ.-27. Φάσματα εκπομπής του Νατρίου (Na), του Καλίου (K) και του υδραργύρου (Hg). Σε κάθε στοιχείο είναι εμφανείς οι χαρακτηριστικές γραμμές, που επιτρέπουν τη φασματογραφική του αναγνώριση.

2.4.1.2. Φασματοφωτόμετρο

Το φασματοφωτόμετρο, βασίζεται στη μέτρηση της έντασης των γραμμών, για την ποσοτική ανάλυση των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων. Υπάρχουν διάφοροι τύποι φασματοφωτόμετρου, οι οποίοι διακρίνονται, ανάλογα την πηγή ακτινοβολίας, σε υπεριώδεις, ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας. Όλα αυτά τα όργανα, στηρίζονται στην ίδια αρχή της φασματομετρίας εκπομπής, αλλά παρουσιάζουν, ορισμένες σημαντικές κατασκευαστικές διαφορές. Τα βασικά εξαρτήματα όμως κάθε φασματοφωτόμετρου, φαίνονται στην εικ. 28.



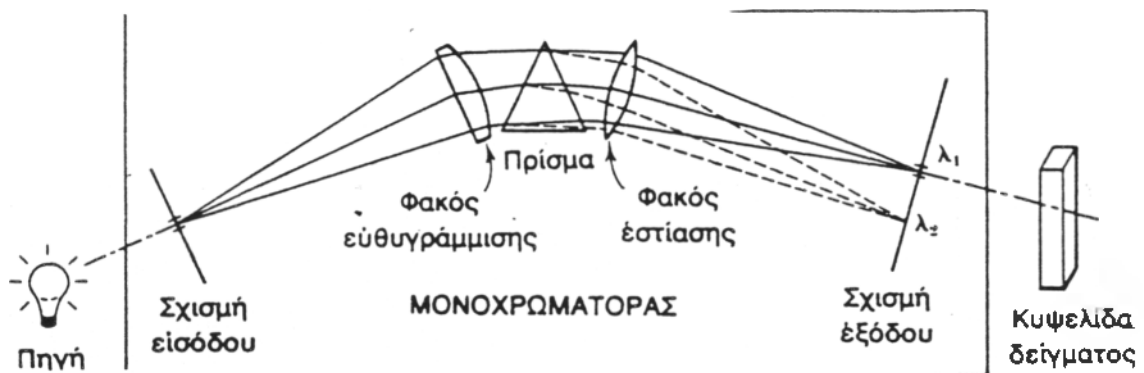
Εικ. 28. Σχηματική παράσταση φασματοφωτόμετρου (Pecsok et al., 1980).

Ως πηγές ακτινοβολίας, χρησιμοποιούνται λυχνίες που εκπέμπουν ακτινοβολία στην περιοχή μήκους κύματος που μας ενδιαφέρει. Έτσι έχουμε τις:

- πηγές υπεριώδους ακτινοβολίας: ως πηγές υπεριώδους ακτινοβολίας, χρησιμοποιούνται λυχνίες υδρογόνου και δευτερίου. Οι λυχνίες αυτές, αποτελούνται από ένα γυάλινο σωλήνα που φέρει στην επιφάνειά του ένα παράθυρο από χαλαζία. Στο εσωτερικό του σωλήνα υπάρχει ένα ζεύγος ηλεκτροδίων και ο σωλήνας είναι γεμάτος από υδρογόνο ή δευτέριο με χαμηλή πίεση. Εφαρμόζοντας τώρα, υψηλή τάση στα ηλεκτρόδια, γίνεται ηλεκτρική εκκένωση η οποία διεγείρει και άλλα ηλεκτρόνια από τα μόρια του αερίου σε υψηλές ενεργειακές καταστάσεις. Επιστρέφοντας τα ηλεκτρόνια στις θεμελιώδεις καταστάσεις εκπέμπουν ακτινοβολία που είναι συνεχής στην περιοχή μεταξύ 180-350 nm.
- πηγές ορατής ακτινοβολίας: στις πηγές αυτές χρησιμοποιούνται λυχνίες με νήμα από βολφράμιο, το οποίο όταν θερμαίνεται (στους 2.500°C), εκπέμπει συνεχή ακτινοβολία στην περιοχή μεταξύ 350-2.500 nm.
- πηγές υπέρυθρης ακτινοβολίας: ως πηγές υπέρυθρης ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται οι λυχνίες Globar και Nernst, εκ των οποίων η Globar αποτελείται από μια ράβδο ανθρακοπυριτίου και η Nernst από μια ράβδο από οξειδία Zr (Ζιρκόνιο) και Y (Ύτριο). Θερμαίνοντας τη ράβδο της Globar στους 1200°C, εκπέμπει συνεχή ακτινοβολία στην περιοχή μεταξύ 1-40 nm.

Θερμαίνοντας τώρα τη ράβδο της Nernst στους 1.500°C, εκπέμπει συνεχή ακτινοβολία στην περιοχή μεταξύ 0,4-20 nm.

Η ακτινοβολία τώρα που εκπέμπεται από την πηγή ακτινοβολίας, φτάνει στο μονοχρωμάτορα σκοπός του οποίου είναι να διαχωρίζει την πολυχρωματική ακτινοβολία, σε μονοχρωματική, δηλαδή σε συγκεκριμένου μήκους κύματος ακτινοβολία. Τα εξαρτήματα ενός μονοχρωμάτορα φαίνονται στην εικ. 29.

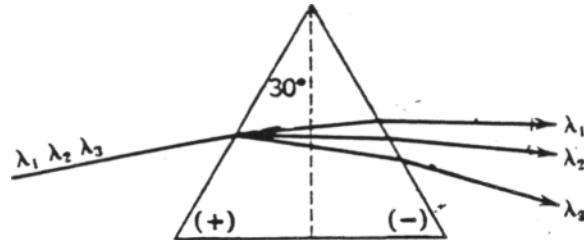


Εικ. 29. Μονοχρωμάτορας (Pecsok et al., 1980).

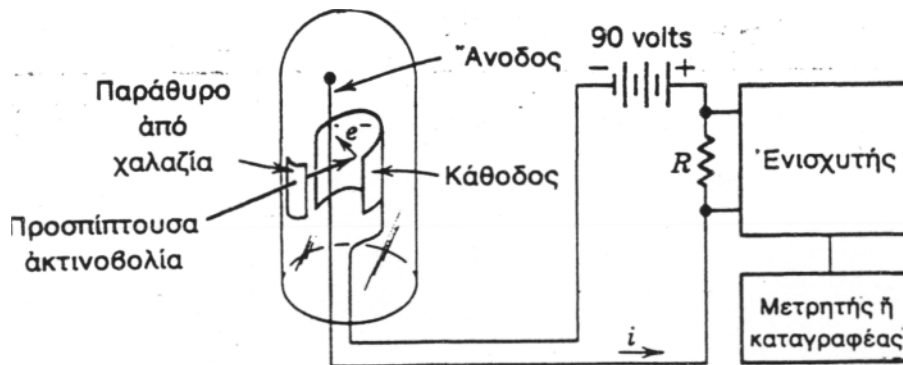
Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία, περνάει από τη σχισμή εισόδου και πέφτει στο φακό ευθυγράμμισης, με τη βοήθεια του οποίου η ακτινοβολία ευθυγραμμίζεται και στη συνέχεια πέφτει στο πρίσμα. Σκοπός του πρίσματος, είναι να διαχωρίζει την ακτινοβολία σε πολλά μήκη κύματος, με ελαφρώς διαφορετικές κατευθύνσεις (εικ. 30). Για να κατευθύνουμε το επιθυμητό μήκος κύματος προς τη σχισμή εξόδου, περιστρέφουμε κατάλληλα το πρίσμα. Αφού περάσει, η συγκεκριμένου μήκους κύματος ακτινοβολία από τη σχισμή εξόδου, περνάει από την κυψελίδα η οποία περιέχει το δείγμα και από 'κει φτάνει στον ανιχνευτή.

Σκοπός του ανιχνευτή, είναι η μετατροπή της ακτινοβολίας σε μια μετρήσιμη ποσότητα όπως είναι το ηλεκτρικό ρεύμα. Υπάρχουν διάφοροι τύποι ανιχνευτών αλλά αυτοί που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι η φωτολυχνία και ο φωτοπολλαπλασιαστής.

α) φωτολυχνία (εικ. 31): Η φωτολυχνία, αποτελείται από ένα γυάλινο σωλήνα υπό κενό, που φέρει στην επιφάνειά του ένα παράθυρο από χαλαζία. Στο εσωτερικό του σωλήνα, υπάρχει μια ημικυλινδρική κάθοδος. Η εσωτερική επιφάνεια της καθόδου, είναι καλυμμένη, με μια ένωση που χάνει εύκολα ηλεκτρόνια, όπως είναι ένα αλκάλιο ή ένα αλκαλικό οξείδιο. Επίσης υπάρχει μια άνοδος από μεταλλικό σύρμα. Στα ηλεκτρόδια, εφαρμόζουμε μια διαφορά δυναμικού 90V. Αφού περάσει η ακτινοβολία, από το παράθυρο του χαλαζία, προσκρούει στην επιφάνεια της καθόδου, όπου απορροφούνται τα φωτόνια της ακτινοβολίας, μεταφέροντας έτσι την ενέργειά τους στα ηλεκτρόνια του υλικού της επιφάνειας. Τα ηλεκτρόνια αυτά, λόγω του ότι είναι χαλαρά δεσμευμένα, διαφεύγουν από την επιφάνεια της καθόδου, και συλλέγονται στην άνοδο. Έτσι προκαλείται μια ροή ρεύματος στο κύκλωμα.

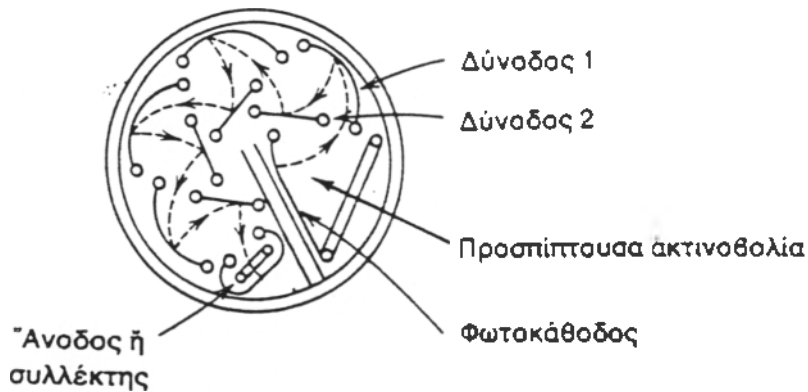


Εικ. 30. Διασπορά πολυχρωματικής ακτινοβολίας. (Pecsok et al, 1980).



Εικ. 31. Διάγραμμα κυκλώματος φωτολυχνίας. (Pecsok et al, 1980).

β) φωτοπολλαπλασιαστής (εικ. 32): Ο φωτοπολλαπλασιαστής εκτός από την κάθοδο και την άνοδο, αποτελείται από 9 πλάκες, που η κάθε μία είναι σε πιο ψηλό ηλεκτρικό δυναμικό από την άλλη. Έτσι η κάθε μια λειτουργεί σαν βαθμίδα ενίσχυσης για το αρχικό φωτόνιο. Η αρχή στην οποία στηρίζεται η λυχνία φωτοπολλαπλασιαστή, είναι ότι όταν ένα ηλεκτρόνιο επιταχυνθεί από ένα ηλεκτρικό πεδίο, αποκτά περισσότερη ενέργεια και μεταφέρει μέρος της ενέργειας αυτής σε μια άλλη επιφάνεια όταν προσκρούει σ' αυτή, εκδιώχνοντας έτσι μερικά ακόμα ηλεκτρόνια.



Εικ. 32. Διατομή μιας λυχνίας φωτοπολλαπλασιαστή (Pecsook et al., 1980).

Το ηλεκτρικό ρεύμα τώρα παραγεται από τον ανιχνευτή, φτάνει στον ενισχυτή που έχει ως σκοπό να ενισχύει το ρεύμα. Το ρεύμα αυτό τέλος, καταλήγει στο μετρητή, ο οποίος είναι κατασκευασμένος έτσι ώστε να μας δείχνει μονάδες απορρόφησης ή τιμές συγκέντρωσης του στοιχείου που εξετάζουμε (λόγω του ότι η ένταση του ρεύματος, δεν είναι αυτό που μας ενδιαφέρει). (Pecsook et al., 1980) και (Τσικαλάς, 1992).

2.4.2. Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, βασίζεται στην αρχή ότι τα άτομα κάποιου στοιχείου που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση (δηλαδή τα ηλεκτρόνιά τους βρίσκονται στο χαμηλότερο επίπεδο ενέργειας) απορροφούν ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος μ' αποτέλεσμα τα άτομα αυτά να μεταπηδούν στη διεγερμένη κατάσταση (δηλ. τα ηλεκτρόνιά τους μεταπηδούν σε υψηλότερα επίπεδα ενέργειας). Τα άτομα τώρα που απορροφούν την ακτινοβολία αυτή παράγονται κατά τη διεργασία διάστασης των μορίων του στοιχείου (παρ. 2.5).

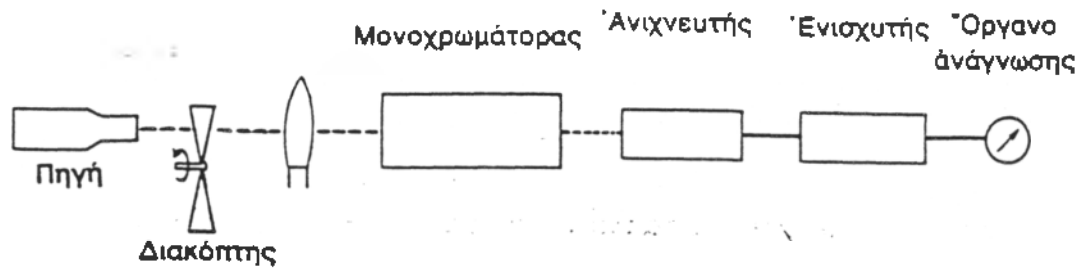
2.4.2.1. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης

Για την εφαρμογή της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης, χρησιμοποιούμε το φασματοφωτόμετρο ή φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης (εικ. 33).

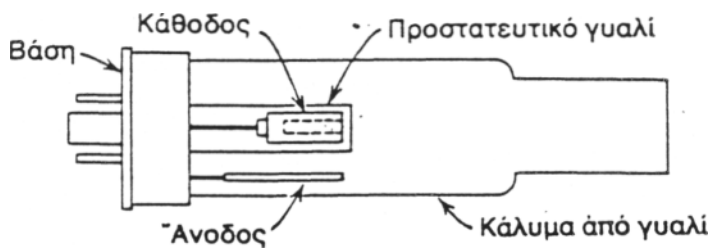
Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται οι λάμπες κοίλης καθόδου:

— *Λάμπες κοίλης καθόδου (εικ. 34)*

Η κάθοδος των πηγών αυτών είναι κατασκευασμένη από το στοιχείο που θέλουμε να εξετάσουμε, έτσι ώστε να παράγει χαρακτηριστικό φάσμα εκπομπής του στοιχείου. Η άνοδος της λάμπας είναι από βολφράμιο και η λάμπα γεμίζεται νέο ή αργό με χαμηλή πίεση. Η εκκένωση περιορίζεται στο εσωτερικό της καθόδου μ' ένα προστατευτικό γυαλί.



Εικ. 33. Σχηματική παράσταση φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης (Pecsok et al., 1980).

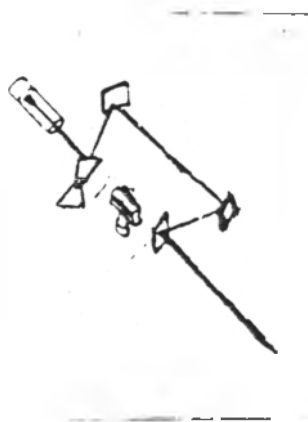


Εικ. 34. Λάμπα κοίλης καθόδου (Pecsok et al., 1980).

Διαχωρισμός της δέσμης

Η ακτινοβολία τώρα που παράγεται από την πηγή ακτινοβολίας, διακόπτεται με μηχανικό τρόπο (δηλ. με τη βοήθεια μιας έλικας) (εικ. 35). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διαχωρίζεται η ακτινοβολία προ του δείγματος, σε δύο δέσμες. Η μια από τις δύο δέσμες, δεν περνάει από τη φλόγα και χρησιμοποιείται σα δέσμη αναφοράς. Δηλαδή το σήμα που στέλνει η δέσμη αυτή στο μετρητή μας δίνει την ένταση της

ακτινοβολίας πριν περάσει απ' τη φλόγα. Η δέσμη που θα περάσει μέσα απ' τη φλόγα, δέσμη δείγματος, έχει μειωμένη ένταση κατά την έξοδό της από τη φλόγα, λόγω του ότι ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφήθηκε απ' τα άτομα του προς εξέταση στοιχείου. Η διαφορά των δύο τιμών της έντασης, μας δίνει την απορρόφηση που παρατηρήθηκε, από το υπό μέτρηση στοιχείο.



Εικ. 35. Τρόπος απομόνωσης της ακτινοβολίας (Τσικαλός, 1992).

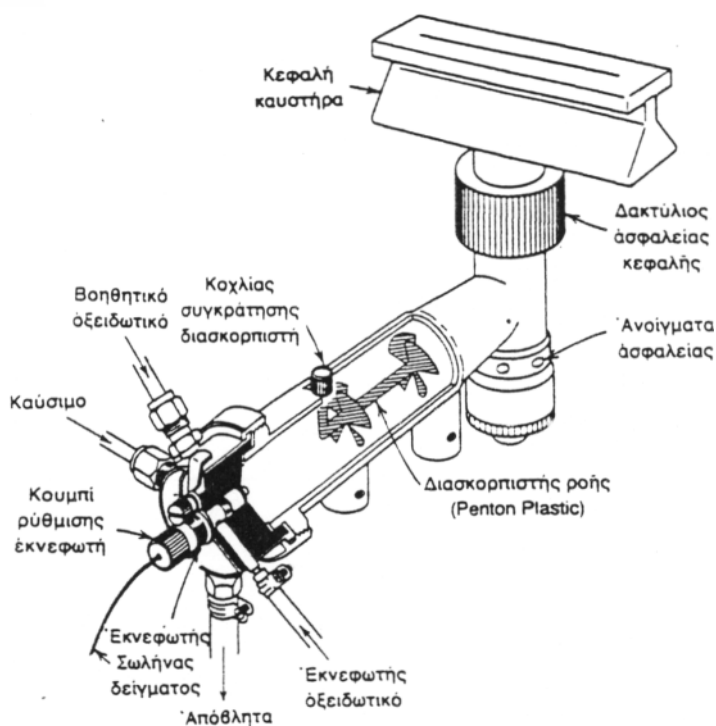
Καυστήρας προανάμειξης

Η δέσμη ακτινοβολίας που αφήνεται να περάσει από την έλικα, κατευθύνεται στη φλόγα η οποία παράγεται απ' τον καυστήρα προανάμειξης (εικ. 36). Για την παραγωγή της φλόγας χρησιμοποιούνται διάφοροι συνδυασμοί αερίων, ανάλογα με το στοιχείο που θέλουμε να προσδιορίσουμε (πιν. 11) (Στον πιν. 12 δίνονται οι μέγιστες θερμοκρασίες και ταχύτητες καύσης στη φλόγα).

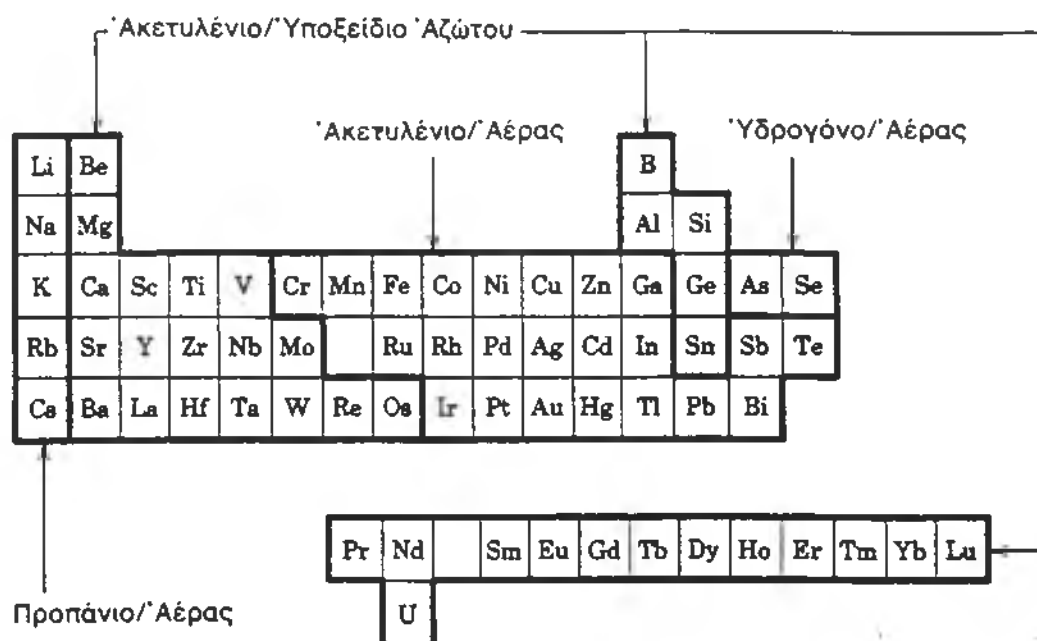
Στον καυστήρα προανάμειξης το δείγμα αναμιγνύεται με το καύσιμο και το οξειδωτικό, πριν την ανάφλεξη σ' έναν ειδικό θάλαμο. Μέσα στο θάλαμο αυτό, υπάρχει ένα εξάρτημα που καλείται εκνεφωτής και σκοπός του είναι η διάσπαση των μεγαλύτερων σταγονιδίων σε μικρότερα σταγονίδια. Υπάρχει η περίπτωση όμως ορισμένα απ' τα

σταγονίδια να μην διασπασθούν, οπότε απομακρύνονται από το σύστημα αποχέτευσης.

Τα σταγονίδια τώρα του δείγματος μαζί με τα αέρια, βγαίνουν από το μακρόστενο άνοιγμα της κεφαλής του καυστήρα όπου και παράγεται η φλόγα. Η φλόγα αυτή όμως, μπορεί να γυρίσει πίσω στο θάλαμο ανάμειξης και να προκαλέσει έκρηξη. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται ανοιγοκλείνοντας το αέριο και χρησιμοποιώντας το σωστό λόγο καυσίμου προς οξειδωτικό π.χ. προτιμάμε στο προπάνιο υποξειδίο αζώτου (ταχύτητα καύσης ~ 250 cm/sec) από το υδρογόνο - υποξειδίο αζώτου (ταχύτητα καύσης ~ 380 cm/sec) που έχει την ίδια θερμοκρασία φλόγας.



Εικ. 36. Καυστήρας προανάμειξης (Pecsok et al., 1980).



Πίν. 11. Προτεινόμενες φλόγες για τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (Pecsok et al., 1980).

Καύσιμο	Αέρας	Υποξείδιο Αζώτου
Ακετυλαίνιο	2450 (160)	3200 (220)
Προπάνιο	2200 (45)	2900 (250)
Υδρογόνο	2300 (320)	2900 (38)

Πίν. 12. Μέγιστες θερμοκρασίες (και ταχύτητες) για διάφορες φλόγες, °K (cm/sec) (Pecsok et al., 1980).

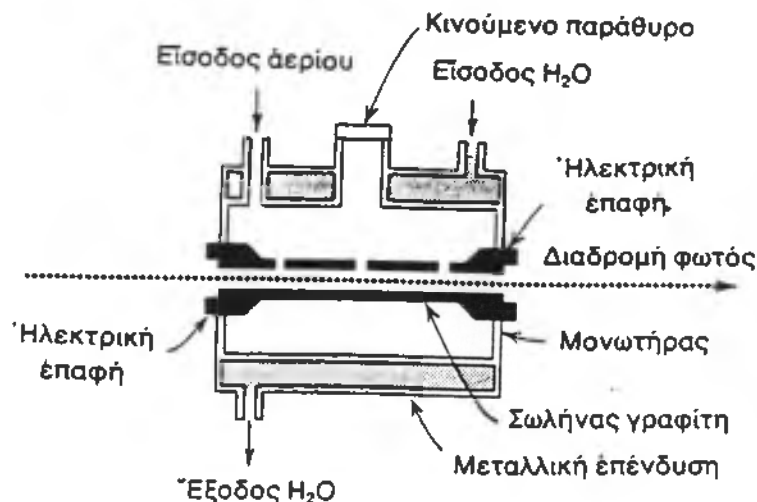
Φούρνος γραφίτη

Ο φούρνος γραφίτη ή θάλαμος θερμαινόμενου γραφίτη (εικ. 37) είναι ένα εξάρτημα του φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης που χρησιμοποιείται σε περίπτωση που το ποσό του δείγματος μπορεί να είναι λίγα ml ενός υγρού ή λίγα mg ενός στερεού.

Το δείγμα τοποθετείται στο σωλήνα γραφίτη από μια οπή που βρίσκεται στη μέση περίπου του σωλήνα. Εξωτερικά του φούρνου, υπάρχει ένας μανδύας μέσα στον οποίο κυκλοφορεί νερό για την ψύξη του φούρνου μετά από κάθε μέτρηση. Μπορούμε να αποτρέψουμε την οξείδωση του γραφίτη, αν τον περιβάλλουμε με μια ατμόσφαιρα αζώτου ή αργού.

Ο σωλήνας τώρα θερμαίνεται με τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος και η θέρμανση μπορεί να γίνει σε τρία στάδια. Στην αρχή μια σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, χρησιμοποιείται για να εξατμιστεί το διάλυμα έτσι ώστε να μείνουν στα τοιχώματα του σωλήνα τα στερεά υπολείμματα που δεν εξατμίζονται (ξηράνση). Στη συνέχεια αυξάνουμε τη θερμοκρασία ώστε να πετύχουμε αποτέφρωση του δείγματος (να φύγουν δηλαδή τα διάφορα πτητικά συστατικά που υπάρχουν στο δείγμα). Τέλος αυξάνουμε τη θερμοκρασία (>2.000°C) έτσι ώστε να πετύχουμε ατομοποίηση του δείγματος (διάσπαση των μορίων του δείγματος σε άτομα).

Τα άτομα αυτά του δείγματος, στο στάδιο αυτό, γεμίζουν με μορφή νέφους τον φούρνο και τη στιγμή αυτή γίνεται η μέτρηση της απορρόφησης του στοιχείου και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σαν συγκέντρωση ή απορρόφηση.



Εικ. 37. Φούρνος γραφίτη (Pecsok et al., 1980).

Η ακτινοβολία που θα περάσει είτε από τον καυστήρα, είτε από το φούρνο γραφίτη, θα περάσει μετά από το μονοχρωμάτορα και από εκεί η χαρακτηριστική πλέον μήκους κύματος ακτινοβολία θα φτάσει στον ανιχνευτή (φωτοπολλαπλασιαστή). Το σήμα που παράγεται απ' αυτόν (ηλ. ρεύμα) στέλνεται στον ενισχυτή και καταλήγει στο μετρητή. (Pecsok et al., 1980) (Τσικαλάς, 1992).

Βαθμονόμηση του οργάνου

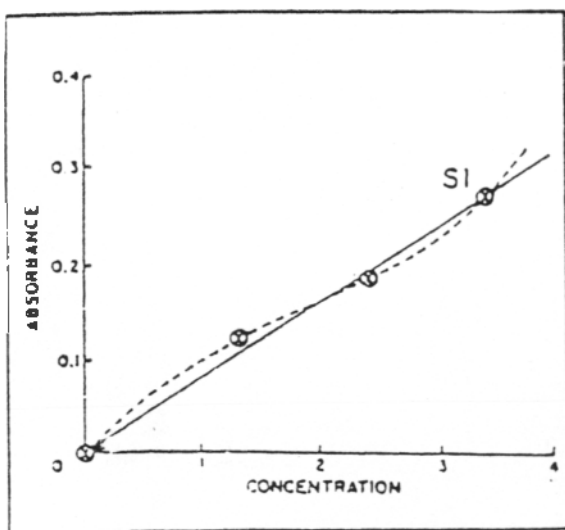
Πριν ξεκινήσουμε τη μέτρηση ενός στοιχείου με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης θα πρέπει να φτιάξουμε μια καμπύλη βαθμονόμησης ή αναφοράς που θα μας διευκολύνει στη μέτρηση. Για την καμπύλη αυτή, θα πρέπει να παρασκευάσουμε αρχικά κάποια standards διαλυμάτα, που να καλύπτουν την περιοχή συγκέντρωσης που μας ενδιαφέρει. Στη συνέχεια μετράμε την απορρόφησή τους. Ο αριθμός των standards διαλυμάτων, θα πρέπει να είναι 3 ή 4 (συμπεριλαμβανομένου του τυφλού). Η καμπύλη βαθμονόμησης που θα προκύψει, θα πρέπει να είναι ευθεία γραμμή. Όταν όμως οι συγκεντρώσεις των standards διαλυμάτων αναγκάσουν να μεγαλώσουν τα όρια κλίμακας, η καμπύλη που θα προκύψει, δεν θα είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να αυξήσουμε τον αριθμό των standards διαλυμάτων σε 4-10.

Έτσι ο Fe π.χ. χρειάζεται περισσότερα standards στην περιοχή 0-10 ppm ενώ στην περιοχή 0-2 ppm χρειάζεται λιγότερα επειδή χρησιμοποιείται το ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης.

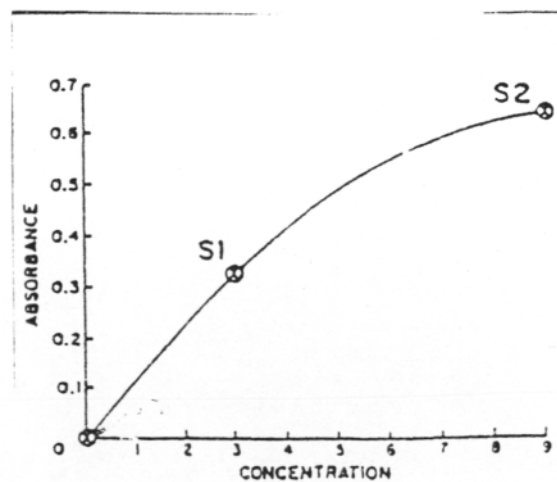
Για να υπολογίσουμε πόσα standards θα χρησιμοποιηθούν κάθε φορά, κάνουμε μια πειραματική ρύθμιση στην οποία ξεκινάμε με τη χρησιμοποίηση 3 standards (συμπεριλαμβανομένου και του τυφλού). Οι

συγκεντρώσεις αυτών, υπολογίζονται βάσει του στοιχείου που θέλουμε να εξετάσουμε και συνέχεια μετράμε την απορρόφηση των διαλυμάτων αυτών, σχεδιάζουμε την καμπύλη βαθμονόμησης. Ο σχεδιασμός γίνεται σε μιλλιμετρέ χαρτί, όπου στον άξονα Χ βάζουμε τις συγκεντρώσεις των standards και στον άξονα Υ τις αντίστοιχες τιμές απορρόφησης (σχ. 7). Αν στην περίπτωση που χρησιμοποιήσουμε 2 standards (πλέον του τυφλού) η γραμμή είναι καμπύλη (σχ. 8) τότε προσθέτουμε ένα ακόμη standard και συνεχίζουμε την ίδια διαδικασία. Στην περίπτωση όμως που προκύψει ξανά καμπύλη γραμμή (σχ. 9) τότε συνεχίζουμε να αυξάνουμε τον αριθμό των standards ή επιλέγουμε μικρότερη περιοχή συγκεντρώσεων έως ότου προκύψει ομαλή καμπύλη βαθμονόμησης.

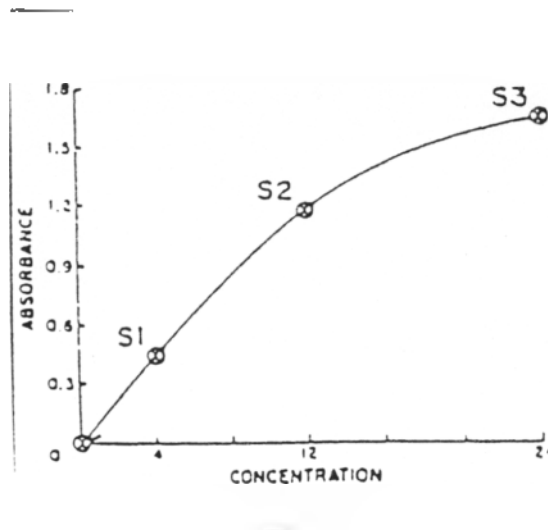
Εάν απ' την πρώτη και δεύτερη κιάλας προσπάθεια βαθμονόμησης, προκύψει ευθεία γραμμή τότε αρχίζει αμέσως η μέτρηση των αγνώστων διαλυμάτων (Τσικαλάς, 1992).



Σχ. 7 Γραμμική καμπύλη βαθμονόμησης



Σχ. 8. Καμπύλη βαθμονόμησης με 2 Standards.



Σχ. 9. Καμπύλη βαθμονόμησης με 3 Standards. (Τσικαλός, 1992).

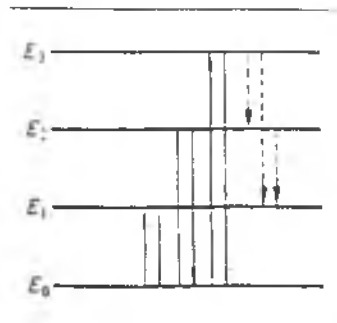
2.5. ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ

Η φλογοφωτομετρία χρονολογείται από το 1930 και είναι μια άλλη μέθοδος προσδιορισμού ανόργανων θρεπτικών στοιχείων και στηρίζεται στο ότι όταν τα άτομα των στοιχείων, βρεθούν στη "διεγερμένη κατάσταση", εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος, για κάθε στοιχείο.

Συγκεκριμένα, όταν το διάλυμα του δείγματος που θέλουμε να εξετάσουμε, εισαχθεί στη φλόγα σαν αεροζόλ, γίνεται μια σειρά από διεργασίες. Αρχικά, λόγω της μεγάλης θερμοκρασίας, που αναπτύσσεται από τη φλόγα, ο διαλύτης εξατμίζεται, μ' αποτέλεσμα ν' απομείνουν

λεπτά σωματίδια άλατος, αιωρούμενα στη φλόγα. Τα σωματίδια αυτά τώρα, εξαερώνονται και τα μόρια του δείγματος δίστανται σε άτομα. Ο αριθμός των μορίων που δίστανται σε άτομα, μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμοκρασία.

Τα άτομα που παράγονται κατά τη διεργασία αυτή, βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση (κατάσταση ηρεμίας) δηλαδή τα ηλεκτρόνιά τους βρίσκονται στο χαμηλότερο επίπεδο ενέργειας. Όταν τώρα τα άτομα αυτά, απορροφήσουν ακτινοβολία, διεγείρονται μ' αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνιά τους, να μεταπηδήσουν σε υψηλότερα επίπεδα ενέργειας. Έτσι τα άτομα βρίσκονται πλέον στη διεγερμένη κατάσταση, απ' όπου εκπέμποντας ακτινοβολία, τα ηλεκτρόνιά τους μεταπηδούν σε χαμηλότερα επίπεδα ενέργειας. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται, είναι χαρακτηριστικό για το στοιχείο που εξετάζουμε. Στην εικ. 38 δίνεται παραστατικά το φαινόμενο διέγερσης των ατόμων.



Εικ. 38. Παραστατικός τρόπος διέγερσης ατόμων

Κατά την εφαρμογή της φλογοφωτομετρίας, μπορεί να λάβουν μέρος τα εξής φαινόμενα:

α) **Ιονισμός:** κατά το φαινόμενο του ιονισμού, τα άτομα που βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση, μπορεί να χάσουν εντελώς τα ηλεκτρόνιά τους. Αυτό συμβαίνει όταν χρησιμοποιείται φλόγα υψηλής θερμοκρασίας. Γι' αυτό, χρησιμοποιώντας φλόγα χαμηλής θερμοκρασίας, αποφεύγουμε το φαινόμενο του ιονισμού.

Μπορούμε όμως να αποφύγουμε το φαινόμενο του ιονισμού, προσθέτοντας ένα ευκολότερα ιονιζόμενο στοιχείο π.χ. Κ (κάλιο). Έτσι δημιουργείται υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρονίων του στοιχείου που ιονίζεται πιο εύκολα, μ' αποτέλεσμα να καταστέλλεται ο ιονισμός του δυσκολότερα ιονιζόμενου στοιχείου.

β) **Αυτο-απορρόφηση:** Κατά το φαινόμενο της αυτο-απορρόφησης, μέρος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από άτομα που βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση, μπορεί να απορροφηθεί από τα άτομα (του ίδιου στοιχείου) που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειωθεί η ισχύς της ακτινοβολίας που φτάνει στον ανιχνευτή.

γ) **Χημικές παρεμβολές:** Οι παρεμβολές αυτές οφείλονται στη δημιουργία ενώσεων (στη φλόγα) που δεν εξαερώνονται ή δε διίστανται τελείως.

Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με το να μετρήσουμε μια σειρά δειγμάτων με διαφορετική συγκέντρωση του στοιχείου παρεμβολής. Η θερμοκρασία επίσης και η χημική δράση της φλόγας παίζουν σημαντικό ρόλο στο πρόβλημα αυτό π.χ. για να μειώσουμε το σχηματισμό σταθερών οξειδίων, χρησιμοποιούμε φλόγα υψηλής θερμοκρασίας (ακετυλαίνιο - υποξειδίο αζώτου).

δ) **Φυσικές παρεμβολές:** Οι παρεμβολές αυτές οφείλονται σε μεταβολές που παρατηρούνται στις φυσικές ιδιότητες του διαλύματος προς εξέταση. Έτσι η πυκνότητα, το ιξώδες, η επιφανειακή τάση του διαλύματος επηρεάζουν την ταχύτητα αναρρόφησής του στη φλόγα. (*Pecsok et al., 1980*).

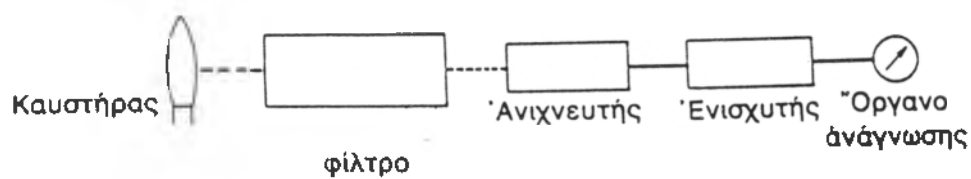
2.5.1. Φλογοφωτόμετρο

Για την εφαρμογή της φλογοφωτομετρίας χρησιμοποιούμε το φλογοφωτόμετρο (εικ. 39).

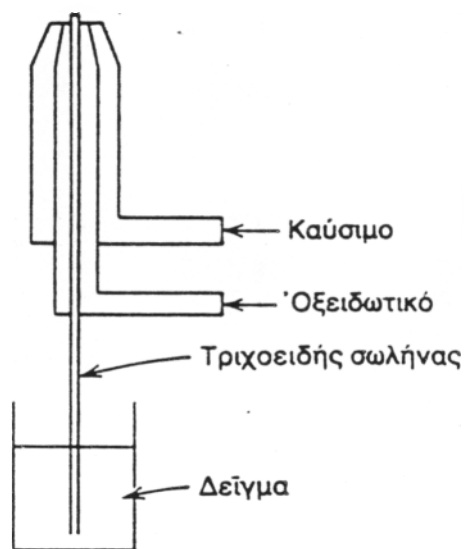
Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιείται καυστήρας ολικής κατανάλωσης (εικ. 40). Το δείγμα στην περίπτωση αυτή, απορροφάται κατευθείαν στη φλόγα και καταναλώνεται όλο από τον καυστήρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να περνούν στη φλόγα όλα τα σταγονίδια του δείγματος και τα μεγάλης διαμέτρου δηλαδή (>40 μm) αλλά και τα μικρότερης διαμέτρου (<20 μm). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην εξατμίζονται πλήρως τα μεγάλης διαμέτρου σταγονίδια, έτσι ώστε ο καυστήρας να γίνεται ευαίσθητος στις επιδράσεις χημικών παρεμβολών.

Για την παραγωγή της φλόγας χρησιμοποιείται ακετυλαίνιο ως καύσιμο και υποξείδιο αζώτου ως οξειδωτικό, τα οποία παράγουν φλόγα υψηλής θερμοκρασίας. Για ορισμένα όμως στοιχεία όπως ο σίδηρος, προτιμάται φλόγα χαμηλής θερμοκρασίας οπότε ως καύσιμο χρησιμοποιείται ακετυλαίνιο και ως οξειδωτικό αέρας.

Η ακτινοβολία τώρα που εκπέμπεται περνάει μέσα από το φίλτρο και από εκεί η χαρακτηριστικού πλέον μήκους κύματος ακτινοβολία φτάνει στον ανιχνευτή (φωτοπολλαπλασιαστή). Το ηλεκτρικό σήμα που παράγεται απ' αυτόν (ηλεκτρικό ρεύμα), αφού ενισχυθεί απ' τον ενισχυτή, καταλήγει στο όργανο ανάγνωσης (*Pecsok et al., 1980*).



Εικ. 39. Σχηματική παράσταση φλογοφωτόμετρου (Pecsok et al., 1980).



Εικ. 40. Καυστήρας ολικής κατανάλωσης (Pecsok et al., 1980).

2.6. ΕΙΔΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

2.6.1. Προσδιορισμός Αζώτου

2.6.1.1. Προσδιορισμός ολικού αζώτου

ΜΕΘΟΔΟΣ KJELDAHL (MACROKJELDAHL)

Για τη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιούμε πυκνό θειϊκό οξύ (H_2SO_4), θειϊκό κάλι (K_2SO_4), θειϊκό χαλκό ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), Σελήνιο σε σκόνη (Se), διάλυμα καυστικού νατρίου 10N, μικτό δείκτη πράσινου βρωμοκρεσόλης - ερυθρού μεθυλίου, διάλυμα βορικού οξέος - δείκτη και διάλυμα 0.05N θειϊκού ή υδροχλωρικού οξέος.

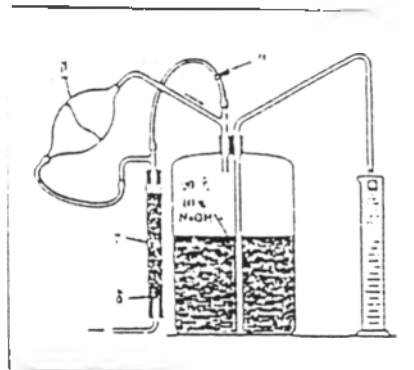
Το διάλυμα καυστικού νατρίου, παρασκευάζεται διαλύοντας 40 g NaOH ανά λίτρο νερού και παρασκευάζουμε 10L απ' αυτό. Για να διαλυθεί το καυστικό νάτριο, ανακατεύουμε πολύ δυνατά το διάλυμα και μετά το αφήνουμε σε ηρεμία για αρκετές μέρες έως ότου κατακάτσει όλη η ποσότητα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) που υπάρχει στο διάλυμα (όλες αυτές τις μέρες κρατάμε τη φιάλη κλεισμένη αεροστεγώς).

Στη συνέχεια, μεταφέρουμε το διαυγές διάλυμα με σιφωνισμό, σε μια άλλη φιάλη, απ' όπου παίρνουμε το διάλυμα με ειδικό σιφωνισμό, για να το χρησιμοποιήσουμε.

Για να λειτουργήσει το σύστημα σιφωνισμού, θα πρέπει να ανοίξουμε μια τρύπα στο πάμα της φιάλης και να τοποθετήσουμε σ' αυτή ένα σωληνίσκο, που επικοινωνεί με την ατμόσφαιρα, μέσα από μια παγίδα CO_2 . Ο σωληνίσκος αυτός, δεν θα πρέπει να ακουμπάει στον πυθμένα της φιάλης αλλά να βρίσκεται 1-2 cm πάνω απ' αυτόν (εικ. 41).

Για τον μικτό δείκτη πράσινου βρωμοκρεσόλης - ερυθρού μεθυλίου, διαλύουμε 0,099 g πράσινου βρωμοκρεσόλης και 0,066 g ερυθρού μεθυλίου σε 100 mL αιθανόλης.

Για το διάλυμα βορικού - οξέος δείκτου, διαλύουμε 80 g βορικού οξέος (H_3BO_3) σε 3,8 L νερό με ισχυρή ανάδευση και με ελαφρά θέρμανση. Στη συνέχεια και μετά από ψύξη, προσθέτουμε στο διάλυμα 80 mL μικτού δείκτου και ανακατεύουμε το διάλυμα. Τέλος, προσθέτουμε σιγά-σιγά μερικές σταγόνες διαλύματος $NaOH$ 0,1N υπό ανάδευση, έως ότου το διάλυμα αποκτήσει ένα κοκκινοπορφυρό χρώμα. Πριν από κάθε χρήση του διαλύματος αυτού, θα πρέπει να το ανακατεύουμε.

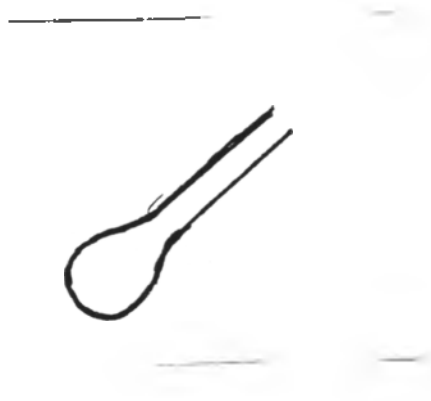


Εικ. 41. Τρόπος διατήρησης διαλύματος $NaOH$ για τον προσδιορισμό του N. (Τσικαλάς, 1992).

- **Καύση Αζώτου**

Σε μια φιάλη Kjeldahl (εικ. 42) βάζουμε 0,5 - 1 g ξηρών αλεσμένων φυτικών ιστών, με τη βοήθεια μιας σπάτουλας, ώστε να μην προσκολληθούν φυτικοί ιστοί στα τοιχώματα του λαιμού της φιάλης. Στη συνέχεια, διαβρέχουμε τους φυτικούς ιστούς με λίγο νερό 1-2 mL και μετά προσθέτουμε 10 g θειϊκού καλίου, 1 g θειϊκού χαλκού και 0,1 g Se. Μετά προσθέτουμε 30 mL πυκνού θειϊκού οξέος και τοποθετούμε τη φιάλη στη συσκευή καύσεως όπου τη θερμαίνουμε ελαφρά για λίγη ώρα, έως ότου σταματήσει το δείγμα να αφρίζει. Στη συνέχεια, δυναμώνουμε τη θέρμανση και τη διατηρούμε σταθερή μέχρι το υγρό να γίνει διαυγές. Στο σημείο αυτό, κλείνουμε τη συσκευή θέρμανσης και αφήνουμε τη φιάλη

πάνω στη συσκευή μέχρι να κρυώσει. Στο διάστημα αυτό, αφήνουμε ανοιχτό το σύστημα απαγωγής των ατμών. Αφού κρυώσει η φιάλη προσθέτουμε 200 mL νερό, σιγά-σιγά και στροβιλίζοντας κάθε λίγο τη φιάλη. Λόγω του ότι με τη διαδικασία αυτή αυξάνεται η θερμοκρασία της φιάλης, την κρυώνουμε με νερό της βρύσης, ώστε να ακολουθήσει η απόσταξη.



Εικ. 42. Φιάλη Kjeldahl.

- **Απόσταξη Αζώτου**

Λόγω του ότι κατά την απόσταξη δημιουργείται άφρισμα του περιεχομένου της φιάλης, προσθέτουμε σ' αυτή ένα κουταλάκι κονιοποιημένη ελαφρόπετρα ή γυάλινες χάντρες, για να αποφύγουμε το άφρισμα αυτό. Στη συνέχεια, τοποθετούμε μια κωνική φιάλη των 250 mL όπου έχουμε βάλει 50 mL διαλύματος βορικού οξέος - δείκτου, στον υποδοχέα της συσκευής αποστάξεως. Προσέχουμε, η άκρη του υποδοχέα της συσκευής, να είναι βυθισμένη στο βορικό οξύ, ώστε η αμμωνία που παράγεται κατά την απόσταξη, να δεσμεύεται από το οξύ.

Πάνω τώρα στην εστία της συσκευής απόσταξης, τοποθετούμε τη φιάλη, έτσι ώστε ο λαιμός της να σχηματίζει γωνία 45° με ένα κατακόρυφο άξονα. Στη συνέχεια, ρίχνουμε σιγά-σιγά 150 mL διαλύματος καυστικού νατρίου 10N και κλείνουμε τη φιάλη με ένα ειδικό πώμα που φέρει η συσκευή. Μετά ανοίγουμε το νερό του ψυκτήρα της συσκευής. Κατά την απόσταξη, προσέχουμε η θερμοκρασία του διαλύματος στον υποδοχέα της συσκευής, να μην ξεπεράσει τους 35°C .

Όταν η ποσότητα του υγρού μέσα στον υποδοχέα της συσκευής φτάσει τα 200 mL, σταματάμε την απόσταξη, γιατί στο σημείο αυτό έχει δεσμευτεί πρακτικά, η αμμωνία που περιείχε το δείγμα.

Για να κλείσουμε τη συσκευή, αποσυνδέουμε πρώτα τη φιάλη από τη συσκευή και μετά κλείνουμε την εστία. Το αντίθετο μπορεί να προκαλέσει έκρηξη λόγω του ότι μπορεί να προκληθεί αναρρόφηση του διαλύματος στη φιάλη. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ενός υδροβολέα, ξεπλένουμε το άκρο του ψυκτήρα, ώστε να πέσει το νερό ξεπλύματος μέσα στη φιάλη και μετά παίρνουμε τη φιάλη κάτω απ' τον ψυκτήρα. Τέλος, παίρνουμε τη φιάλη απ' τον υποδοχέα της συσκευής, ογκομετρούμε με διάλυμα θειϊκού οξέος 0,01N μέχρι το χρώμα να γίνει ροζ, από πράσινο που ήταν και παίρνουμε την ένδειξη για να υπολογίσουμε τα αποτελέσματα.

Κατά τον ίδιο τρόπο που προσδιορίσαμε το δείγμα, κάνουμε και έναν άλλο προσδιορισμό χωρίς δείγμα (τυφλό, Blank). Τον προσδιορισμό αυτό, τον κάνουμε για να δούμε πόσο άζωτο περιέχουν τα διάφορα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήσαμε.

Αφού πάρουμε την ένδειξη και από το τυφλό προχωράμε στον υπολογισμό των αποτελεσμάτων για να βρούμε την επί τοις % περιεκτικότητα των Φ.Ι. σε N. Έστω ότι μας δίνονται τα παρακάτω στοιχεία (θεωρητικά):

- 1) Πραγματικό βάρος φυτικών ιστών που χρησιμοποιήθηκε 0,2624 g.
- 2) Ένδειξη δείγματος κατά την ογκομέτρηση 12,5 mL θειϊκού οξέος 0,05N.
- 3) 1 mL διαλύματος θειϊκού ή υδροχλωρικού οξέος 0,05N ισοδυναμεί προς 0,0007 g αζώτου.
- 4) Ένδειξη τυφλού 0,5 mL θειϊκού οξέος 0,05 N.

• 12,5 - 0,5 = 12 ml N θειϊκού οξέος χρησιμοποιήθηκαν για το δείγμα.

• Το 1 mL του 0,05N θειϊκού οξέος ισοδυναμεί προς 0,0007 g N.

Τα 12 mL του 0,05N θειϊκού οξέος ισοδυναμούν προς X = ;

X = 0,0084 g N.

• Τα 0,2624 g των Φ.Ι. περιέχουν 0,0084 g N.

Τα 100 g των Φ.Ι. περιέχουν X = ;

X = 3,2012 g N.

Άρα η περιεκτικότητα των Φ.Ι. σε ολικό N είναι 3,2012%. (Τσικαλάς, 1992).

2.6.1.2. Προσδιορισμός νιτρικού αζώτου

α) Προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου με τη μέθοδο φαινολδισουλφονικού οξέος

Η μέθοδος αυτή, είναι η πλέον διαδεδομένη για τον προσδιορισμό του νιτρικού αζώτου, γιατί επιφέρει άριστα αποτελέσματα. Η μέθοδος του φαινολδισουλφονικού οξέος, ανήκει στη μέθοδο της χρωματομετρίας και για την πραγματοποίησή της χρησιμοποιούμε τα εξής αντιδραστήρια: διάλυμα νιτρικού N ($\text{NO}_3 - \text{N}$) 100 ppm, εκχυλιστικό διάλυμα, φαινολδισουλφονικό οξύ, διάλυμα αμμωνίας (NH_4OH υδροξειδίου του

αμμωνίου) 1:1, διάλυμα EDTA, μίγμα $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$ και ενεργός άνθρακας.

Το διάλυμα νιτρικού N ($\text{NO}_3 - \text{N}$) 100 ppm παρασκευάζεται διαλύοντας 0,722 g νιτρικού καλίου (KNO_3) σε 1 L νερό.

Το εκχυλιστικό διάλυμα παρασκευάζεται διαλύοντας 25 g θειϊκού χαλκού ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) και 3,3 g θειϊκού αργύρου (Ag_2SO_4) σε 5 L νερό. Καλό θα είναι να διαλύουμε πρώτο τον Ag_2SO_4 σε λίγο ζεστό νερό.

Για το φαινολδισουλφονικό οξύ, διαλύουμε 25 g καθαρής άσπρης φαινόλης σε 225 mL θειϊκού οξέος (H_2SO_4) ελεύθερου νιτρικών. (Αυτό παρασκευάζεται ρίχνοντας μια σταγόνα υδραργύρου σε πυκνό θειϊκό οξύ και το αφήνουμε για μια νύχτα). Στη συνέχεια ζεσταίνουμε το διάλυμα σε ατμόλουτρο για 2 ώρες και αφού κρυώσει, το βάζουμε σε μπουκάλι που να κλείνει αεροστεγώς και το διατηρούμε σε σκοτεινό μέρος.

Για να παρασκευάσουμε το διάλυμα αμμωνίας (NH_4OH υδροξειδίου του αμμωνίου) 1:1, διαλύουμε έναν όγκο πυκνής NH_4OH σε ίσο όγκο νερού.

Για να παρασκευάσουμε το διάλυμα EDTA, διαλύουμε 1 g EDTA σε λίγο διάλυμα αμμωνίας 1:1 μέσα σε μια ογκομετρική φιάλη του 1 L και συμπληρώνουμε με νερό μέχρι τη χαραυγή.

Το μίγμα $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$, παρασκευάζεται αναμιγνύοντας 1 μέρος $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με 2 μέρη MgCO_3 , μέσα σε ένα γουδί.

Ο ενεργός άνθρακας, χρησιμοποιείται για τον αποχρωματισμό των εκχυλισμάτων και πρέπει να ξεπλένεται με απεσταγμένο νερό και να ξεραίνεται πριν από κάθε χρήση του.

Αφού παρασκευάσουμε τα παραπάνω αντιδραστήρια, βάζουμε 500 mg αλεσμένων Φ.Ι., σε μια κωνική φιάλη των 100 ή 150 mL. Στη συνέχεια, προσθέτουμε 50 mL εκχυλιστικού διαλύματος και 0,25 g ενεργό άνθρακα. Μετά κλείνουμε τη φιάλη και την ανακινούμε για 1 λεπτό με μηχανικό

ανακινητήρα ή για 30' με το χέρι. Έπειτα προσθέτουμε 0,5 g μίγμα $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$, το ανακατεύουμε ξανά, το αφήνουμε σε ηρεμία για 20 λεπτά και μετά το διάλυμα αυτό διηθείται με ηθμό τύπου Whatman No 2.

Στη συνέχεια παίρνουμε 1-5 mL καθαρό εκχύλισμα σε ένα ποτήρι των 100 mL και το εξατμίζουμε μέχρι ξηρού σε ατμόλουτρο, ή σε υδατόλουτρο. Ακολουθεί η διαδικασία για την ανάπτυξη του χρώματος: Παίρνουμε το ποτήρι με το δείγμα και αφού το αφήσουμε να κρυώσει, προσθέτουμε 3 mL φαινολδισουλφονικό οξύ, έτσι ώστε να καλύψει αμέσως το υπόλειμμα του εξατμισμένου δείγματος. Το αφήνουμε για 10 λεπτά, μετά προσθέτουμε 25 mL διαλύματος EDTA και με τη βοήθεια μιας γυάλινης ράβδου το ανακατεύουμε. Μετά προσθέτουμε 15 mL NH_4OH και ανακατεύουμε ξανά. Τέλος, ψύχουμε το διάλυμα και μετράμε, σε μήκος κύματος 440 nm, τη διέλευση, απορρόφηση ή συγκέντρωση του διαλύματος.

Για να παρασκευάσουμε την καμπύλη αναφοράς, παίρνουμε 20 mL από το διάλυμα 100 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$ και τα αραιώνουμε στα 100 mL. Το διάλυμα που προκύπτει, έχει συγκέντρωση 20 ppm. Απ' αυτό, παίρνουμε ποσότητες 0-0,5-1-2-3 και 4 mL σε ποτήρια των 100 mL. Μετά παίρνουμε εκχυλιστικό διάλυμα $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4$ σε ποσότητα 40 mL, προσθέτουμε σ' αυτό 0,5 g μίγματος $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$, το ανακινούμε για λίγο και το διηθούμε με ηθμό τύπου Whatman No 42.

Στη συνέχεια προσθέτουμε στα ποτήρια των 100 mL, που περιέχουν τις ποσότητες 0-0,5-1-2-3 και 4 mL, ίσο όγκο εκχυλιστικού διαλύματος. Το εξατμίζουμε μέχρι ξηρού και αναπτύσσεται έτσι το χρώμα όπως και στην περίπτωση του αγνώστου δείγματος.

Ο τελικός όγκος σε κάθε ποτήρι είναι 43 mL και οι συγκεντρώσεις είναι 0-0,23-0,46-0,93-1,40 και 1,86 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$.

Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα αποτελέσματα για να βρούμε την περιεκτικότητα των Φ.Ι. σε $\text{NO}_3\text{-N}$. Έτσι έστω ότι μας δίνονται τα παρακάτω (θεωρητικά) στοιχεία:

- 1) Βάρος των Φ.Ι. που λήφθηκε για τον προσδιορισμό του $\text{NO}_3\text{-N}$ 500 mg.
- 2) Υγρασία των Φ.Ι. 8,24%.
- 3) Ποσότητα εκχυλίσματος 50 mL.
- 4) Ποσότητα που λήφθηκε από το εκχύλισμα για τον προσδιορισμό 2,5 mL.
- 5) Τελικός όγκος του διαλύματος μέτρησης 43 mL.
- 6) Μέτρηση του δείγματος 0,21 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$.

- Τα 100 mg Φ.Ι. περιέχουν 8,24 mg νερό
Τα 500 mg Φ.Ι. περιέχουν X = ;
X = 41,2 mg νερό.

Ξηρό βάρος Φ.Ι. 500 mg - 41,2 mg = 458,8 mg.

- Τα 1000 mL του διαλύματος που μετρήθηκε περιέχει 0,21 mg $\text{NO}_3\text{-N}$
Τα 43 mL του διαλύματος που μετρήθηκε περιέχει X = ;
X = 0,00903 mg $\text{NO}_3\text{-N}$.

- Τα 2,5 mL του εκχυλίσματος περιέχουν 0,00903 mg $\text{NO}_3\text{-N}$.
Τα 50 mL του εκχυλίσματος περιέχουν X = ;
X = 0,1806 mg $\text{NO}_3\text{-N}$.

- Τα 458,8 mg Φ.Ι. περιέχουν 0,1806 mg $\text{NO}_3\text{-N}$.
Τα 1.000.000 mg Φ.Ι. περιέχουν X = ;
X = 393,63 mg $\text{NO}_3\text{-N}$.

Άρα η περιεκτικότητα των Φ.Ι. σε $\text{NO}_3\text{-N}$ είναι 393,63 ppm. (Τσικαλάς, 1992).

β) Προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου με απόσταξη.

- **Αναγωγή με devarda's alloy**

Για τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται MgO, devarda's alloy Sulfamic acid, standard 0,05N H₂SO₄, εκχυλιστικό διάλυμα (νερό σε αναλογία 1:125 W/V (Βάρος/όγκο)) και διάλυμα βορικού οξέος - δείκτου.

Για να παρασκευάσουμε το MgO, θερμαίνουμε σκόνη MgO σε φούρνο στους 600 °C για 2 ώρες, μετά το ψύχουμε σε ξηραντήρα με KOH και τέλος το φυλάμε σε δοχείο που κλείνει ερμητικά.

Όσον αφορά το devarda's alloy, το 75% πρέπει να περνά από κόσκινο 30 mesh και το 100% από κόσκινο 100 mesh.

Για το Sulfamic acid, διαλύουμε 2 g ακατέργαστου sulfamic acid σε 100 mL νερού και το βάζουμε στο ψυγείο. Μετά διηθούμε και ξηραίνουμε τους κρυστάλλους.

Για το διάλυμα βορικού οξέος - δείκτου, διαλύουμε 20 g H₃BO₃ σε 1L απεσταγμένου νερού ώστε να παρασκευάσουμε διάλυμα βορικού οξέος 2% σε νερό. Για να διαλυθεί το βορικό οξύ, ζεσταίνουμε λίγο το διάλυμα. Έπειτα προσθέτουμε 10 mL μικτού δείκτη, το ανακατεύουμε δυνατά και το φυλάμε σε σκοτεινό μέρος. Για να παρασκευάσουμε το μικτό δείκτη, διαλύουμε 200 mg methyl red σε 100 mL νερού και διαλύουμε 100 mg methylene blue σε 50 mL νερού. Ανακατεύουμε τα διαλύματα αυτά και προσθέτουμε 10 mL ανά λίτρο βορικού οξέος.

Για την πραγματοποίηση της μεθόδου, παίρνουμε 10 ή 20 mL δείγματος, με τη βοήθεια μιας πιπέτας, στη φιάλη αποστάξεως. Στη συνέχεια προσθέτουμε 1 mL sulfamic acid, ανακατεύουμε για λίγο, προσθέτουμε 0,2 g MgO και μετά συνδέουμε τη φιάλη στη συσκευή (εικ. 43).

Αρχίζουμε αμέσως την απόσταξη και συνεχίζουμε έως ότου πάρουμε 30 mL αποστάγματος. Στο σημείο αυτό σταματάμε τη συσκευή, ανοίγοντας πρώτα τη φιάλη εξισορρόπησης της πίεσης των ατμών, ώστε να μην έχουμε αναρρόφηση από τον υποδοχέα της συσκευής. Μετά πλένουμε το άκρο του ψυκτήρα και αποχύνουμε το απόσταγμα το οποίο περιέχει $\text{NH}_4\text{-N}$. Γι' αυτό, αν θέλουμε, το συλλέγουμε από την αρχή της απόσταξης σε 10 mL βορικού οξέος ώστε να προσδιορίσουμε αυτή τη μορφή του N.

Σ' ένα φιαλίδιο των 50 mL, προσθέτουμε 10 mL βορικού οξέος και το βάζουμε κάτω από τον ψυκτήρα. Σηκώνουμε τη φιάλη, τόσο όσο να εισέρχεται το διάλυμα. Μετά προσθέτουμε 0,2 g devarda's alloy από τον πλαϊνό λαιμό της φιάλης και την κλείνουμε αμέσως. Στη συνέχεια, συλλέγουμε 30 mL αποστάγματος και έτσι σταματάμε την απόσταξη. Ξεπλένουμε το άκρο του ψυκτήρα μέσα στη φιάλη. Τέλος, ογκομετρούμε με standard 0,05N θειϊκού οξέος έως ότου το χρώμα γίνει απαλό μωβ από πράσινο.

Συνεχίζουμε με τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων, για να βρούμε την περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε $\text{NO}_3\text{-N}$. Έστω ότι μας δίνονται τα παρακάτω (θεωρητικά) στοιχεία:

- 1) Βάρος Φ.Ι. που λήφθηκε για τον προσδιορισμό του $\text{NO}_3\text{-N}$ 500 mg.
- 2) Υγρασία των Φ.Ι. 8,24%.
- 3) Ποσότητα εκχυλίσματος 50 mL.
- 4) Ποσότητα εκχυλίσματος που λήφθηκε για τον προσδιορισμό 20 mL.
- 5) Μέτρηση του δείγματος 0,14 mL H_2SO_4 0,05N.
- 6) Μέτρηση του τυφλού 0,04 mL H_2SO_4 0,05N.

- Τα 100 mg Φ.Ι. περιέχουν 8,24 mg νερού
Τα 500 mg Φ.Ι. περιέχουν X = ;
X = 41,2 mg νερού.

Ξηρό βάρος Φ.Ι. 500 mg - 41,2 mg = 458,8 mg.

Βρίσκουμε πόση ποσότητα διαλύματος H_2SO_4 0,05N καταναλώθηκε για το δείγμα: $0,14 - 0,04 = 0,1$ mL.

Στη συνέχεια υπολογίζουμε πόση ποσότητα διαλύματος θειϊκού οξέος 0,05N θα χρειαζόταν για την ογκομέτρηση όλου του αρχικού εκχυλίσματος.

- Για τα 20 mL χρειάστηκαν 0,1 mL H_2SO_4 0,05N
Για τα 50 mL χρειάστηκαν X = ;
X = 0,25 mL

Το NO_3-N υπολογίζεται στη συνέχεια με βάση τον τύπο: NO_3-N ppm = $(700.000 \times E) : B = 700.000 \times 0,25 : 458,8 = 381,43$ ppm NO_3-N .

Στον παραπάνω τύπο έχουμε:

E = mL H_2SO_4 0,05N που καταναλώθηκε κατά την ογκομέτρηση μετά την αφαίρεση του τυφλού.

B = Πραγματικό ξηρό βάρος των Φ.Ι.

(Τσικαλάς, 1992).

2.6.1.3. Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου με απόσταξη

- Μέθοδος Microkjeldahl (Απόσταξη με ατμό)

Για τη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιούμε μια συσκευή προσδιορισμού του αζώτου με ατμό για μικροποσότητες (Micro Kjeldahl - Steam distillation) (εικ. 43). Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούμε στη μέθοδο αυτή, είναι τα ίδια με αυτά που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του νιτρικού αζώτου με απόσταξη.

Όσον αφορά τη διαδικασία για την πραγματοποίηση της μεθόδου, έχει ως εξής: Βάζουμε 100 mg Φ.Ι. σε μια φιάλη. Στη φιάλη αυτή βάζουμε ένα χωνί με μακρύ λαιμό ώστε να φτάνει στον πάτο της φιάλης και μέσω αυτού ρίχνουμε στη φιάλη 0,1 g MgO. Μετά προσθέτουμε 10 mL διαλύματος KCl 2N και συνδέουμε τη συσκευή ώστε να αρχίσει η απόσταξη. Πριν αρχίσει όμως η απόσταξη, τοποθετούμε κάτω από τον ψυκτήρα της συσκευής, ένα κωνικό φιαλίδιο των 50 mL, όπου έχουμε βάλει 10 mL διαλύματος βορικού οξέος δείκτη. Το άκρο του ψυκτήρα θα πρέπει να είναι βυθισμένο μέσα στο διάλυμα, για να δεσμεύεται η αμμωνία που εκλύεται κατά την απόσταξη. Όταν ο όγκος στον υποδοχέα της συσκευής, φτάσει τα 30 mL σταματάμε τη συσκευή, ανοίγοντας πρώτα τη φιάλη εξισορρόπησης της πίεσης των ατμών. Μετά ξεπλένουμε το άκρο του ψυκτήρα μέσα στον υποδοχέα και αφαιρούμε τη φιάλη της συσκευής. Τέλος, ογκομετρούμε με standard διάλυμα 0,05N θειϊκού οξέος έως ότου το χρώμα γίνει απαλό μωβ από πράσινο.

Ακολουθεί ο υπολογισμός των αποτελεσμάτων για να βρούμε την περιεκτικότητα των Φ.Ι. σε $\text{NH}_4\text{-N}$.

Έστω ότι μας δίνονται τα παρακάτω (θεωρητικά) στοιχεία:

- 1) Βάρος Φ.Ι. που λήφθηκε για τον προσδιορισμό του $\text{NH}_4\text{-N}$ 500 mg.
- 2) Υγρασία των Φ.Ι. 8.24%.

3) Μέτρηση του δείγματος 0,34 mL H₂SO₄ 0,05N.

4) Μέτρηση του τυφλού 0,04 mL H₂SO₄ 0,05N.

- Τα 100 mg Φ.Ι. περιέχουν 8,24 mg νερού
Τα 500 mg Φ.Ι. περιέχουν X = ; νερού
X = 41,2 mg νερού

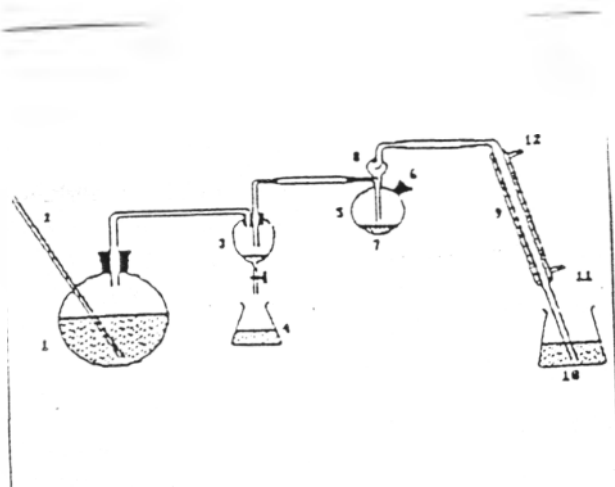
Ξηρό βάρος Φ.Ι. 500 mg - 41,2 mg = 458,8 mg

Βρίσκουμε πόση ποσότητα διαλύματος 0,05N H₂SO₄ καταναλώθηκε για το δείγμα: 0,34 - 0,04 = 0,3 mL.

Το NH₄-N υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$\text{NH}_4\text{-N ppm} = (700.000 \times E) : B = 70.000 \times 0,2 : 458,8 = 457,71 \text{ ppm NH}_4\text{-N}$$

(Τσικαλάς, 1992).



- 1) Φιάλη παραγωγής ατμού
- 2) Σωλήνας εξισορρόπησης της πίεσης
- 3) Φιάλη εξισορρόπησης της πίεσης και ρύθμισης της πίεσης του ατμού
- 4) Υποδοχέας συμπυκνωμένων ατμών
- 5) Φιάλη τοποθέτησης του δείγματος
- 6) Οπή τοποθέτησης δείγματος
- 7) Δείγμα
- 8) Splash head
- 9) Ψυκτήρας
- 10) Υποδοχέας της συσκευής
- 11) Εισαγωγή νερού ψύξης
- 12) Εξαγωγή νερού ψύξης

Εικ. 43. Σχεδιάγραμμα συσκευής Micro Kjeldahl.

2.6.2. Προσδιορισμός Φωσφόρου

Ο φώσφορος, μπορεί να προσδιοριστεί με τη μέθοδο της χρωματομετρίας και συγκεκριμένα με τη μέθοδο του Βαναδομολυβδαινικού Αμμωνίου. Η μέθοδος αυτή, στηρίζεται στο ότι βαναδικές, μολυβδαινικές και ορθοφωσφορικές ενώσεις, αντιδρούν μεταξύ τους σε όξινο περιβάλλον και δίνουν ένα σύμπλοκο με κίτρινο χρώμα. Η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη με την περιεκτικότητα του φωσφόρου στο άγνωστο διάλυμα. Στις περιπτώσεις που η περιεκτικότητα του P είναι πολύ μικρή π.χ. εκχυλίσματα εδάφους, δεν συνιστάται η μέθοδος αυτή.

Για τη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιούμε μολυβδαινικό αμμώνιο ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), βαναδικό αμμώνιο, δισόξινο φωσφορικό κάλι (KH_2PO_4), πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3) και διάλυμα P 50 ppm.

Το διάλυμα P 50 ppm, παρασκευάζεται διαλύοντας 0,2195 g δισόξινο φωσφορικό κάλι, σε 1 L νερό.

Εκτός από το παραπάνω διάλυμα, με τη χρησιμοποίηση των υπόλοιπων αντιδραστηρίων, παρασκευάζουμε το βαναδομολυβδαινικό αμμώνιο ως εξής: διαλύουμε 22,5 g μολυβδαινικού αμμωνίου σε 400 ml νερό με ελαφρά θέρμανση και σε 300 mL νερού που βράζει διαλύουμε 1,25 g βαναδικού αμμωνίου. Στη συνέχεια, μετά από ψύξη, προσθέτουμε στο διάλυμα του μολυβδαινικού αμμωνίου το διάλυμα του βαναδικού αμμωνίου και το διάλυμα που προκύπτει το ψύχουμε σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος προσθέτουμε 250 mL πυκνό νιτρικό οξύ, ψύχουμε το όλο διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου και συμπληρώνουμε το διάλυμα, με απεσταγμένο νερό μέχρι 1 L.

Σε ένα ογκομετρικό φιαλίδιο των 50 mL, βάζουμε 10 mL stock διαλύματος, προσθέτουμε 10 mL αντιδραστηρίου βαναδομολυβδαινικού αμμωνίου και ανακατεύουμε. Στη συνέχεια προσθέτουμε νερό μέχρι τα 50

mL, ανακατεύουμε ξανά και αφήνουμε το διάλυμα για 30'. Μετά μετράμε τη διέλευση ή την απορρόφηση του διαλύματος σε μήκος κύματος 470 nm.

Για να υπολογίσουμε τ' αποτελέσματα, θα πρέπει να έχουμε μια καμπύλη αναφοράς που για την παρασκευή της παρασκευάζουμε μια κλίμακα, με ποσότητες διαλύματος P 50 ppm, 0-5-10-15 και 20 mL, τις οποίες βάζουμε σε ογκομετρικά φιαλίδια των 50 mL. Όπως χειριζόμαστε το άγνωστο διάλυμα, έτσι χειριζόμαστε και τις ποσότητες αυτές και παίρνουμε στα standards αυτά τις ενδείξεις του οργάνου. Έτσι τα standards, έχουν συγκεντρώσεις 0-5-10-15 και 20 ppm σε P.

Για να φτιάξουμε την καμπύλη αναφοράς, σ' ένα μιλλιμετρέ χαρτί φτιάχνουμε ένα σύστημα αξόνων, όπου στον άξονα X τοποθετούμε τις συγκεντρώσεις των standards διαλυμάτων και στον άξονα Y τις ενδείξεις του οργάνου. Για να βρούμε τη συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος απ' το σημείο του άξονα Y που είναι η ένδειξη του αγνώστου διαλύματος, φέρνουμε μια παράλληλη προς τον άξονα X. Από το σημείο τομής της παραλλήλου αυτής με την καμπύλη αναφοράς, φέρνουμε μια κάθετη προς τον άξονα X και στο σημείο που τέμνει η κάθετος αυτή τον άξονα X είναι η συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος. (Μια παρόμοια καμπύλη αναφοράς βλέπουμε στο σχ. 10 στην περίπτωση προσδιορισμού του Καλίου).

Αφού φτιάξουμε την καμπύλη αναφοράς, προχωράμε στον υπολογισμό των αποτελεσμάτων. Έστω ότι μας δίνονται τα παρακάτω στοιχεία (θεωρητικά):

Θέλουμε να βρούμε την περιεκτικότητα των Φ.Ι.% σε P.

- 1) Πραγματικό βάρος των Φ.Ι. 1,2365 g
- 2) Stock διάλυμα 200 mL
- 3) Ποσότητα stock διαλύματος που λήφθηκε για τον προσδιορισμό 10 mL

- 4) Φιαλίδιο που χρησιμοποιήθηκε 50 mL.
- 5) Συγκέντρωση του P στο διάλυμα που μετρήθηκε απ' την καμπύλη αναφοράς 4,2 ppm.
- Τα 1.000.000 mg διαλύματος που μετρήθηκε περιέχουν 4,2 mg P
δηλ. τα 1.000 mL διαλύματος που μετρήθηκε περιέχουν 4,2 mg P
Τα 50 mL που είναι το φιαλίδιο περιέχουν X = ;
X = 0,21 mg P.
 - Τα 10 mL stock διαλύματος περιέχουν 0,21 mg P
Τα 200 mL stock διαλύματος περιέχουν X = ;
X = 4,2 mg P.
 - Τα 1,2365 g δηλ. τα 1236,5 mg των Φ.Ι. περιέχουν 4,2 mg P
Τα 100 mg των Φ.Ι. περιέχουν X = ;
X = 0,3396 mg P.

Άρα η περιεκτικότητα των Φ.Ι. σε P είναι 0,3396% (Τσικαλάς, 1992).

2.6.3. Προσδιορισμός Καλίου

Για τον προσδιορισμό του καλίου χρησιμοποιείται κυρίως η μέθοδος της φλογοφωτομετρίας. Για τον προσδιορισμό αυτό, παρασκευάζουμε ένα διάλυμα K 1.000 ppm και κάποια διαλύματα γνωστής συγκεντρώσεως σε K τα οποία να καλύπτουν την κλίμακα από 0-100 ppm. Για την παρασκευή του πρώτου διαλύματος, διαλύουμε 1,9068 gr KCl σε 1 L νερού.

Με αραιώση τώρα μερών του αρχικού διαλύματος K, δηλαδή των 1000 ppm παρασκευάζουμε τα διαλύματα γνωστής συγκεντρώσεως σε K. Τα διαλύματα αυτά, παρασκευάζονται σε όγκους που υπολογίζονται και

καλύπτουν τις ανάγκες μας. Έτσι για την παρασκευή π.χ. 100 mL διαλύματος 50 ppm, παίρνουμε 5 mL διαλύματος 1000 ppm και το αραιώνουμε μέχρι συνολικού όγκου 100 mL.

Αφού παρασκευάσουμε αυτά τα διαλύματα, ρυθμίζουμε το φλογοφωτόμετρο έτσι ώστε όταν μετράται το 0 της κλίμακας ρύθμισης, το όργανο να δείχνει 0 (τυφλό) και όταν μετράται το 100 της κλίμακας ρύθμισης το όργανο να δείχνει 100. Αυτό επαναλαμβάνεται έως ότου να πάρουμε τις ενδείξεις 0 και 100 μετρώντας τα σχετικά standards, χωρίς να κάνουμε άλλη ρύθμιση του οργάνου στη συνέχεια. Στο σημείο αυτό μετράμε και τα υπόλοιπα standards και σημειώνουμε τις ενδείξεις τους. Έπειτα, μετράμε και το διάλυμα που θέλουμε να εξετάσουμε και σημειώνουμε την ένδειξή του ώστε να υπολογίσουμε τα αποτελέσματα.

Στην περίπτωση που έχουμε πολλά δείγματα, μετράμε το ένα μετά το άλλο στη σειρά, ώστε να πάρουμε τις ενδείξεις τους. Θα πρέπει όμως να κάνουμε περιοδικό έλεγχο του οργάνου ανά 5 ή 10 δείγματα, εξαερώνοντας ένα standard συνήθως το 100 και στη συνέχεια ξαναρυθμίζουμε το φλογοφωτόμετρο. Αν η ένδειξη κάποιου δείγματος κατά τη μέτρηση είναι πάνω απ' το 100 της κλίμακας, τότε αραιώνουμε το δείγμα και λαμβάνουμε υπόψη την αραιώση αυτή κατά τους υπολογισμούς.

Για να υπολογίσουμε τα αποτελέσματα ενός προσδιορισμού, ακολουθούμε την παρακάτω διαδικασία: Έστω ότι έχουμε τα εξής δεδομένα για να βρούμε την επί τοις % περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε K:

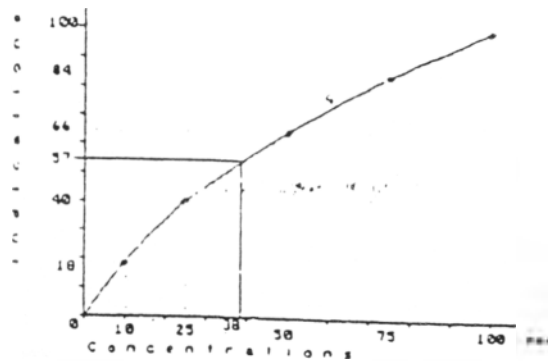
- 1) Πραγματικό ξηρό βάρος φυτικών ιστών 1,2154 g.
- 2) Ποσότητα stock διαλύματος 100 mL.
- 3) Αραιώση του stock 1:4, δηλαδή Σ.Α. = 5.

- 4) Standards που χρησιμοποιήθηκαν, 0, 10, 25, 50, 75 και 100 ppm.
- 5) Ενδειξεις standards 0, 18, 38, 64, 84 και 100.
- 6) Ένδειξη αγνώστου διαλύματος 57.

Σ' ένα μιλιμετρέ χαρτί σχεδιάζουμε ένα σύστημα αξόνων και στον άξονα X βάζουμε τις τιμές των standards και στον άξονα Y τις ενδείξεις τους. Κάθε standard με την ένδειξή του είναι οι συντεταγμένες 6 συνολικά σημείων όσα και τα standards που σημειώσαμε. Έπειτα ενώνουμε τα σημεία αυτά, σχηματίζοντας έτσι την καμπύλη του οργάνου. Στη συνέχεια τοποθετούμε στον άξονα Y την ένδειξη του αγνώστου διαλύματος και στο σημείο αυτό φέρνουμε μια κάθετη προς τον άξονα Y, έτσι ώστε να κόψει σε κάποιο σημείο την καμπύλη. Από το σημείο αυτό φέρνουμε μια κάθετη προς τον άξονα X βρίσκοντας έτσι τη συγκέντρωση σε ppm του αγνώστου διαλύματος, η οποία στην προκειμένη περίπτωση είναι 38 ppm (σχ. 10). Λόγω του ότι το διάλυμα όμως έχει Σ.Α. : 5 αν μετρούσαμε το διάλυμα αναραιώτο (stock), τότε θα είχαμε συγκέντρωση: $38 \times 5 = 190$ ppm (Τσικαλάς, 1992).

- Τα 1.000.000 mg δηλ. τα 1000 mL περιέχουν 190 mg K
Τα 100.000 mg δηλ. τα 100 mL (stock) περιέχουν X = ; mg K
X = 19 mg K
- Τα 1,2154 g δηλ. τα 1215,4 mg των Φ.Ι. περιέχουν 19 mg K
Τα 100 mg των Φ.Ι. περιέχουν X = ; mg K
X = 1,563 mg K

Άρα η περιεκτικότητα των Φ.Ι. σε K είναι 1,563%.



Σχ. 10. Σύστημα συντεταγμένων (Τσικαλάς, 1992).

2.6.4. Προσδιορισμός Ασβεστίου

α) Προσδιορισμός Ασβεστίου με EDTA

Για τη μέθοδο προσδιορισμού με EDTA, χρησιμοποιείται η τεχνική της ογκομέτρησης με διάλυμα EDTA, που είναι το μετά νατρίου άλας του αιθυλενο-διαμινο-τετραοξικού οξέος (Disodium dihydrogen Ethylene Diamine Tetraacet Acid). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του Ca, αλλά και του Mg σε νερά άρδευσης και ύδρευσης και σε υδατικά κυρίως εκχυλίσματα εδάφους. Επίσης χρησιμοποιείται σε περίπτωση που τα εργαστήρια δεν είναι εφοδιασμένα με φλογοφωτόμετρο ή φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης.

Όταν όμως στο διάλυμα που πρόκειται να προσδιοριστεί το Ca ή το Mg, περιέχονται διάφορα άλλα ιόντα, αυτά παρεμβαίνουν στον προσδιορισμό, μειώνοντας την ακρίβεια της μεθόδου και γι' αυτό στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να αποφεύγεται η μέθοδος αυτή.

Συγκεκριμένα τώρα, για τον προσδιορισμό του Ca με EDTA, διάλυμα CaCl_2 0,01N, διάλυμα EDTA 0,01N (versenate), διάλυμα 1% κυανιούχου καλίου (KCN), διάλυμα 5% υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης, τριαιθανολαμίνη, πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3), και δείκτη calcon.

Για το διάλυμα CaCl_2 0,01N, διαλύουμε 0,5005 g ξηρού στους 104°C καθαρού CaCO_3 , σε 11 mL HCl 3N.

Στη συνέχεια, το διάλυμα αυτό βράζεται, έως ότου να φύγει το CO_2 , μετά ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και τέλος συμπληρώνεται με νερό μέχρι 1 L.

Για να παρασκευάσουμε το διάλυμα EDTA 0,01N, διαλύουμε 2 g EDTA και 0,05 g χλωριούχου μαγνησίου ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), σε 1 L νερού. Η κανονικότητα του διαλύματος, ελέγχεται με διάλυμα CaCl_2 0,01N και γι' αυτό εργαζόμαστε ως εξής.

Παίρνουμε 10 mL διαλύματος CaCl_2 , σε μια κωνική φιάλη των 100 mL, προσθέτουμε όλα τα αντιδραστήρια που χρειάζονται για τον προσδιορισμό του Ca (αναφέρονται πιο κάτω) και ογκομετρούμε με το διάλυμα του EDTA.

Αν θέλουμε να υπολογίσουμε τον Συντελεστή Διορθώσεως του διαλύματος, σε περίπτωση που το διάλυμα του CaCl_2 έχει τη σωστή κανονικότητα δηλ. 0,01N, εργαζόμαστε ως εξής:

Έστω ότι καταναλώθηκαν 9,7 mL διαλύματος EDTA κατά την ογκομέτρηση οπότε:

- Τα 9,7 mL EDTA συμπλοκοποιούν 10 mL διαλύματος CaCl_2
Το 1 mL EDTA συμπλοκοποιεί X mL διαλύματος CaCl_2
X = 1,03 δηλ. Σ.Δ. = 1,03.

Αυτό μας δείχνει ότι το διάλυμα που παρασκευάσαμε, είναι πυκνότερο από εκείνο που έπρεπε να είναι.

Για το διάλυμα 1% κυανιούχου καλίου (KCN), διαλύουμε 1 g KCN σε 100 mL νερού.

Για να παρασκευάσουμε το διάλυμα 5% υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης, διαλύουμε 5 g υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) σε 100 mL νερού.

Τέλος, ο δείκτης calcon, παρασκευάζεται διαλύοντας 200 mg δείκτη calcon σε 50 mL μεθυλικής αλκοόλης.

Τα αντιδραστήρια κυανιούχο κάλι, υδροχλωρική υδροξυλαμίνη και τριαιθανολαμίνη, τα χρησιμοποιούμε για να δεσμεύσουμε διάφορα μέταλλα, τα οποία στην αντίθετη περίπτωση θα αλλοίωναν τα αποτελέσματα, λόγω του ότι όταν είναι ελεύθερα, παρεμβαίνουν στον προσδιορισμό.

Αφού παρασκευάσουμε όλα τα διαλύματα, βάζουμε 10 mL stock διαλύματος σε μια κωνική φιάλη των 100 mL και προσθέτουμε 10 mL νερό και από 10 σταγόνες από τα αντιδραστήρια κυανιούχο κάλι, υδροχλωρική υδροξυλαμίνη και τριαιθανολαμίνη. Μετά από λίγο προσθέτουμε 5-7 σταγόνες δείκτη calcon. Με την προσθήκη του δείκτη, το διάλυμα παίρνει χρώμα κόκκινο. Τέλος, ογκομετρούμε σιγά-σιγά με EDTA 0,01N και με συνεχή ανάδευση του διαλύματος έως ότου το χρώμα του από κόκκινο γίνει μπλε. Αφού αλλάξει το χρώμα, σταματάμε την

ογκομέτρηση και γράφουμε την ένδειξη για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων.

Όταν δεν υπάρχουν ιόντα Ca στο διάλυμα, όταν προσθέσουμε το δείκτη calcon, το διάλυμα θα πάρει κατ' ευθείαν μπλε χρώμα.

Κατά την ογκομέτρηση, μερικές φορές, το χρώμα δεν αλλάζει απότομα από κόκκινο σε μπλε, μ' αποτέλεσμα να μην μπορούμε να προσδιορίσουμε με ακρίβεια σε πιο σημείο της ογκομέτρησης εξουδετερώθηκε το Ca, έτσι ώστε να ληφθεί η σωστή μέτρηση. Στην περίπτωση αυτή, παίρνουμε την ένδειξη στο σημείο που το χρώμα αρχίζει να αλλάζει και προσθέτουμε αμέσως ακόμη 2 ή 3 mL διαλύματος EDTA. Το χρώμα θα αλλάξει υποχρεωτικά λόγω της επιπλέον ποσότητας EDTA που προσθέσαμε. Στο σημείο αυτό, παίρνουμε την ένδειξη της προχοΐδας και την καταγράφουμε. Έπειτα σε μια άλλη προχοΐδα που περιέχει διάλυμα CaCl_2 0,01N, ογκομετρούμε το διάλυμά μας που είναι μπλε έως ότου γίνει πάλι κόκκινο και καταγράφουμε την ένδειξη της προχοΐδας. Τέλος αφαιρούμε τη δεύτερη ένδειξη απ' την πρώτη και παίρνουμε έτσι τη σωστή μέτρηση.

Αν θέλουμε τώρα να βρούμε την επί τοις % περιεκτικότητα των Φ.Ι. σε Ca κάνουμε τους εξής υπολογισμούς:

Έστω ότι έχουμε τα παρακάτω δεδομένα.

- 1) Πραγματικό ξηρό βάρος φυτικών ιστών: 1,254 g.
- 2) Ποσότητα stock διαλύματος 100 mL.
- 3) Αραίωση του stock 1:4 δηλ. Σ.Α. = 5.
- 4) Ποσότητα αραιωμένου stock που έγινε ο προσδιορισμός 10 mL.
- 5) Αποτέλεσμα ογκομέτρησης 2,4 mL EDTA 0,01.
- 6) Συντελεστής Διορθώσεως του διαλύματος EDTA 1,02.

7) 1 mL EDTA 0,01N ισοδυναμεί με 0,0002 g Ca.

Για την εξουδετέρωση του Ca που περιείχαν τα 10 mL του αραιωμένου stock, χρησιμοποιήσαμε 2,4 mL EDTA 0,01N.

Επειδή όμως το διάλυμα του EDTA 0,01N δεν έχει την κανονικότητα που πρέπει να έχει, πολλαπλασιάζουμε με τον Σ.Δ. για να βρούμε πόση ποσότητα διαλύματος EDTA θα καταναλώσουμε αν ήταν με κανονικότητα 0,01N. Τότε έχουμε: $2,4 \times 1,02 = 2,448$ mL.

Δηλαδή θα χρησιμοποιούσαμε 2,448 mL διαλύματος EDTA 0,01N, για την εξουδετέρωση του Ca που περιείχαν τα 10 mL του αραιωμένου stock.

Λόγω του ότι όμως το stock διάλυμα που χρησιμοποιήσαμε ήταν αραιωμένο, πολλαπλασιάζουμε με τον συντελεστή αραιώσης για να βρούμε πόσα ml διαλύματος EDTA 0,01N θα καταναλώναμε αν παίρναμε ίσο όγκο αναραιώτου stock. Τότε έχουμε $2,448 \times 5 = 12,24$ mL.

Δηλαδή θα χρησιμοποιούσαμε 12,24 mL διαλύματος EDTA κανονικότητας 0,01, για την εξουδετέρωση του Ca που περιέχουν 10 mL αναραιώτου stock.

Με όλα τα παραπάνω, επιδιώκουμε να διορθώσουμε τη μέτρηση που πήραμε και να κάνουμε αναγωγή της μέτρησης αυτής για ίσο όγκο αναραιώτου stock. Αυτό μπορεί να γίνει εύκολα με τον εξής τύπο: $\Delta M = M \times \Sigma A \times \Sigma \Delta$ όπου

- ΔM = διορθωμένη μέτρηση
- M = μέτρηση
- ΣA = Συντελεστής αραιώσης του stock
- $\Sigma \Delta$ = Συντελεστής Διόρθωσης του διαλύματος EDTA

- Το 1 mL του EDTA 0,01N ισοδυναμεί με 0,0002 g Ca
Τα 12,24 mL του EDTA 0,01N ισοδυναμούν με X = ;
X = 0,002448 g Ca
- Τα 10 mL του stock περιέχουν 0,0002448 g Ca
Τα 100 mL του stock περιέχουν X = ;
X = 0,02448 g Ca
- Τα 1,2154 g των ξηρών Φ.Ι. περιέχουν 0,02448 g Ca
Τα 100 g των ξηρών Φ.Ι. περιέχουν X = ;
X = 2,012 g

Άρα η περιεκτικότητα σε Ca των Φ.Ι. είναι 2,012%.

β) Προσδιορισμός Ασβεστίου με το φλογοφωτόμετρο

Ο προσδιορισμός του Ca με τη μέθοδο της φλογοφωτομετρίας, γίνεται ακριβώς όπως και στην περίπτωση του K, με διαφορά ότι στην περίπτωση του Ca τοποθετείται φίλτρο του Ca. Τα διαλύματα επίσης είναι άλλα, δηλαδή στην περίπτωση του Ca χρησιμοποιούμε διάλυμα Ca 1000 ppm και standards διαλύματα Ca γνωστής συγκέντρωσης.

Όσον αφορά το διάλυμα Ca 1000 ppm, παρασκευάζεται με το να διαλύσουμε το περιεχόμενο μιας αμπούλας titrizol, σ' ένα λίτρο νερό. Μπορούμε επίσης να το παρασκευάσουμε με το να διαλύσουμε 2,5 g ξηρού ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3), σε πολύ μικρή ποσότητα διαλύματος νιτρικού οξέος και να αραιώσουμε το διάλυμα μέχρι 1 L ακριβώς.

Τα standards διαλύματα Ca, παρασκευάζονται από το διάλυμα Ca 1000 ppm και έχουν συγκεντρώσεις 100 - 75 - 50 - 25 - 10 και 0 ppm σε Ca. (Τσικαλάς, 1992).

2.6.5. Προσδιορισμός Μαγνησίου

α) Με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης

Για τον προσδιορισμό του μαγνησίου, χρησιμοποιείται η μέθοδος της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης και παρασκευάζεται μια κλίμακα, η οποία να καλύπτει το εύρος από 0 - 0,5 ppm Mg. Η βαθμονόμηση του φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης, γίνεται συνήθως με τρία standards, αλλά μπορεί και περισσότερα. Σ' αυτήν την περιοχή συγκεντρώσεων, η καμπύλη απορρόφησης είναι ευθεία γραμμή και μέσα στα όρια αυτά θα πρέπει να κυμαίνονται και οι συγκεντρώσεις των αγνώστων διαλυμάτων. Σε περίπτωση που οι συγκεντρώσεις αυτές

είναι μεγαλύτερες, τότε αραιώνουμε τα διαλύματα, ώστε οι τιμές των συγκεντρώσεών τους να κυμαίνονται μέσα στα όρια της κλίμακας.

Για τον προσδιορισμό τώρα του μαγνησίου με τη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιούμε standard διάλυμα Mg 1000 ppm, το οποίο παρασκευάζουμε είτε με αραιώση του περιεχομένου μιας ειδικής αμπούλας (Titrisol) σε 1 L νερό, είτε διαλύοντας 1000 mg μεταλλικού φύλλου μαγνησίου σε 1 L, με τη βοήθεια όμως κάποιου οξέος.

Στη συνέχεια, με βάση το standard διάλυμα Mg 1000 ppm, παρασκευάζουμε ένα αραιότερο standard με συγκέντρωση 10 ppm και απ' αυτό τα standards Mg 0 - 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 και 0,5 ppm.

Στα τελικά διαλύματα μέτρησης, τόσο κατά την παρασκευή των standards, όσο και των αγνώστων διαλυμάτων, προσθέτουμε μια ποσότητα διαλύματος La (λανθανίου) 50.000 ppm, ώστε να περιέχουν το La σε συγκέντρωση 1.000 - 10.000 ppm και η συγκέντρωση αυτή να είναι ίδια σ' όλα τα standards και τα άγνωστα διαλύματα.

Για την παρασκευή του διαλύματος La 50.000 ppm, διαβρέχουμε 58,64 g οξειδίου του Λανθανίου (La_2O_3) με 50 mL νερού. Έπειτα, για να διαλυθεί το οξείδιο του Λανθανίου, προσθέτουμε 250 mL πυκνού υδροχλωρικού οξέος. Τέλος, συμπληρώνουμε τον όγκο του διαλύματος με νερό έως 1 L ακριβώς. Χρησιμοποιούμε το διάλυμα Λανθανίου για να αποφύγουμε τον ιονισμό ατόμων του μαγνησίου.

Έπειτα, παίρνουμε τη συγκέντρωση του μαγνησίου σε ppm από το τελικό διάλυμα (stock διάλυμα).

Έστω κατά τη μέτρηση του stock διαλύματος Φ.Ι. είχαμε:

α) Πραγματικό βάρος 1,2365 g

β) Stock διάλυμα 200 mL

γ) Αραίωση του stock 1:49.

δ) Μέτρηση αραιωμένου stock 0,235 ppm.

Λόγω του ότι το stock διάλυμα που μετρήσαμε είναι αραιωμένο 1:49, για να βρούμε στο αναραίωτο stock, τη συγκέντρωση του Mg, πολλαπλασιάζουμε τη μέτρηση επί 50 που είναι ο Σ.Α. και έχουμε: $50 \times 0,235 = 11,75$ ppm Mg. Άρα η συγκέντρωση του Mg στο αναραίωτο stock είναι: 11,75 ppm.

- Τα 1.000.000 mg του stock περιέχουν 1,75 mg Mg
Τα 200.000 mg που είναι το stock περιέχουν X;
 $X = 2,35$ mg Mg
- Τα 1,2365 g Φ.Ι. περιέχουν 2,35 mg Mg
ή τα 1236,5 mg Φ.Ι. περιέχουν 2,35 mg Mg
Τα 100 mg Φ.Ι. περιέχουν X ; mg Mg

Όπου $X = 0,190$ mg Mg.

Άρα η περιεκτικότητα των Φ.Ι. σε Mg είναι 0,190%.

Την ίδια διαδικασία, ακολουθούμε και για τον προσδιορισμό των υπόλοιπων στοιχείων που προσδιορίζονται με τη μέθοδο αυτή. (Τσικαλάς, 1992).

β) Προσδιορισμός μαγνησίου με EDTA

Στην περίπτωση που το εργαστήριό μας δεν είναι πλήρως εξοπλισμένο με τα κατάλληλα όργανα για τον προσδιορισμό του μαγνησίου με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης, τότε το Mg προσδιορίζεται εύκολα με EDTA σαν άθροισμα

Ca + Mg. Όταν γνωρίζουμε δηλαδή το Ca μπορούμε εύκολα να προσδιορίσουμε το Mg. Για την πραγματοποίηση της μεθόδου αυτής χρησιμοποιούμε τα εξής αντιδραστήρια:

- 1) Διάλυμα EDTA (versenate) 0,01N.
- 2) Διάλυμα κυανιούχου καλίου (KCN) 1%.
- 3) Διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης 5%.
- 4) Τριαιθανολαμίνη.

Τα διαλύματα αυτά παρασκευάζονται όπως και τα διαλύματα που αναφέρθηκαν στον προσδιορισμό του Ca.

- 5) Διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου γνωστής συγκέντρωσης (MgCl_2 0,01N). Για να το παρασκευάσουμε, σε 15 mL διαλύματος HCl, διαλύουμε 0,1216 g μεταλλικού Mg. Έπειτα συμπληρώνουμε το διάλυμα αυτό μέχρι 1L και το χρησιμοποιούμε για τον έλεγχο της κανονικότητας του διαλύματος EDTA 0,01N σε σχέση με το Mg.
- 6) Διάλυμα σιδηροκυανιούχου καλίου 4%. Το διάλυμα αυτό το παρασκευάζουμε διαλύοντας 4 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε 100 mL νερού.
- 7) Ρυθμιστικό διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου-αμμωνίας pH $10 \pm 0,2$. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται διαλύοντας σε 570 mL αμμωνίας, 67,5 gr NH_4Cl . Στη συνέχεια συμπληρώνουμε το διάλυμα αυτό με νερό μέχρι 1 L.
- 8) Δείκτης eriochrome black T (EBT). Αυτό παρασκευάζεται διαλύοντας 500 mg αιθυλικής αλκοόλης 95% (καθαρό οινόπνευμα). Το διάλυμα αυτό μπορεί να διατηρηθεί μέχρι και 2 μήνες.

Η διαδικασία που ακολουθούμε για τον προσδιορισμό του Mg με EDTA είναι η εξής: Σε μια κωνική φιάλη των 100 mL, με τη βοήθεια ενός σιφωνίου, βάζουμε μια ποσότητα διαλύματος (από αυτό που χρησιμοποιήθηκε και για τον προσδιορισμό του Ca - αραιωμένο stock ή

αναραίωτο) ίδια μ' αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του Ca. Έπειτα, προσθέτουμε στην κωνική φιάλη 20 mL νερό και 10 mL ρυθμιστικού διαλύματος. Ύστερα από τα αντιδραστήρια κυανιούχο κάλιο, υδροχλωρική υδροξυλαμίνη, τριαιθανολαμίνη και σιδηροκυανιούχο κάλιο, προσθέτουμε 10 σταγόνες απ' το καθένα στη φιάλη και αφού περάσουν 10', προσθέτουμε 5-10 σταγόνες δείκτη eriochrome. Τέλος, γίνεται ογκομέτρηση με διάλυμα EDTA 0,01N έως ότου το χρώμα του διαλύματος από κόκκινο γίνει μπλε. Αφού γίνει αλλαγή του χρώματος, σταματάμε την ογκομέτρηση και καταγράφουμε την ένδειξη για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων.

Έστω ότι θέλουμε να προσδιορίσουμε την επί τοις % περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε Mg και έχουμε τα εξής δεδομένα:

- 1) Πραγματικό ξηρό βάρος των Φ.Ι. = 1.2154 g.
- 2) Ποσότητα stock διαλύματος 100 mL.
- 3) Αραίωση του stock 1:4 δηλαδή Σ.Α. = 5.
- 4) Ποσότητα αραιωμένου stock που έγινε ο προσδιορισμός του Ca 10 mL.
- 5) Αποτέλεσμα ογκομέτρησης Ca: 2,4 mL EDTA 0,01N.
- 6) Ποσότητα αραιωμένου stock που έγινε ο προσδιορισμός του Ca + Mg 10 mL.
- 7) Συντελεστής διορθώσεως του διαλύματος EDTA 1,02.
- 8) Αποτέλεσμα ογκομέτρησης Ca + Mg: 3,8 mL EDTA 0,01N.
- 9) 1 ml EDTA 0,01N ισοδυναμεί με 0,0001216 g Mg.

Πριν ξεκινήσουμε τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων, θα πρέπει να διορθώσουμε τις μετρήσεις που πήραμε, τόσο κατά τον προσδιορισμό του Ca όσο και κατά τον προσδιορισμό του Ca + Mg. Για τη διόρθωση αυτή χρησιμοποιούμε τον τύπο που χρησιμοποιήσαμε και στον υπολογισμό του Ca και είναι ο εξής: $\Delta M = M \times \Sigma A \times \Sigma \Delta$.

Λόγω του ότι οι ποσότητες του stock διαλύματος, που λήφθηκαν για τον προσδιορισμό τόσο του Ca όσο και του Ca + Mg, είναι ίσες δηλαδή 10 mL μπορούμε (αν αφαιρέσουμε από τα mL του EDTA που καταναλώθηκαν για τον προσδιορισμό του Ca + Mg τα mL του EDTA που καταναλώθηκαν για τον προσδιορισμό του Ca) να βρούμε πόση ποσότητα EDTA καταναλώθηκε για την εξουδετέρωση του Mg. Στην περίπτωση όμως που οι ποσότητες του stock διαλύματος που λήφθηκαν για τον προσδιορισμό του Ca και Mg δεν ήταν ίσες, πριν προχωρήσουμε στον όγκο του Ca ή του Mg και να λάβουμε υπόψη τον όγκο στον οποίο κάναμε την αναγωγή.

Αναλύοντας τώρα τις επί μέρους ενέργειές μας, έχουμε: mL μόνο για τον προσδιορισμό του Mg: $3,8 - 2,4 = 1,4$ mL. Άρα στα 10 mL αραιωμένου stock χρειάζονται 1,4 mL EDTA για την εξουδετέρωση του Mg, που υπάρχει στο δείγμα. Λόγω του ότι το διάλυμα αυτό είναι αραιωμένο θα χρειαστεί ποσότητα EDTA:

$1,4 \times 5$ (Σ.Α.) = 7 mL για την εξουδετέρωση του Mg που περιέχουν 10 mL αναραίωτου stock.

Για να διορθώσουμε τα mL του EDTA, λόγω του ότι το EDTA δεν έχει την κανονική κανονικότητα, πολλαπλασιάζουμε με τον συντελεστή διορθώσεως και έχουμε:

$7 \times 1,02 = 7,14$ mL EDTA.

Οπότε θα χρησιμοποιούσαμε 7,14 mL διαλύματος EDTA κανονικότητας 0,01 για την εξουδετέρωση του Mg, που περιέχουν 10 mL αναραίωτου stock.

Εφαρμόζοντας τη διαδικασία της διόρθωσης των μετρήσεων, θα φτάναμε στο ίδιο αποτέλεσμα:

ΣΤΑΔΙΟ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ:

Διόρθωση μέτρησης Ca: $2,4 \times 5 \times 1,02 = 12,24$ mL EDTA

Διόρθωση μέτρησης Ca + Mg: $3,8 \times 5 \times 1,02 = 19,38$ mL EDTA

ΣΤΑΔΙΟ ΑΝΑΓΩΓΗΣ:

Λόγω του ότι τόσο το Ca όσο και το Ca + Mg προσδιορίστηκαν σε ίδιο όγκο stock διαλύματος (10 mL), δεν χρειάζεται αναγωγή.

ΣΤΑΔΙΟ ΑΦΑΙΡΕΣΗΣ:

$19,38 - 12,24 = 7,14$ mL EDTA.

- Το 1 mL του EDTA 0,01N ισοδυναμεί με 0,0001216 g Mg
Τα 7,14 του EDTA 0,01N ισοδυναμούν με X = ;
X = 0,000868224 g Mg
- Τα 10 mL του stock περιέχουν 0,000868224 g Mg
Τα 100 mL του stock περιέχουν X = ;
X = 0,00868224 g Mg
- Τα 1,2154 g των ξηρών Φ.Ι. περιέχουν 0,00868224 g Mg
Τα 100 g των ξηρών Φ.Ι. περιέχουν X = ;
X = 0,714 g Mg

Άρα η περιεκτικότητα σε Mg των Φ.Ι. είναι 0,714%. (Τσικαλάς, 1992).

2.6.6. Προσδιορισμός Σιδήρου

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του Σιδήρου είναι η χρωματομετρία και συγκεκριμένα η μέθοδος ορθοφαινανθρολίνης. Κατά τη μέθοδο αυτή, η ορθοφαινανθρολίνη αντιδρά με το σίδηρο και σχηματίζει ένα σύμπλοκο κόκκινου χρώματος. Το χρώμα αυτό μπορεί να διατηρηθεί για αρκετούς μήνες.

Για την πραγματοποίηση της μεθόδου αυτής, χρησιμοποιείται διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης 10% σε νερό, διάλυμα ορθοφαινανθρολίνης, διάλυμα οξικού αμμωνίου 5N, Standard διάλυμα Fe 100 ppm και standard διάλυμα Fe 5 ppm.

Για να παρασκευάσουμε το διάλυμα ορθοφαινανθρολίνης, διαλύουμε 0,3 g ορθοφαινανθρολίνης σε 80 mL νερό, θερμοκρασίας 80°C. Στη συνέχεια ψύχουμε το διάλυμα και το συμπληρώνουμε με νερό μέχρι τα 100 mL.

Για να παρασκευάσουμε το standard διάλυμα Fe 100 ppm, διαλύουμε 0,1 g καθαρού σύρματος Fe σε H_2SO_4 3,6N. Έπειτα ζεσταίνουμε το διάλυμα, ώστε να διαλυθεί ο Fe και συμπληρώνουμε τον όγκο του με νερό μέχρι 1 L.

Για το standard διάλυμα Fe 5 ppm, παίρνουμε 50 ml απ' το προηγούμενο διάλυμα και προσθέτουμε 10 mL H_2SO_4 3,6N και συμπληρώνουμε με νερό μέχρι 1 L.

Σε μια φιάλη (50 mL), βάζουμε 10 ή 20 mL stock διαλύματος και προσθέτουμε 1 mL διαλύματος υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης και 1 mL διαλύματος ορθοφαινανθρολίνης. Μετά ρίχνουμε λίγες σταγόνες οξικού αμμωνίου 5N, έως ότου εμφανιστεί κόκκινο χρώμα και στο σημείο αυτό

προσθέτουμε 1 mL οξικό αμμώνιο. Στη συνέχεια ανακατεύουμε δυνατά το διάλυμα, το συμπληρώνουμε με νερό μέχρι 50 mL, κλείνουμε τη φιάλη και την ανακινούμε πολύ καλά. Παρατηρούμε ότι το χρώμα αναπτύσσεται αμέσως.

Προκειμένου τώρα να γίνει η καμπύλη αναφοράς του οργάνου, βάζουμε σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL ποσότητες 0 - 5 - 10 - 15 και 20 mL από το standard διάλυμα Fe 5 ppm ώστε να παρασκευάσουμε τα standards της κλίμακας. Προσθέτουμε σε κάθε φιάλη 1 mL υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης, 1 mL ορθοφαινανθρολίνης και 2 mL οξικό αμμώνιο 5N. Όταν εμφανιστεί το κόκκινο χρώμα, ανακατεύουμε τα διαλύματα καλά, τα συμπληρώνουμε με νερό μέχρι τα 50 mL και ανακατεύουμε ξανά. Έτσι βρίσκουμε ότι οι συγκεντρώσεις των standards διαλυμάτων είναι 0 - 0,50 - 1,00 - 1,50 και 2,00 ppm αντίστοιχα.

Στη συνέχεια κατασκευάζουμε την καμπύλη αναφοράς με βάση τις ενδείξεις των μετρήσεων των standards, όπως και στην περίπτωση του K και με βάση την καμπύλη αυτή υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος.

Για να βρούμε τώρα την περιεκτικότητα των Φ.Ι. σε Fe, κάνουμε τους παρακάτω υπολογισμούς, βάσει των εξής δεδομένων: (τα δεδομένα αυτά είναι θεωρητικά)

- 1) Πραγματικό βάρος των φυτικών ιστών 1,2365 g.
- 2) Stock διάλυμα 200 mL.
- 3) Ποσότητα stock διαλύματος που λήφθηκε για τον προσδιορισμό του Fe 10 mL.
- 4) Φιάλη που χρησιμοποιήθηκε 50 mL.

- 5) Συγκέντρωση του Fe στο διάλυμα που μετρήθηκε που βγήκε από την καμπύλη αναφοράς 0,84 ppm.
- Τα 1.000.000 mg διαλύματος που μετρήθηκε περιέχουν 0,84 mg Fe
ή τα 1000 mL διαλύματος που μετρήθηκε περιέχουν 0,84 mg Fe
Τα 50 mL που είναι φιάλη περιέχουν $X =$; mg Fe
 $X = 0,042$ mg Fe
 - Τα 10 mL stock διαλύματος περιέχουν 0,042 mg Fe
Τα 200 mL stock διαλύματος περιέχουν $X =$; mg Fe
 $X = 0,84$ mg Fe
 - Τα 1.2365 g δηλ. τα 1236,5 mg των Φ.Ι. περιέχουν 0,84 mg Fe
Τα 1.000.000 mg των Φ.Ι. περιέχουν $X =$; mg Fe
 $X = 679,3$

Άρα η περιεκτικότητα των Φ.Ι. σε Fe είναι 679,3 ppm. (Τσικαλάς, 1992).

2.6.7. Προσδιορισμός Μαχχανίου

Το μαγγάνιο μπορεί να προσδιοριστεί με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης, αλλά και με τη μέθοδο της χρωματομετρίας και συγκεκριμένα με τη μέθοδο του μεταπεριοδικού καλίου ή νατρίου.

Τα μεταπεριοδικά K ή Na, σε θερμά διαλύματα που περιέχουν νιτρικό ή θειικό οξύ, οξειδώνουν το Mn σε μια χρωματισμένη υπερμαγγανική ένωση.

Για τη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιούνται: πυκνό θειϊκό οξύ (H_2SO_4), πυκνό φωσφορικό οξύ (H_3PO_4), μεταπεριοδικό κάλι (KJO_4) ή μεταπεριοδικό νάτριο (NaJO_4), standard διάλυμα Mn 100 ppm και standard διάλυμα Mn 10 ppm.

Για να παρασκευάσουμε το standard διάλυμα Mn 1000 ppm διαλύουμε 0,288 g ξηρού υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4) σε 300 mL νερό σε ποτήρι του 1 L. Στη συνέχεια προσθέτουμε 20 mL H_2SO_4 και μικρές ποσότητες Na_2SO_3 (σιγά-σιγά) έως ότου αποχρωματιστεί το διάλυμα. Έπειτα βράζουμε το διάλυμα, μέχρι να απομακρυνθεί η περίσσεια του SO_2 και στη συνέχεια το ψύχουμε και το μεταφέρουμε σε ογκομετρική φιάλη του 1 L. Τέλος, συμπληρώνουμε τη φιάλη με νερό μέχρι 1 L και το διάλυμα αυτό έχει συγκέντρωση 100 ppm.

Από το διάλυμα αυτό, παίρνουμε 100 mL, τα βάζουμε σε ογκομετρική φιάλη του 1 L και προσθέτουμε νερό μέχρι τη χαραγή. Με τον τρόπο αυτό παρασκευάζουμε το standard διάλυμα Mn 10 ppm.

Η διαδικασία που ακολουθούμε κατά τη μέθοδο αυτή, είναι η εξής:

Βάζουμε 20 mL stock διαλύματος σ' ένα ποτήρι των 150 mL tall form και προσθέτουμε 2 mL H_3PO_4 . Συμπληρώνουμε τον όγκο του υγρού μέχρι τα 25 mL. Στη συνέχεια προσθέτουμε 0,3 gr KJO_4 και βράζουμε το διάλυμα για 5 λεπτά έως ότου πάρει μωβ χρώμα. Έπειτα αφήνουμε το διάλυμα να κρυώσει και το μεταφέρουμε σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL. Τέλος, συμπληρώνουμε με νερό τη φιάλη μέχρι τα 50 mL.

Για να παρασκευάσουμε την καμπύλη αναφοράς από το διάλυμα 10 ppm Mn, παίρνουμε ποσότητες 0 - 5 - 10 - 15 και 20 mL και τις βάζουμε σε ποτήρια των 150 mL tall form. Έπειτα προσθέτουμε σε κάθε ποτήρι 2 mL H_2SO_4 , 2 mL H_3PO_4 και νερό μέχρι τα 25 mL. Στη συνέχεια καλύπτουμε τα ποτήρια με υάλους ωρολογίου και τα βράζουμε σε πλάκα θερμάνσεως για 5 λεπτά έως ότου αναπτυχθεί το χρώμα. Στο σημείο αυτό ψύχουμε τα

διαλύματα και τα μεταφέρουμε σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL. Τέλος, συμπληρώνουμε τον όγκο τους με νερό μέχρι τα 50 mL. Έτσι, σε μήκος κύματος 525 nm, μετράμε τη διέλευση, απορρόφηση ή συγκέντρωση των διαλυμάτων. Βρίσκουμε ότι οι συγκεντρώσεις των standards διαλυμάτων σε Mn είναι 0, 0,40, 8, 1,2, 1,6 και 2,0 ppm.

Όσον αφορά τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων που πήραμε απ' τις μετρήσεις, έτσι ώστε να βρούμε την περιεκτικότητα των φυτικών ιστών σε Mn σε ppm, γίνεται ακριβώς όπως και στο Fe. (*Τσικαλάς, 1992*).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

3. ΦΥΛΛΟΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗ

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Φυλλοδιαγνωστική, είναι ο κλάδος της γεωπονίας που ασχολείται με τη χημική ανάλυση φυτικών ιστών, όπως φύλλων κ.ά. Ο σκοπός της φυλλοδιαγνωστικής είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των φυτών σε θρεπτικά στοιχεία, ώστε να γίνει γνωστή η θρεπτική κατάσταση αυτών. Η χημική ανάλυση των φυτικών ιστών μπορεί επίσης να προσδιορίσει ποια θρεπτικά στοιχεία λείπουν από το φυτό έτσι ώστε να εφαρμοστεί η σωστή λίπανση.

Με τη φυλλοδιαγνωστική προσδιορίζεται η περιεκτικότητα των φυτών σε μακροστοιχεία σε ποσοστό (%) και σε ιχνοστοιχεία σε ppm επί της ξηράς ουσίας των θρεπτικών ιστών.

Η χημική ανάλυση φυτικών ιστών, σε συνδυασμό με τη χημική ανάλυση εδάφους μπορούν να καθορίσουν τις ποσότητες λιπασμάτων που πρέπει να προστεθούν στο έδαφος, για να εξασφαλίσουμε την μεγαλύτερη παραγωγή. Διαφορετικά, αν δεν υπάρχει ο συνδυασμός αυτός θα πρέπει να υπάρχουν συγκεκριμένες συσχετίσεις μεταξύ των επιπέδων των θρεπτικών στοιχείων στο έδαφος και της απόδοσης μιας καλλιέργειας, συσχετίσεις που συνήθως δεν διαθέτουμε.

Έτσι λοιπόν η φυλλοδιαγνωστική, με μέσο βοήθειας το ίδιο το φυτό, που αποτελεί έναν σημαντικό δείκτη της θρεπτικής κατάστασης του εδάφους, μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες, όπως τις ποσότητες των θρεπτικών στοιχείων που προσλαμβάνει το φυτό από το έδαφος, ποιο στοιχείο λείπει, ποιο βρίσκεται σε κρίσιμο επίπεδο και, τέλος, ποιο βρίσκεται σε τοξικές συγκεντρώσεις.

Η κύρια ασχολία της φυλλοδιαγνωστικής, είναι η ανάλυση φυτικών ιστών και κυρίως φύλλων. Οι σκοποί της ανάλυσης αυτής είναι:

- α. Βοηθά στον προσδιορισμό της δυνατότητας του εδάφους να εφοδιάζει το φυτό με στοιχεία.
- β. Βοηθά στον προσδιορισμό της επίδρασης της εφαρμογής θρεπτικών στοιχείων στο φυτό.
- γ. Βοηθά στη μελέτη των σχέσεων μεταξύ της κατάστασης των θρεπτικών στοιχείων του φυτού και της παραγωγικότητας του φυτού σαν μέσον πρόβλεψης των απαιτήσεων σε λιπάσματα.
- δ. Βοηθά στη θεμελίωση προσέγγισης νέων προβλημάτων ή την επισκόπηση άγνωστων περιοχών ώστε να προσδιορίζει που πρέπει να γίνουν κρίσιμα πειράματα για σωστή θρέψη των φυτών.

3.2. ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑ

Η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων ανάλυσης των φυτικών ιστών και συνεπώς η δυνατότητα χρησιμοποίησής τους για την εξαγωγή συμπερασμάτων χρήσιμων για τη λίπανση μιας καλλιέργειας εξαρτάται από τη σωστή δειγματοληψία και την ακριβή αναλυτική διαδικασία.

Μια σχηματική παράσταση της διαδικασίας της εφαρμογής της φυλλοδιαγνωστικής φαίνεται στην εικόνα 44.



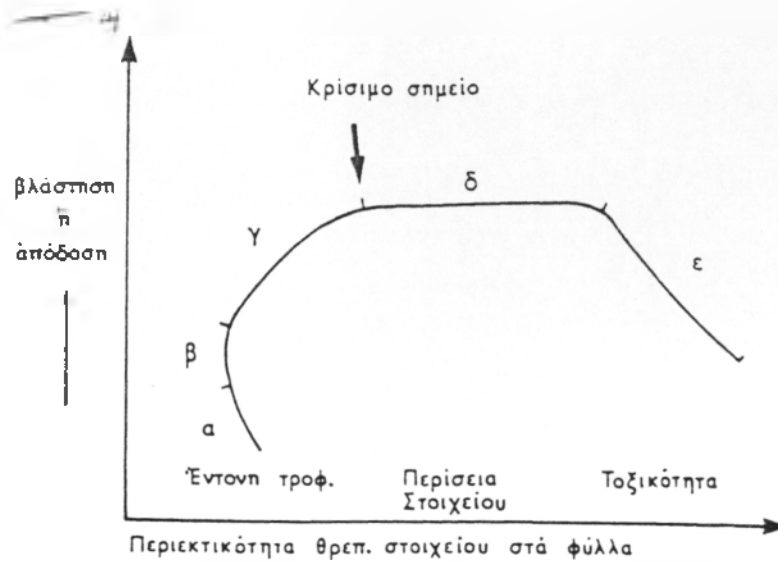
Εικόνα 44. Σχηματική παράσταση διαδικασιών της φυλλοδιαγνωστικής (Τσικαλάς, 1995).

Έτσι λοιπόν γίνεται φανερό ότι για να χρησιμοποιηθεί η φυλλοδιαγνωστική σαν μέθοδος διάγνωσης της θρεπτικής κατάστασης των φυτών, πρέπει να ακολουθείται πιστά μια συγκεκριμένη και σαφώς καθορισμένη τακτική δειγματοληψίας (για την οποία θα γίνει λόγος σε χωριστό υποκεφάλαιο). Τυχόν παρεκκλίσεις από τη συνιστώμενη τακτική, οδηγούν σε λανθασμένες εκτιμήσεις (Τσικαλάς, 1995) (Σημειώσεις Υ.Γ.).

3.3. ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΦΥΛΛΟΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗΣ

3.3.1. Αρχές που βασίζεται η Φυλλοδιαγνωστική

Η Φυλλοδιαγνωστική έχει βασιστεί στην άποψη ότι "η συμπεριφορά του φυτού είναι συνδεδεμένη με τη συγκέντρωση των απαραίτητων θρεπτικών στοιχείων στους φυτικούς ιστούς". Με βάση την άποψη αυτή, η μέθοδος της Φυλλοδιαγνωστικής προϋποθέτει τον καθορισμό του **κρίσιμου επιπέδου τιμών** ενός στοιχείου, δηλαδή του ποσοστού του στοιχείου αυτού, στους φυτικούς ιστούς, κάτω από το οποίο αρχίζει η παραγωγή να ελαττώνεται. Για να καθορισθεί το κρίσιμο επίπεδο, αναπτύσσονται τα φυτά σε θρεπτικά διαλύματα ή και στο χωράφι κάτω από εντελώς ομοιόμορφες συνθήκες. Ο μόνος παράγοντας που μεταβάλλεται, είναι το στοιχείο που πρόκειται να μελετηθεί. Τα φυτά τρέφονται με διάφορες ποσότητες από το στοιχείο αυτό. Όταν τα μισά σχεδόν φυτά, που πήραν μειωμένες ποσότητες από το στοιχείο, παρουσιάσουν συμπτώματα τροφопενιών, παίρνουμε δείγμα των φύλλων και τα αναλύουμε χημικώς. Μετά σχεδιάζεται η καμπύλη, που εμφανίζει τη μεταβολή της αυξήσεως ή της παραγωγής σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του θρεπτικού στοιχείου στα φύλλα (σχήμα 11).



Σχήμα 11. Συσχέτιση περιεκτικότητας των φύλλων στο θρεπτικό στοιχείο με τη φυτική παραγωγή ή αύξηση (Τσιτσίκας, 1991).

Στην Καμπύλη διακρίνονται οι εξής περιοχές:

- *Περιοχή Α + Β*, που αντιστοιχεί στη σοβαρή έλλειψη του στοιχείου. Η προσθήκη του στοιχείου στο σημείο αυτό, συντελεί στην απότομη άνοδο της παραγωγής.
- *Περιοχή Γ*, που αντιστοιχεί στη χαμηλή περιεκτικότητα. Η προσθήκη του στοιχείου, έχει σαν συνέπεια την αύξηση της αποδόσεως και της συγκεντρώσεως του στοιχείου στα φύλλα.
- *Περιοχή Δ*, που αντιστοιχεί στην επάρκεια ή επιθυμητή περιεκτικότητα ή περιοχή πολυτελείας καταναλώσεως του θρεπτικού στοιχείου. Οι μεταβολές της περιεκτικότητας του θρεπτικού στοιχείου στα φύλλα δεν προκαλούν αντίστοιχες μεταβολές στην αύξηση της παραγωγής.
- *Περιοχή Ε*, που αντιστοιχεί στην τοξικότητα ή σαφή υπερέπαρκα του στοιχείου. Ενώ η συγκέντρωση του στοιχείου στα φύλλα αυξάνεται, το φυτό φθίνει και η παραγωγή μειώνεται.

Έτσι λοιπόν, το κρίσιμο επίπεδο τιμών, όπως φαίνεται στο σχήμα, τοποθετείται συνήθως στο τέλος της περιοχής ελλείψεως. Οι κρίσιμες τιμές για τα διάφορα φυτά καθορίζονται από τα εργαστήρια εδαφολογίας - λιπασματολογίας στα οποία πρέπει να απευθυνόμαστε.

3.3.2. Ανάλυση Διαφόρων οργάνων

Για να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα των θρεπτικών στοιχείων στα φυτά με τη Φυλλοδιαγνωστική, χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο τα φύλλα. Όμως το 1958, ο Magnitski έκανε προσπάθεια να γίνονται αναλύσεις σε εκχυλίσματα διαφόρων φρέσκων φυτικών ιστών όπως π.χ. μίσχων, νεύρων κ.τ.λ. καθώς και στο χυμό του φυτού μετά από παραλαβή του με κάποιο τρόπο. Η τεχνική αυτή βελτιώθηκε αργότερα από τον Rouchenko (1967) και εφαρμόστηκε σε πολλούς τύπους καλλιεργειών, όπως αγγουριά, τομάτα, φασόλια κ.α. Η τεχνική όμως αυτή απαιτεί και μια καλή οργανωμένη ομάδα ειδικών και μεγάλη προσοχή από τη στιγμή της δειγματοληψίας και μετά. Η τεχνική αυτή είναι πολύ χρήσιμη, κυρίως για προβλήματα που αφορούν το Ν και ειδικά τη νιτρική μορφή του.

Σύμφωνα με τους ερευνητές Charman (1925), Hunter et al. (1943), Walker and Bentless (1961) κ.α., οι κορυφές των βλαστών, χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό στοιχείων απαραίτητων ή όχι για τη θρέψη των φυτών, όπως είναι π.χ. τα στοιχεία As, Ca, Co και Se.

Μερικοί ερευνητές ασχολήθηκαν με τη χωριστή ανάλυση του ελάσματος των φύλλων και χωριστή του μίσχου. Συνήθως ο μίσχος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό $N-NO_3$, $P-PO_4$ και Cl, ενώ το έλασμα για τα υπόλοιπα στοιχεία.

Γενικά, τα διάφορα όργανα του φυτού εκτός από αυτά πιο πάνω, όπως είναι π.χ. οι ρίζες του φυτού, οι καρποί σε κάποιο στάδιο, οι σπόροι,

οι ποδίσκοι κ.τ.λ. αποτέλεσαν αντικείμενο έρευνας προκειμένου να ευρεθούν συσχετίσεις μεταξύ της περιεκτικότητας κάποιων στοιχείων και της ανάπτυξης του φυτού.

Τέλος, όπως ήδη έχει αναφερθεί, ότι κατά κύριο λόγο το τμήμα του φυτού που χρησιμοποιείται για μία ανάλυση, είναι το φύλλο. Το φύλλο, το όργανο που χρησιμοποιείται κυρίως για αναλύσεις, για να είναι κατάλληλο, πρέπει πρόσφατα να έχει αποκτήσει το μέγιστο μέγεθός του και στο οποίο τα θρεπτικά στοιχεία βρίσκονται σε κίνηση. Αυτό ισχύει επίσης για τον μίσχο και για τα τμήματα στελέχους βλαστών (*Τσικαλάς, 1995*).

3.3.3. Διάφορες άλλες γενικές αρχές

Εκτός των παραπάνω αρχών, έχουν καθοριστεί και διάφορες άλλες αρχές για τη μέθοδο της Φυλλοδιαγνωστικής, που όπως τις αναφέρει ο Τσιτσίας (1980), είναι:

1. Δύο μορφολογικά ομόλογα φύλλα που ανήκουν στο αυτό είδος και ποικιλία, είναι ο τόπος των αυτών φυσιολογικών λειτουργιών, όταν το περιβάλλον (έδαφος - κλίμα), στο οποίο αναπτύσσονται, είναι το ίδιο. Και αντίστροφα είναι ο τόπος διαφορετικών φυσιολογικών λειτουργιών, όταν το περιβάλλον που αναπτύσσονται είναι διαφορετικό.
2. Η σύσταση των φύλλων που έχουν την ίδια φυσιολογική ηλικία και ανήκουν σε φυτά που αναπτύσσονται στο ίδιο ομογενές μέσον (έδαφος - κλίμα), αλλά δέχονται διαφορετική λίπανση, εξαρτάται από τη διαφορετική αυτή λίπανση. Έτσι, παρουσιάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο, όταν ένα φυτό αντιδρά θετικά στην προσθήκη ενός

θρεπτικού στοιχείου, τότε η αντίδραση αυτή συνοδεύεται πάντοτε με αύξηση του στοιχείου αυτού στην ξηρή ουσία των φύλλων.

3. Η σύσταση των φύλλων που έχουν την ίδια φυσιολογική ηλικία, προέρχονται από φυτά του αυτού είδους, τα οποία αναπτύσσονται στο ίδιο ομογενές μέσο, αλλά δέχονται διαφορετική λίπανση, συσχετίζονται με την ανάπτυξη των φυτών.
4. Το μέγεθος της διακυμάνσεως στη σύσταση των φύλλων που αναφέρονται παραπάνω, είναι σχετικά μεγάλο και γι' αυτό προσδιορίζεται εύκολα. Η ευαισθησία αυτής της σύστασης των φύλλων, οφείλεται στο γεγονός ότι τα φύλλα είναι ο τύπος όπου γίνεται η σύνθεση των συστατικών από τα οποία αποτελούνται τα φυτά.

Με βάση τις τέσσερις αυτές αρχές, καταφαίνεται ότι αντικείμενο μελέτης είναι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων σε φύλλα της ίδιας φυσιολογικής ηλικίας από φυτά που αναπτύσσονται στο ίδιο περιβάλλον, αλλά δέχονται διαφορετική λίπανση. Ακόμα, αντικείμενο μελέτης είναι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που δέχονται την ίδια λίπανση, αλλά αναπτύσσονται σε διαφορετικό περιβάλλον (*Τσιτσιάς, 1991*).

3.4. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

Το γεγονός ότι η συγκέντρωση κάποιου στοιχείου στο φυτό, είναι το αποτέλεσμα της ολοκληρωμένης δράσης όλων των παραγόντων που επιδρούν σ' αυτό, αποτελεί μια βασική αρχή για την εφαρμογή της Φυλλοδιαγνωστικής. Η Φυλλοδιαγνωστική στηρίζεται τόσο στον αριθμό όσο και στην ποικιλομορφία των παραγόντων που επιδρούν στην

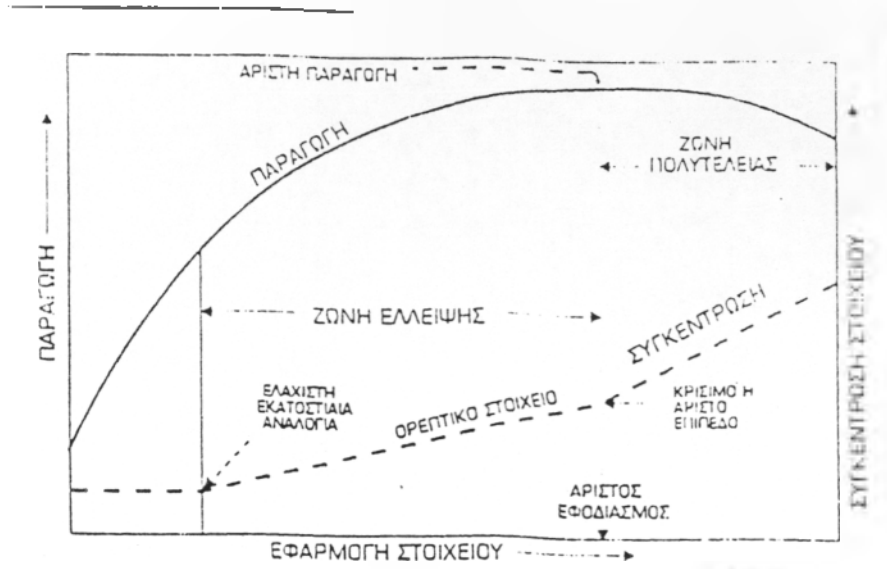
ανάπτυξη των φυτών, καθώς και στο αποτέλεσμα της παραγωγής. Γι' αυτό λοιπόν το λόγο πρέπει να γνωρίζουμε τις άριστες συγκεντρώσεις των μακροστοιχείων, καθώς και των ιχνοστοιχείων στους φυτικούς ιστούς για κάθε καλλιέργεια και κάτω από διαφορετικές συνθήκες.

Πολλές φορές, οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων δεν υπολογίζονται για την κανονική ανάπτυξη των φυτών, με αποτέλεσμα τα φυτά να μην δίνουν την αναμενόμενη παραγωγή. Παράδειγμα η έλλειψη του σιδήρου (Fe) προκαλεί χλώρωση των φύλλων, με αποτέλεσμα την νέκρωση των φυτών. Η χλώρωση Fe προκαλείται από την περίσσεια φωσφόρου (P) στο έδαφος, από υψηλό pH και από υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο.

3.4.1. Σχέση παραγωγής και εφοδιασμού θρεπτικών στοιχείων

Ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των θρεπτικών στοιχείων μιας παραγωγής και στις συγκεντρώσεις των θρεπτικών στοιχείων, των φυτικών ιστών μπορεί να μελετηθεί, κάτω από πειράματα, η σχέση παραγωγής και εφοδιασμού θρεπτικών στοιχείων.

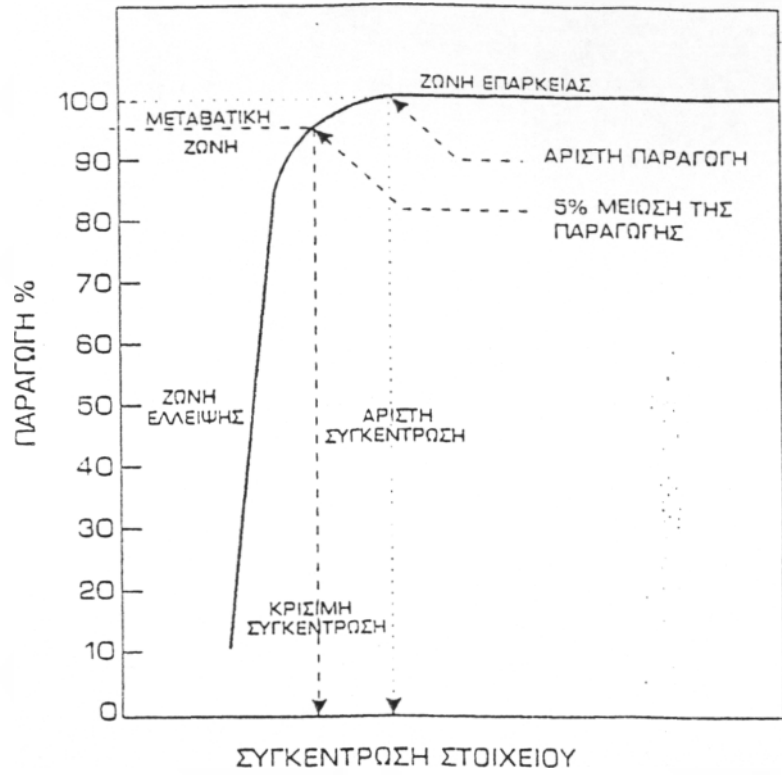
Η σχέση αυτή περιλαμβάνει την παραγωγή ανάλογα με τη συγκέντρωση του θρεπτικού στοιχείου καθώς και τον εφοδιασμό από το έδαφος ή τη συνολική ποσότητα του στοιχείου (σχήμα 12). Για να γίνει κατανοητή η σχηματική παράσταση του σχήματος 12, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η συνολική ποσότητα των θρεπτικών στοιχείων είναι εκείνη που υπάρχει στο έδαφος και που μπορεί να προσληφθεί από το φυτό και επιπλέον εκείνη που προστέθηκε.



Σχήμα 12. Σχηματική παράσταση εφοδιασμού θρεπτικού στοιχείου και ανάπτυξης (Τσικαλάς, 1995).

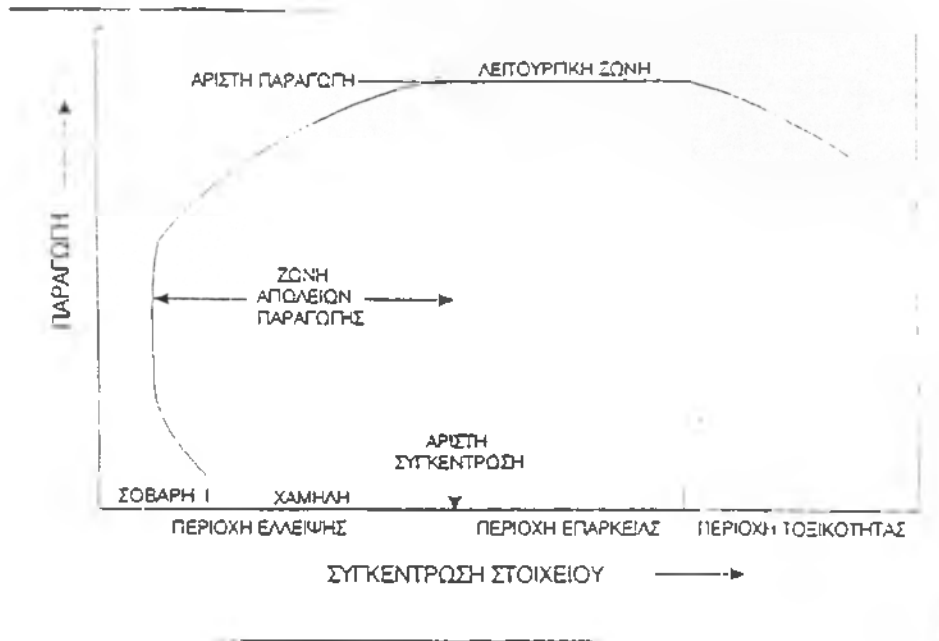
3.4.2. Σχέση συγκέντρωσης στοιχείου στους ιστούς και παραγωγής

Η Σχέση αυτή διαφέρει από την προηγούμενη, στο ότι εδώ αναφέρεται η συγκέντρωση ενός στοιχείου ανάμεσα στους ιστούς και στην παραγωγή και όχι σε πολλά. Η σχέση αυτή μελετήθηκε από πολλούς ερευνητές, γιατί προσδιορίζει το κρίσιμο επίπεδο ή διαφορετικά, την άριστη συγκέντρωση του καθενός στοιχείου για κάθε διαφορετική καλλιέργεια. Για να βρεθεί το κρίσιμο επίπεδο ενός στοιχείου και να σχηματιστεί η παράσταση αυτού (σχήμα 13), γίνεται προσθήκη αυξημένων ποσοτήτων του στοιχείου που λείπει από το έδαφος. Βέβαια με την προϋπόθεση ότι όλα τα άλλα στοιχεία βρίσκονται στα άριστα επίπεδα. Τέλος, με τα αποτελέσματα της προσθήκης αυτής, συσχετίζεται η ανάπτυξη και η παραγωγή με τη συγκέντρωση του στοιχείου.



Σχήμα 13. Σχηματική παράσταση της κρίσιμης και της άριστης συγκέντρωσης (Τσικαλάς, 1995).

Το κρίσιμο επίπεδο είναι η συγκέντρωση του στοιχείου σ' ένα φυτικό δείγμα που κάτω από την τιμή, η σχέση ανάπτυξης ή η παραγωγή ή η ποιότητα, αποκλίνει σημαντικά. Ο όρος όμως αυτός επιδέχεται διαφορετική ερμηνεία ανάλογα με το ποιος τον ερμηνεύει. Παράδειγμα ο Charman (1967) παρουσίασε άλλη άποψη σχετικά με την καμπύλη αύξησης και συγκέντρωσης, όπως φαίνεται σχήμα 14. Στην σχηματική αυτή παράσταση, παρατηρείται ότι υπάρχουν διάφορα τμήματα της καμπύλης, για καλλιέργειες κάτω από διαφορετικές συνθήκες.



Σχήμα 14. Σχηματική παράσταση ανάπτυξης ή παραγωγής και συγκέντρωσης του στοιχείου σε καθορισμένες ζώνες (Τσικαλάς, 1995).

Στην πραγματικότητα, για κάθε είδος καλλιέργειας, υπάρχει και μια περιοχή άριστης παραγωγής. Αυτό όμως είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί, γιατί το πλήθος των παραγόντων που επιδρούν στην καλλιέργεια, συνεπώς και στην παραγωγή, είναι μεγάλο. Ως εκ τούτου, οι γεωργοί επιλέγουν να έχουν τις καλλιέργειές τους στην περιοχή επάρκειας ή στην λειτουργική περιοχή, ώστε να αποφύγουν το ρίσκο της ανεπαρκούς γονιμότητας του εδάφους.

3.4.3. Συγκέντρωση στοιχείων και φυσιολογική ωριμότητα των καλλιεργειών

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της Φυλλοδιαγνωστικής, είναι πολλοί. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο, εκείνος που χρησιμοποιεί τη Φυλλοδιαγνωστική, θα πρέπει να τους γνωρίζει καλά και να καθορίσει ορθά τη διαδικασία της δειγματοληψίας.

Πρώτα απ' όλα, πρέπει να καθοριστεί ο χρόνος δειγματοληψίας, γνωρίζοντας ότι οι συγκεντρώσεις των διαφόρων στοιχείων, αλλάζουν πολύ γρήγορα με την πάροδο του χρόνου και τη φυσιολογική ωρίμανση. Οι Tyler and Loreng (1962) έχουν δείξει πως το νιτρικό Ν στους μίσχους, ο φώσφορος (Ρ) και το Κάλιο (Κ) παραλλάσσει με τον χρόνο.

Εκτός από τον χρόνο δειγματοληψίας, καθοριστικός παράγοντας είναι και η θέση του οργάνου που παίρνεται για ανάλυση. Οι Wilcox and Coffman (1972) βρήκαν ότι σε μερικές περιπτώσεις, η συγκέντρωση του Καλίου των κάτω φύλλων των φυτών μιας καλλιέργειας, μπορεί να είναι διαφορετική με των πάνω φύλλων.

Ο Steyn (1961) μετά από έρευνα, βρήκε ότι η συγκέντρωση διαφόρων στοιχείων παραλλάσσει τόσο με την χρονική στιγμή της ημέρας που λήφθηκε το δείγμα, όσο επίσης και με την ηλιακή ακτινοβολία.

Με αυτά λοιπόν τα δεδομένα, δεν μπορεί κανείς να περιμένει μια δειγματοληψία σε ένα δεδομένο στάδιο μορφολογικής ή φυσιολογικής ανάπτυξης, να δώσει τις απαντήσεις για όλα τα στοιχεία. Έτσι λοιπόν, πιο λογικό είναι να γίνεται δειγματοληψία νωρίς για τα στοιχεία που επηρεάζουν την ανάπτυξη των φυτών στα αρχικά στάδια.

3.4.4. Συγκέντρωση στοιχείων και ποικιλίες

Υπάρχει άλλη μια ιδιότητα που επηρεάζει τη συγκέντρωση των στοιχείων, καθώς και την πρόσληψή τους από τα φυτά. Είναι τα γενετικά χαρακτηριστικά σε συνδυασμό με το περιβάλλον. Η γενετική σύσταση επιδρά στη φυσιολογική και μεταβολική πορεία. Ο έλεγχος ή οι χειρισμοί των παραγόντων του περιβάλλοντος προσδιορίζει σε ποιο βαθμό τα γενετικά χαρακτηριστικά μπορούν να μεταβιβαστούν από τη μία γενιά στην επόμενη γενιά. Οι Myers (1960), ο Cerloff, οι Moore and Curtis (1964)

έχουν κάνει διάφορες τέτοιες μελέτες, ενώ ο Munson (1970) έχει αναφέρει τη σπουδαιότητα των διαφορών ανάμεσα σε ποικιλίες ή υβρίδια σε διάφορες καλλιέργειες.

3.4.5. Αλληλεξάρτηση με άλλους παράγοντες

Όταν ένας παράγοντας, π.χ. θερμοκρασία, που είναι καθοριστικός και απαραίτητος για τη θρέψη και την ανάπτυξη μιας καλλιέργειας, διαφοροποιηθεί, μαζί του θα διαφοροποιηθεί και η συγκέντρωση των θρεπτικών στοιχείων στα φυτά. Μάλιστα διαφοροποιήσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων των στοιχείων, μπορεί να οφείλονται στα ίδια τα στοιχεία. Παράδειγμα προσθήκη του αζώτου (N) είναι δυνατόν να αυξήσει την αφομοιωσιμότητα του ψευδαργύρου (Zn) και τη συγκέντρωσή του ενώ σ' άλλα εδάφη η εφαρμογή φωσφόρου (P) είναι δυνατόν να οδηγήσει σε αντίθετα αποτελέσματα σχετικά με τον Zn.

Για την αλληλεξάρτηση αυτή μεταξύ παραγόντων, οι ερευνητές Prenot and Ollagnier (1961) προτείνουν τον νόμο της ελάχιστης και ισορροπημένης θρέψης που μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε παράγοντα που καθορίζει την ανάπτυξη και την παραγωγή. Ο νόμος αυτός αναφέρει ότι όταν ένας παράγοντας που επιδρά στην παραγωγή φτάσει στο άριστο επίπεδο, ένας ή περισσότεροι άλλοι παράγοντες γίνονται καθοριστικοί. Αν και αυτοί διορθωθούν κάποιοι άλλοι παράγοντες γίνονται καθοριστικοί.

α) Εδαφική υγρασία

Η εδαφική υγρασία είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επιδρά στην αφομοιωσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων με τους τρεις τρόπους πρόσληψης από τα φυτά, δηλ. τη σύλληψη από τις ρίζες (root interception),

τη μαζική ροή (mass flow) και τη διάχυση (diffusion). Όταν τα φυτά βρίσκονται κάτω από στρες υγρασίας, ο φώσφορος (P) και το Κάλιο (K) που μετακινούνται στις ρίζες των φυτών με τον αργό μηχανισμό διάχυσης, μπορεί να γίνουν ελλειπτικά, ακόμα και αν υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες στο έδαφος. Αυτές οι συνθήκες όμως, μπορούν να επηρεάσουν τα αποτελέσματα της Φυλλοδιαγνωστικής.

β) Θερμοκρασία

Για την κανονική ανάπτυξη των φυτών κάθε διαφορετικής καλλιέργειας, υπάρχει ένα άριστο επίπεδο θερμοκρασίας. Εκτός από την ανάπτυξη, η θερμοκρασία επιδρά αρνητικά ή θετικά στην απελευθέρωση των διαφόρων θρεπτικών στοιχείων από το έδαφος και από τους κόκκους των λιπασμάτων. Επίσης επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την πρόσληψη των στοιχείων από τις ρίζες των φυτών. Γι' αυτό το λόγο, σε περιοχές που έχουν χαμηλές θερμοκρασίες, χρειάζεται περίσσεια λιπασμάτων για να έλθει η πρόσληψη των στοιχείων στα ίδια επίπεδα με θερμότερες περιοχές.

γ) Άλλοι παράγοντες

Οι παράγοντες μεταχείρισης είναι μία άλλη ομάδα παραγόντων που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της Φυλλοδιαγνωστικής. Η εποχή φύτευσης, η σπορά, ο πληθυσμός των φυτών, οι αποστάσεις φύτευσης, είναι μερικοί από τους παράγοντες μεταχείρισης που επιδρούν σε μεγάλο βαθμό, στις συγκεντρώσεις των στοιχείων στους φυτικούς ιστούς.

Αν αυξηθεί ο πληθυσμός των φυτών ανά μονάδα επιφάνειας, αυξάνεται η συγκέντρωση των στοιχείων στα φύλλα. Και αυτό επειδή τα ίδια τα φυτά, σκιάζουν την επιφάνεια του εδάφους που καλύπτουν, με

αποτέλεσμα να δημιουργούνται καλύτερες συνθήκες υγρασίας με συνέπεια την μεγαλύτερη απορρόφηση των στοιχείων. Το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει όταν τα στοιχεία που περιέχει το έδαφος βρίσκονται ήδη σε οριακά επίπεδα.

Το pH του εδάφους επιδρά σημαντικά στα αποτελέσματα της Φυλλοδιαγνωστικής. Όταν το pH του εδάφους είναι σε χαμηλά επίπεδα παρατηρείται μειωμένη απορρόφηση από τα φυτά, στα στοιχεία Ασβέστιο (Ca), Μαγγάνιο (Mg) και Φώσφορο (P), με συνέπεια τα φύλλα να έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις στα στοιχεία αυτά. Αντίθετα, σε χαμηλό pH, αυξάνεται η απορρόφηση του ιχνοστοιχείου Μολυβδαίνιου (Mo) από τα φυτά. Ακόμα και κανονικές τιμές pH, μπορεί να επηρεάσουν δυσμενώς τις συγκεντρώσεις του Zn και Mn στα φύλλα σε μερικές καλλιέργειες.

Η κατεργασία του εδάφους, όπως είναι το όργωμα, το φρεζάρισμα, επηρεάζει τα αποτελέσματα μιας χημικής ανάλυσης. Είναι ήδη γνωστό ότι τα λιπάσματα μαζί με την υγρασία του εδάφους, απορροφούνται καλύτερα από τα φυτά. Γι' αυτό το λόγο, όταν προστίθεται λίπασμα στο έδαφος, πρέπει να ενσωματωθεί μ' αυτό, μ' ένα π.χ. όργωμα, για να είναι το λίπασμα διαθέσιμο στα φυτά.

3.5. ΠΡΑΚΤΙΚΕΣ ΣΤΗ ΦΥΛΛΟΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗ

Για να είναι εύκολη η εφαρμογή της Φυλλοδιαγνωστικής, έχουν δημιουργηθεί ειδικά εργαστήρια, τράπεζες κ.ά. Για να κατανοηθούν αυτές οι ευκολίες, θα εξετάσουμε πως χρησιμοποιείται πρακτικά η Φυλλοδιαγνωστική.

3.5.1. Πειραματικές τεχνικές

Για κάθε τύπο καλλιέργειας υπάρχουν οι κρίσιμες ή οι άριστες συγκεντρώσεις στοιχείων ή τα εύρη τιμών. Αυτές οι άριστες ή οι κρίσιμες συγκεντρώσεις και τιμές, έχουν βρεθεί και μελετηθεί μετά από πειράματα και μεγάλη μελέτη από διάφορους ερευνητές. Σε αυτά τα πειράματα, που γίνονται αναγκαστικά κάθε έτος, τα σημαντικά αντικείμενα μελέτης είναι η προσθήκη λιπασμάτων, καθώς και τα αποτελέσματα - συμπεράσματα της ανάλυσης. Μεταξύ αυτών, σπουδαιό ρόλο παίζει η δειγματοληψία και η εποχή που λήφθηκε αυτή, γιατί έχει άμεση σχέση με τα αποτελέσματα της ανάλυσης. Με την καταγραφή των standar δεδομένων, υπάρχει μια συνεχής διόρθωση και ενημέρωση πάνω στις ποικιλίες, στην γονιμότητα του εδάφους, στη διαχείριση και φροντίδα της καλλιέργειας κ.ά. Έτσι, με τη βοήθεια της Φυλλοδιαγνωστικής και τα δεδομένα της, δίνεται η απάντηση στο ερώτημα αν ένα στοιχείο ή λιπάσματα που προστέθηκαν στο έδαφος, είχαν ή δεν είχαν επίδραση στην παραγωγή.

3.5.2. Πιστοποίηση συμπτωμάτων έλλειψης

Η Φυλλοδιαγνωστική χρησιμοποιείται προκειμένου να επιβεβαιωθούν ή να καθοριστούν κάποια συγκεκριμένα συμπτώματα σε καλλιέργειες (Τσικαλάς, 1995).

3.5.3. Επίσκοπήσεις περιοχών

Το έδαφος, μέσα σε ορισμένα χρονικά διαστήματα, παθαίνει διάφορες μεταβολές, με αποτέλεσμα να υπάρχουν διαφορές στη σύσταση μεταξύ των διαφόρων τύπων εδαφών, από περιοχή σε περιοχή, οι οποίες διαφορές αντανακλώνται στη σύσταση του υπέργειου μέρους. Έτσι η

συγκέντρωση των θρεπτικών στοιχείων στους φυτικούς ιστούς ενός και του αυτού είδους, εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους, την περιοχή που βρίσκεται το έδαφος που πάνω σ' αυτό το φυτό αναπτύσσεται. Για να βρεθεί μια περιοχή έλλειψης ενός ειδικού στοιχείου, χρησιμοποιείται ένα φυτό δείκτη μιας συγκεκριμένης καλλιέργειας, που είναι ευαίσθητο στο συγκεκριμένο αυτό στοιχείο. Παίρνεται δείγμα φύλλων αυτού του φυτού ή δείγματα αν έχουμε πολλά φυτά δείκτες στην κατάλληλη εποχή και περίοδο. καθώς και δείγματα εδάφους και αφού γίνει η σωστή ανάλυση και η επεξεργασία, θα γίνει η εξαγωγή των σχετικών συμπερασμάτων (Τσιτσίας, 1991), (Τσικαλάς, 1995).

3.5.4. Αναλύσεις κανονικών και μη κανονικών φυτών

Πολλές φορές, παρουσιάζεται το φαινόμενο σε μια περιοχή, τα φυτά μιας καλλιέργειας να μην αναπτύσσονται κανονικά, ενώ σε γειτονικές περιοχές τα φυτά της ίδιας καλλιέργειας να μην παρουσιάζουν κανένα πρόβλημα και να αναπτύσσονται κανονικά. Αυτό συμβαίνει γιατί πολλές φορές υπάρχουν κάποια συμπτώματα ή ασθένειες που δεν είναι ορατά. Δηλαδή στην περιοχή που έχουμε μη κανονική ανάπτυξη των φυτών, μπορεί να υπάρχουν στις ρίζες έντομα ή νηματώδεις που δεν έχουν εξαπλωθεί στις γύρω περιοχές, ή ασθένειες ή άλλες καταστάσεις του εδάφους που δεν ικανοποιούν τις απαραίτητες απαιτήσεις των φυτών στη συγκεκριμένη περιοχή, με αποτέλεσμα να επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των θρεπτικών στοιχείων. Για να λυθεί αυτό το πρόβλημα, πρέπει να παίρνονται δείγματα και από τις δύο περιοχές, δηλ. από αυτήν που παρουσιάζει πρόβλημα και από αυτή που δεν το παρουσιάζει, να γίνουν οι αναλύσεις, να εξαχθούν τα αποτελέσματα και να πραγματοποιηθούν οι συγκρίσεις προκειμένου να βοηθήσουν στις ενέργειες που θα διορθώσουν τη συγκεκριμένη κατάσταση.

3.5.5. Εκτίμηση ενός γνωστού πεδίου

Προκειμένου να αυξηθεί η παραγωγή μιας καλλιέργειας όσο το δυνατόν περισσότερο, εφαρμόζεται σε κάποια περιοχή ένα συγκεκριμένο πρόγραμμα λίπανσης με τη βοήθεια πάντοτε της Φυλλοδιαγνωστικής που θα καθορίσει αν κάποιο θρεπτικό στοιχείο ή περισσότερα παίζουν καθοριστικό ρόλο για να φτάσει μια καλλιέργεια στα υψηλότερα επίπεδα παραγωγής και ανάπτυξης (*Τσικαλάς, 1995*).

3.6. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΦΥΛΛΟΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗΣ

Η Φυλλοδιαγνωστική σαν μέθοδος ανάλυσης φυτικών ιστών παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα:

1. Η Φυλλοδιαγνωστική μας δίνει πληροφορίες που βοηθούν στη διαπίστωση τροφοπενιών, δηλ. στην έλλειψη ενός απαραίτητου θρεπτικού στοιχείου. Μας δίνει επίσης πληροφορίες τέτοιες, ώστε να αποφεύγονται οι υπερλιπάνσεις καθώς η αύξηση της συγκέντρωσης ενός θρεπτικού στοιχείου μέσα στο φυτικό ιστό πέρα από ένα όριο (κρίσιμο επίπεδο) δεν επιδρά ευνοϊκά στην αύξηση των αποδόσεων ενώ τελικά μπορεί να αποβεί και τοξική.
2. Όταν στα φυτά μιας καλλιέργειας υπάρχει πρόβλημα μη ικανοποιητικής ανάπτυξης ή μη ικανοποιητικής απόδοσης, μία πρώτη αντίληψη περί του εάν το αίτιο είναι θρεπτικής ή μη θρεπτικής φύσεως, είναι δυνατόν να επιτευχθεί με τη μέθοδο της Φυλλοδιαγνωστικής. Εάν τα επίπεδα των πιθανών (έλλειψη ή τοξικότητα) θρεπτικών στοιχείων βρεθούν ικανοποιητικά, τότε πρέπει το αίτιο να αναζητηθεί σε άλλο τομέα. Εάν υπάρξουν ενδείξεις ελλείψεως ή περίσσειας ενός στοιχείου, τότε πρέπει να ερευνηθεί ο

εντοπισμός του πραγματικού αιτίου (έλλειψη ή περίσσεια του στοιχείου στο έδαφος, παρασιτική προσβολή του ριζικού συστήματος, δέσμευση ή διαλυτοποίηση λόγω εδαφικών παραγόντων κ.ά.) και να βρεθεί ο πιο αποτελεσματικός τρόπος αντιμετώπισης του προβλήματος.

3. Η ανάλυση των φύλλων ή άλλων φυτικών ιστών είναι πλέον η πιο αποτελεσματική μέθοδος για την γενίκευση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων λίπανσης και για τη μεταφορά των συμπερασμάτων ενός πειραματισμού μιας καλλιέργειας επί εντελώς διαφόρου τύπου εδάφους.

Η Φυλλοδιαγνωστική είναι μια επιβοηθητική μέθοδος για την ερμηνεία πειραμάτων λίπανσεως για τα οποία δεν παρατηρείται αντίδραση με την προσθήκη ενός θρεπτικού στοιχείου. Γι' αυτήν την περίπτωση, η έλλειψη αντίδρασης οφείλεται στην αδυναμία απορρόφησης του εδάφους, είτε λόγω δέσμευσης από τα επιφανειακά στρώματα, είτε λόγω ζημιάς του ριζικού συστήματος, είτε τέλος οποιουδήποτε άλλου λόγου που παρεμποδίζει τη δράση των ριζών και τη μεταφορά των απορροφούμενων στοιχείων στα φύλλα. Η μη αύξηση της περιεκτικότητας των φύλλων για ένα στοιχείο, παρά τη χορήγησή του, θα οδηγήσει τον ερευνητή να βρει τη βασική αιτία της ελλιπούς τροφοδοτήσεως του φυτού. Ακόμη και στην περίπτωση ευνοϊκής αντίδρασης, είναι δυνατόν να οφείλεται αυτή στην έμμεση μόνο επίδραση του προστιθεμένου στοιχείου. Όλα τα παραπάνω είναι δυνατόν να εξακριβωθούν μόνο με την πλήρη χημική ανάλυση των φύλλων ή άλλων φυτικών ιστών.

4. Τέλος, τα στοιχεία που προκύπτουν από τις αναλύσεις της Φυλλοδιαγνωστικής σε συνδυασμό με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των εδαφών, τις απαιτήσεις σε νερό και τις λοιπές

φυσιολογικές ανάγκες των φυτών είναι δυνατό να οδηγήσουν στη δημιουργία ενός ορθολογικού προγράμματος λίπανσης των καλλιεργειών.

(Γεωργική τεχνολογία - ΑΦ. λίπανση - θρέψη '95) (Γαβαλάς, 1977).

3.7. ΣΗΜΕΙΑ ΠΡΟΣΟΧΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΦΥΛΛΟΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗΣ

Όποιος χρησιμοποιεί την μέθοδο αυτή, πρέπει να είναι ενήμερος και έτοιμος για κάθε ενδεχόμενο. Δεν θα πρέπει να νομιστεί ότι οι αναλύσεις των φύλλων ή άλλων φυτικών ιστών, καθώς και η τυφλή προσήλωση στα καθιερωμένα άριστα επίπεδα των θρεπτικών στοιχείων (που έχουν βγει απ' την έρευνα) είναι μια θαυματουργή μέθοδος που είναι απαλλαγμένη από λάθη και παρερμηνείες.

Μερικά σημεία προσοχής είναι τα παρακάτω:

1) Η συγκέντρωση κάθε θρεπτικού στοιχείου

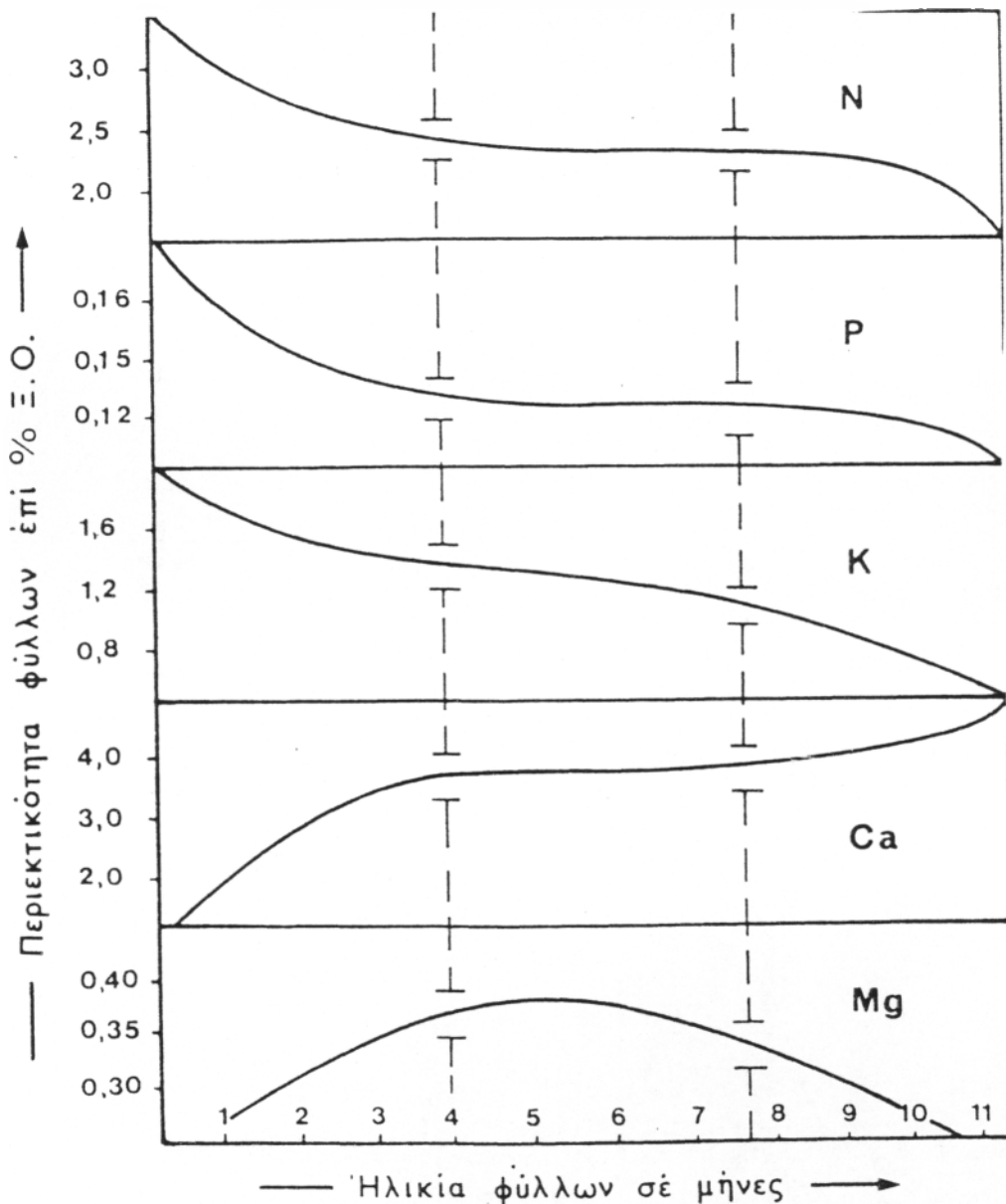
Η συγκέντρωση του κάθε στοιχείου στους φυτικούς ιστούς και η επωφελής δράση του, δεν είναι ανεξάρτητη, αλλά επηρεάζεται πολύ από την ποσότητα και των άλλων θρεπτικών στοιχείων. Γι' αυτόν ακριβώς τον λόγο, η πιθανότητα της αλληλεπίδρασης των θρεπτικών στοιχείων, θα πρέπει να βρίσκεται μόνιμα στη σκέψη αυτού που χρησιμοποιεί τη Φυλλοδιαγνωστική για να έχει ορθά αποτελέσματα.

2) Η μεταβολή της περιεκτικότητας ανάλογα με την ηλικία των φύλλων

Η περιεκτικότητα των φύλλων στα διάφορα ανόργανα στοιχεία μεταβάλλεται ανάλογα με την ηλικία των φύλλων, το στάδιο βλάστησης που βρίσκονται τα φυτά και αν τα φύλλα γειτονεύουν ή όχι με καρπούς που αναπτύσσονται. Κατά κανόνα το άζωτο, ο φώσφορος και το κάλι

ελαττώνονται στα φύλλα όσο περνάει ο καιρός, ενώ το ασβέστιο και το μαγνήσιο αυξάνονται. Το μαγνήσιο όμως μπορεί να ελαττωθεί πάλι, όταν αρχίζει η νέα βλάστηση.

Σαν παράδειγμα των μεταβολών αυτών, δίνεται το σχήμα 15, όπου φαίνεται η κατεύθυνση και το μέγεθος των αλλαγών που γίνονται στα φύλλα σε συνάρτηση με την ηλικία τους.



Σχήμα 15. Σχηματικό διάγραμμα των μεταβολών που παρατηρούνται στις συγκεντρώσεις των κυρίων θρεπτικών στοιχείων (N, P, K, Ca, Mg) σε φύλλα, καθώς η ηλικία τους αυξάνεται. Οι διακεκομμένες κάθετες γραμμές περικλείουν τη συνήθη περίοδο δειγματοληψίας. Πάνω σ' αυτές σημειώνονται οι περιοχές των επιθυμητών συγκεντρώσεων για φύλλα από μη καρποφόρους κλαδίσκους.

Με βάση το σχήμα αυτό, γίνεται κατανοητό ότι η ορθή εφαρμογή της μεθόδου και η σωστή ερμηνεία των αναλυτικών δεδομένων, έχουν σαν προϋπόθεση τη σαφή αντίληψη των παραπάνω μεταβολών, όταν πρόκειται να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα της ανάλυσης με τα επιθυμητά επίπεδα. Οι μεταβολές αυτές αφορούν την εποχή δειγματοληψίας, την ηλικία των φύλλων και τη θέση τους σε σχέση με τους καρπούς.

3) Η συσχέτιση της τροφοπενίας ή τοξικότητας ενός θρεπτικού στοιχείου με τα αποθέματά του στο έδαφος

Η διάγνωση της τροφοπενίας ή της τοξικότητας με την ανάλυση των φύλλων, δεν θεωρείται ποτέ πλήρης αν δεν κατορθώσουμε να βελτιωθεί η κατάσταση των φυτών με τη χορήγηση του θρεπτικού στοιχείου που λείπει από το έδαφος και να συνοδεύεται η βελτίωση αυτή με μια αύξηση της περιεκτικότητας των φύλλων στο στοιχείο αυτό.

4) Η δυσκολία στον καθορισμό των επιθυμητών συγκεντρώσεων (Standards)

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, μια καλλιεργητική περιοχή από μια άλλη περιοχή διαφέρουν σε αρκετά πράγματα, όπως pH, σύσταση του εδάφους, μικροβιακή δραστηριότητα κ.ά. Έτσι, τα standards διαφοροποιούνται και εκείνος που εφαρμόζει τη Φυλλοδιαγνωστική, θα πρέπει να έχει στοιχειώδεις πληροφορίες για τυχόν ακραίες εδαφικές ή καλλιεργητικές ακόμα καταστάσεις, που υπάρχουν στο κτήμα ή στην περιοχή, η οποία εξετάζεται (*Τσιτσίας 1991*).

3.8. ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΞΥΠΗΡΕΤΗΣΗΣ

Σήμερα στο εξωτερικό υπάρχουν πολλά εργαστήρια, εταιρίες που χρησιμοποιούν τη Φυλλοδιαγνωστική για την κάλυψη των πελατών τους σε λιπάσματα, για την πλήρη θρέψη των φυτών των καλλιεργειών τους. Μερικά από τα εργαστήρια και από τις εταιρίες, προσφέρουν στους γεωργούς δωρεάν αναλύσεις εδάφους και φύλλων και εξειδικευμένο προσωπικό, ώστε όταν προκύψει ένα πρόβλημα σε μια καλλιέργεια, το εξειδικευμένο αυτό προσωπικό να γνωρίζει πως να πάρει το δείγμα, πως να το χειριστεί και πως να το υποβάλλει σε ανάλυση.

Στη χώρα μας, η Φυλλοδιαγνωστική βρίσκεται ακόμη στο στάδιο καθορισμού των συγκεντρώσεων θρεπτικών στοιχείων στα φυτά και στη διάγνωση θρεπτικών ανωμαλιών.

(Γεωρ. Τεχνολογία - ΑΦ. λίπανση - θρέψη '95) (Τσικαλάς, 1995).

3.9. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ

Οι Υπηρεσίες που ασχολούνται με τη Φυλλοδιαγνωστική, αναμένεται να αυξηθούν στα προσεχή χρόνια. Αναμένεται να οργανωθούν ευκίνητα εργαστήρια και να αναπτυχθούν τεχνικές που θα επιτρέπουν μια εξατομίκευση για κάθε καλλιέργεια κατά την καλλιεργητική περίοδο. Η συνεχής καταγραφή των αποτελεσμάτων θα επεκταθεί, έτσι ώστε η διορθωτική δράση μπορεί να αποφασίζεται πολύ γρήγορα μόλις επισημανθούν ελλείψεις ή σχέσεις ειδικών στοιχείων που προκαλούν στρες στα φυτά.

Πολλά εργαστήρια θα προσδιορίζουν το S και άλλα διάφορα στοιχεία και θα προσπαθήσουν να αναπτύξουν την ταξινόμηση των

στοιχείων σε κατηγορίες παραγωγής χαμηλής μέσης και υψηλής ώστε να μπορούν τα στοιχεία που συλλέγονται να επεξεργάζονται και να δίνουν καλύτερα αποτελέσματα. Κρίσιμες και άριστες φυσιολογικές τιμές θα αναπτυχθούν για διάφορα υβρίδια ή ποικιλίες που καλλιεργούνται σε μια περιοχή κάτω από διαφορετικές μεταχειρίσεις καθώς θα λαμβάνονται υπόψη και άλλοι παράγοντες όπως άρδευση, κλίμα, ένταση ηλιακής ακτινοβολίας, σύσταση εδάφους κ.ά.

Περισσότερες βιομηχανικές αναλύσεις θα γίνονται με βάση την ευρύτερη σημασία της Φυλλοδιαγνωστικής και θα περιλαμβάνουν αναλύσεις αμινοξέων και ουσιών που επηρεάζουν την ανάπτυξη. Οι έρευνες θα συνεχιστούν να συσχετίζουν την ανόργανη θρέψη με τη βιοχημική και μεταβολική διεργασία των καλλιεργειών. Θα δοθεί περισσότερη έμφαση στην επίδραση της θρέψης στις μεταβολικές σχέσεις και διεργασίες.

3.10. ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΦΥΛΛΟΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗΣ

Οι κυριότεροι στόχοι, που η Φυλλοδιαγνωστική βρίσκει εφαρμογή, είναι:

3.10.1. Διάγνωση ή Επιβεβαίωση ορατών συμπτωμάτων

Τα διάφορα συμπτώματα που παρουσιάζονται στα φυτά, ίσως να οφείλονται σε διάφορες ασθένειες ή σε κάποια άλλη ανωμαλία. Ίσως όμως να οφείλονται σε έλλειψη ή τοξικότητα κάποιου στοιχείου. Για να επιβεβαιωθεί αυτό, παίρνει μέρος η Φυλλοδιαγνωστική με την καθιερωμένη διαδικασία και ερμηνεία, που περιγράφεται σε επόμενο υποκεφάλαιο.

3.10.2. Εξακρίβωση Διαφόρων ανωμαλιών

Σε ορισμένες καλλιέργειες, εκεί που πιστεύεται ότι το έδαφος εκπληρεί όλες τις ανάγκες των φυτών, παρατηρείται στα φυτά κακή ανάπτυξη, εξασθένηση και ίσως μειωμένη απόδοση. Όλα αυτά ίσως να οφείλονται σε κάποια ανωμαλία που θα διαπιστωθεί με χημική ανάλυση φυτικών ιστών.

3.10.3. Εντοπισμός περιοχών με ελλείψεις

Οι περισσότεροι καλλιεργητές γνωρίζουν λίγο πολύ τις περιοχές που παρουσιάζουν ελλείψεις διαφόρων στοιχείων και κυρίως ιχνοστοιχείων. Για να εξακριβωθούν ποια ακριβώς στοιχεία λείπουν από το έδαφος, τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών που θα καλλιεργηθούν στις περιοχές αυτές, γίνονται αναλύσεις εδάφους. Με αυτές τις αναλύσεις και με αναλύσεις φυτικών ιστών από προηγούμενες καλλιέργειες, οι παραγωγοί μπορούν να επιλέξουν το είδος της καλλιέργειας ή να εμπλουτίσουν το έδαφος σε θρεπτικά στοιχεία.

Εκτός αυτών των αναλύσεων, λαμβάνει χώρα και η ανάλυση του χυμού των φυτών (sap-testing). Ο λόγος για τον οποίο κάνουμε ανάλυση του χυμού των φυτών είναι απλά για να διαπιστώσουμε κατά πόσο ο εφοδιασμός των φυτών με θρεπτικά στοιχεία ακολουθεί την πορεία των πραγματικών αναγκών των φυτών.

Με τον τρόπο αυτό μπορούμε:

- α. Να αποκαλύψουμε χρόνιες ελλείψεις θρεπτικών στοιχείων ή υπερβολές στα παρεχόμενα θρεπτικά στοιχεία.
- β. Να αποφύγουμε τη σύγχυση που πολλές φορές γίνεται μεταξύ προσβολών από ιούς (ιώσεις) και ελλείψεις θρεπτικών στοιχείων.

Η σύγχυση αυτή είναι συχνή, αφού είναι γνωστό ότι τα οπτικά συμπτώματα πολλές φορές είναι ίδια.

- γ. Να αποκαλύψουμε κρίσιμες περιόδους απαιτήσεων, λόγω πιθανής μείωσης των διαθέσιμων θρεπτικών στοιχείων στο έδαφος, που μπορεί να οφείλονται σε υπερβολική άρδευση, ξήρανση του εδάφους, έκπλυση, χαμηλή θερμοκρασία του εδάφους ή λόγω αυξημένων απαιτήσεων της καλλιέργειας που μπορεί να οφείλονται κατά κύριο λόγο σε ιδιαίτερα ευνοϊκές συνθήκες ανάπτυξης.
- δ. Να επέμβουμε έγκαιρα διορθωτικά στο έδαφος για κάλυψη των αναγκών των φυτών, καθώς κάθε καθυστέρηση μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική οικονομική ζημιά.
- ε. Τέλος, να επιτύχουμε έναν ορθολογικό σχεδιασμό προγράμματος λίπανσης και μια σωστή οικονομική διαχείριση.

Το άζωτο είναι πιθανόν το πλέον σημαντικό στοιχείο, η παρουσία ή η έλλειψη του οποίου μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την ανάπτυξη των φυτών, διότι το άζωτο είναι το στοιχείο εκείνο με τη μεγαλύτερη κινητικότητα στα εδάφη και ως εκ τούτου μπορεί εύκολα να χαθεί παρασυρόμενο στα κατώτερα στρώματα από το νερό της άρδευσης ή τη βροχή. Ο Φώσφορος και το Κάλιο συχνά διατρέχουν τον ίδιο κίνδυνο, ενώ το μαγνήσιο είναι το στοιχείο που διατρέχει τον μικρότερο κίνδυνο.

Για τον εντοπισμό μιας περιοχής που παρουσιάζει ελλείψεις στοιχείων, ένας εναλλακτικός τρόπος είναι η χρησιμοποίηση καλλιεργειών δεικτών. Τα φυτά αυτών των καλλιεργειών έχουν μειωμένη απόδοση στην πρόσληψη στοιχείων, με αποτέλεσμα όταν αυτά λείπουν από το έδαφος, να εκδηλώνουν αμέσως τις ελλείψεις αυτές. Έτσι γίνεται εύκολα η παραπέρα βελτίωση αυτών των εδαφών.

3.10.4. Εξακρίβωση αν τελικά τα θρεπτικά στοιχεία ηγαίνουν στα φυτά

Στην ερώτηση, αν τελικά τα θρεπτικά στοιχεία του εδάφους αξιοποιούνται από τα φυτά, την απάντηση μπορεί να τη δώσει μόνο η Φυλλοδιαγνωστική. Η χημική ανάλυση φυτικών ιστών και κυρίως φύλλων, θα δείξει αν κάποια βελτίωση του εδάφους ή η χρησιμοποίηση λιπασμάτων βοήθησαν τελικά την ανάπτυξη των φυτών. Διαφορετικά αν η ανάλυση δείξει αντίθετα αποτελέσματα, τότε πρέπει να γίνει διερεύνηση μήπως τα στοιχεία "μπλοκαρίστηκαν" στο έδαφος ή μήπως δεν έγινε τελικά η κανονική εφαρμογή των λιπασμάτων.

3.10.5. Ο ανταγωνισμός μεταξύ διαφόρων στοιχείων

Ανταγωνισμός είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ένα στοιχείο εμποδίζει την πρόσληψη κάποιου άλλου ή περισσότερων. Μερικά γνωστά στοιχεία που το ένα ανταγωνίζεται το άλλο παρουσιάζονται στον πίνακα 13.

Στοιχεία σε περίσσεια	Προκαλούμενη έλλειψη
N	K
K	N, Ca, Mg
Na	K, Ca, Mg
Ca	Mg
Mg	Ca
Ca	B
Fe	Mn
Mn	Fe

Πίνακας 13. Ανταγωνισμοί στοιχείων που παρουσιάζονται στα φυτά (Τσικαλάς, 1995).

Έτσι λοιπόν, σε συνδυασμό με την ανταγωνιστικότητα μεταξύ των στοιχείων και με την ύπαρξη αρκετών δεδομένων των αναλύσεων φυτικών ιστών που παρέχει η Φυλλοδιαγνωστική, θα βοηθήσει να αναπτυχθεί κάποια λύση προκειμένου να διεξαχθεί ορθός σχεδιασμός εφαρμογής των διαφόρων στοιχείων και που θα έχει πρακτική αξία.

3.10.6. Η Φυλλοδιαγνωστική σαν Βοηθητικό μέσο για την κατανόηση των Διαφόρων φυτικών λειτουργιών

Για να υπάρξουν ακριβή αποτελέσματα, μπορεί να γίνει ανάλυση ολόκληρου του φυτού κατά τη διάρκεια της βλαστικής περιόδου. Συνήθως, για να γίνει μια τέτοια ανάλυση, τα φυτά που πρόκειται να αναλυθούν, αναπτύσσονται σε διαφορετικές εδαφοκλιματικές συνθήκες. Με τέτοιου είδους αναλύσεις, έχει παρατηρηθεί ότι τα αποτελέσματα αυτών διαφέρουν από καλλιέργεια σε καλλιέργεια, από ποικιλία σε ποικιλία, από υβρίδιο σε υβρίδιο, ακόμα υπάρχει περίπτωση να διαφέρουν ανάμεσα των φυτών που βρίσκονται στην ίδια καλλιέργεια. Έτσι, δίνεται η δυνατότητα μέσω της Φυλλοδιαγνωστικής, να διερευνηθεί η κινητικότητα των διαφόρων στοιχείων μέσα στο φυτό, να καθοριστούν ευκολότερα ζώνες αυξημένης συγκέντρωσης των στοιχείων και να καθοριστούν ορθά οι ανάγκες των φυτών.

3.10.7. Η Φυλλοδιαγνωστική σε συνδυασμό με εδαφολογική ανάλυση

Ήδη έχει αναφερθεί στην αρχή του κεφαλαίου, ότι για να είναι οι πληροφορίες χρήσιμες, θα πρέπει να υπάρχει συνδυασμός μεταξύ των αναλύσεων φυτικών ιστών και των εδαφικών αναλύσεων. Γιατί η Φυλλοδιαγνωστική εντοπίζει το υπάρχον πρόβλημα και η εδαφική

ανάλυση, το αίτιο ή τα αίτια που προκαλούν το πρόβλημα αυτό. Για παράδειγμα αναφέρεται ότι ενώ το στοιχείο Mn μπορεί να παρουσιάζει αυξημένη περιεκτικότητα στους φυτικούς ιστούς και να θεωρηθεί ότι υπάρχει περίσσεια Mn στο έδαφος. Αν όμως διερευνηθεί το πρόβλημα σε βάθος και γίνει μέτρηση του pH του εδάφους υπάρχει μεγάλη πιθανότητα το Mn να βρίσκεται σε χαμηλή τιμή. Αυτό έχει σαν συνέπεια την μεγάλη απορρόφηση από τα φυτά του στοιχείου Mn, λόγω της χαμηλής τιμής του pH. Η χαμηλή τιμή του pH είναι το αίτιο στο συγκεκριμένο πρόβλημα (Τσικαλάς, 1995).

3.11. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΦΥΤΙΚΩΝ ΙΣΤΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ

3.11.1. Δειγματοληψία, πληθυσμός και δείγμα

Πριν να αναφερθούν οι διαδικασίες της Δειγματοληψίας (τρόπος, αρχές, παράγοντες κ.ά.) πρέπει να κατανοηθούν ορισμένες έννοιες, έτσι ώστε να κατανοηθούν σαφώς ορισμένες ενέργειες που γίνονται κατά την διαδικασία της Φυλλοδιαγνωστικής και κυρίως της Δειγματοληψίας.

Η **δειγματοληψία** είναι το πρώτο στάδιο λήψεων πληροφοριών για τη διάγνωση της θρεπτικής κατάστασης των φυτών με τη βοήθεια της Φυλλοδιαγνωστικής. Τα αποτελέσματα της δειγματοληψίας προσδιορίζουν την αντιπροσωπευτικότητα των πληροφοριών και τη μέγιστη ακρίβειά της.

Πληθυσμός είναι ένα σύνολο όμοιων στοιχείων (ατόμων). Η παραγωγή αγγουριού σε μια περιοχή από συγκεκριμένους αγρούς, είναι ένας πληθυσμός. Η έννοια του πληθυσμού μπορεί να καθορίζεται εύκολα αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν τα στοιχεία που τον απαρτίζουν.

Επειδή είναι αδύνατον να δειγματοσιτούν και να αναλυθούν όλα τα φυτά μιας συγκεκριμένης καλλιέργειας, η ανάλυση στηρίζεται αναγκαστικά στην υπόθεση ότι μία μικρή ποσότητα φύλλων αντιπροσωπεύει όλα τα φυτά της αυτής καλλιέργειας. Αυτή η μικρή ποσότητα φύλλων που λαμβάνονται για να συλλεχτούν οι παρατηρήσεις αποτελούν το **δείγμα**. Άρα το δείγμα θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο αντιπροσωπευτικό.

Εκτός από τις παραπάνω έννοιες, υπάρχουν και άλλες διάφορες έννοιες που εξετάζονται σε άλλους τομείς και που εδώ μόνο αναφέρονται. Οι έννοιες αυτές αναφέρονται στον πληθυσμό και τέτοιες είναι ο μέσος όρος, η παραλλακτικότητα, η τυπική απόκλιση κ.τ.λ. Κάθε πληθυσμός έχει ένα συγκεκριμένο μέσο όρο, συγκεκριμένη παραλλακτικότητα, τυπική απόκλιση κ.τ.λ. Τα στοιχεία αυτά του πληθυσμού είναι μοναδικά και με οποιονδήποτε τρόπο και αν μετρηθούν και όσες φορές και αν μετρηθούν θα πρέπει να βρεθεί το ίδιο αποτέλεσμα (*Τσικαλάς, 1995*).

3.11.2. Δειγματοληψία

Για να είναι δυνατή η ακριβής ερμηνεία των αποτελεσμάτων μιας δειγματοληψίας πρέπει να τηρηθούν οι εξής αρχές:

1. Να είναι γνωστές, όλες οι λεπτομέρειες της διαδικασίας της δειγματοληψίας.
2. Κατά τη δειγματοληψία συλλέγεται συγκεκριμένο φυτικό τμήμα, από ειδική θέση του φυτού.
3. Λαμβάνεται υπόψη το στάδιο ανάπτυξης του φυτού ή το χρονικό διάστημα (εποχή) που θα γίνει η δειγματοληψία.
4. Ο αριθμός των στοιχείων (τεμαχίων) που θα ληφθούν από κάθε φυτό, καθώς και ο αριθμός των φυτών από τα οποία θα ληφθεί το δείγμα και

5. Η ομοιογένεια της περιοχής και των ερευνοούμενων φυτών από τα οποία θα ληφθεί ένα δείγμα.

Δεν είναι δυνατόν μια δειγματοληψία να αποτελείται από διαφορετικά φυτικά τμήματα. Αν γίνει αυτό, τα συμπεράσματα και τα αποτελέσματα δεν θα είναι αντιπροσωπευτικά για το λόγο ότι μπορεί να υπάρχει άλλη συγκέντρωση των θρεπτικών στοιχείων στους μίσχους των φύλλων, άλλη στο έλασμα των φύλλων, άλλη στους βλαστούς κ.τ.λ.

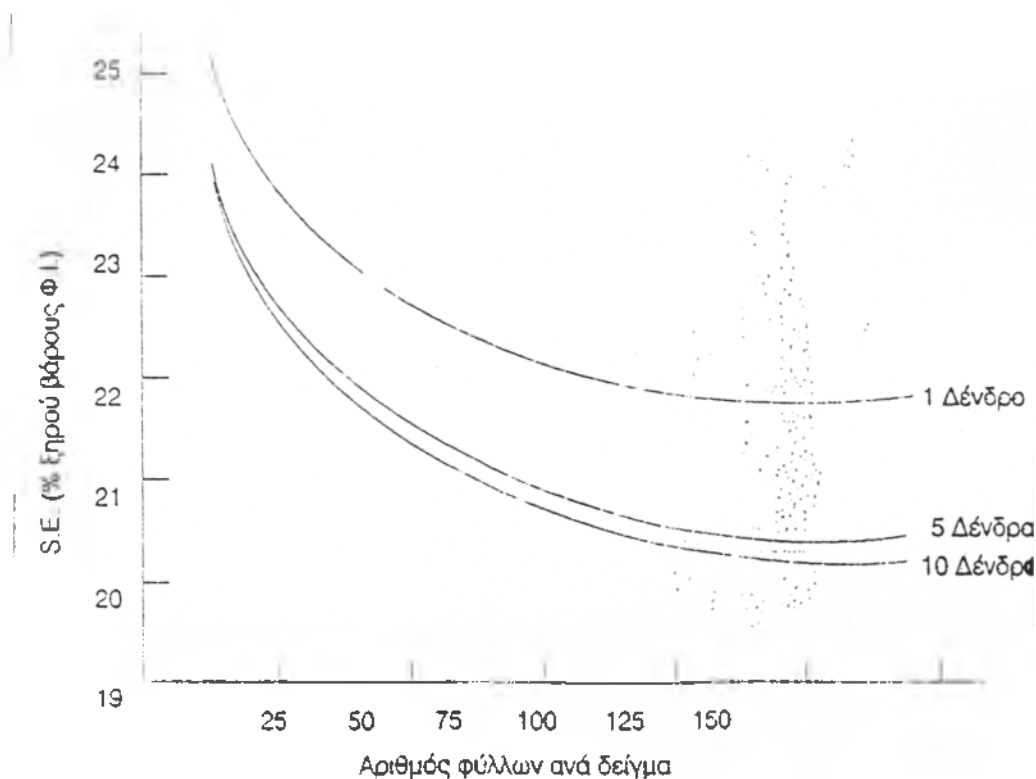
Συνήθως ο μίσχος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό $N-NO_3$, $P-PO_4$ και Cl , ενώ το έλασμα για τα υπόλοιπα στοιχεία. Όταν δεν υπάρχουν ειδικές οδηγίες για τη δειγματοληψία, τότε εφαρμόζεται σαν γενικός κανόνας να παίρνεται το πρώτο ώριμο φύλλο αρχίζοντας από την κορυφή του βλαστού προς τα κάτω ή διαφορετικά το φύλλο που μόλις πρόσφατα ωρίμασε.

Κατά τη δειγματοληψία, πρέπει οπωσδήποτε να λάβουμε σοβαρά υπόψη μας σε ποιο στάδιο ανάπτυξης βρίσκονται τα φυτά, γιατί η περιεκτικότητα του φυτού σε θρεπτικά στοιχεία μπορεί να ελαττωθεί γρήγορα από το πρώτο στάδιο της ανάπτυξης του μέχρι το στάδιο της ωριμάνσεως. Από διάφορα πειράματα που έχουν γίνει, έχει βρεθεί ότι, σε ομαλές συνθήκες η πρόσληψη των θρεπτικών στοιχείων και η ανάπτυξη των φυτών συμβαδίζουν. Εξαιρέσεις παρουσιάζουν τα τρία χρονικά διαστήματα, α. αμέσως μετά το φύτευμα, β. αμέσως μετά τη γονιμοποίηση και γ. κατά την ενηλικίωση του φυτού. Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού των σπόρων, έχει παρατηρηθεί μια κίνηση ορισμένων στοιχείων από τα φύλλα προς το σπόρο.

Όσον αφορά το χρόνο δειγματοληψίας που έχει μεγάλη σημασία επειδή σχετίζεται άμεσα με τον τρόπο ερμηνείας των αποτελεσμάτων, θα πρέπει αυτή να γίνεται σε τρεις περιόδους: Μία κατά την έναρξη της βλαστικής περιόδου, μία στη μέση, και μία πριν την συγκομιδή. Μ' αυτόν

τον τρόπο εξασφαλίζεται μια ικανοποιητική εικόνα του κύκλου διατροφής μιας καλλιέργειας.

Ο αριθμός των στοιχείων π.χ. φύλλα ή των φυτών συσχετίζεται με την παραλλακτικότητα που πετυχαίνεται. Αυτό σημαίνει ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των φύλλων ή των φυτών, τόσο μικρότερη παραλλακτικότητα υπάρχει. Βέβαια, ο αριθμός των στοιχείων αυτών καθορίζεται τόσο από την παραλλακτικότητα όσο και από το κόστος της δειγματοληψίας. Στην εικόνα 45 φαίνεται αυτή η σχέση.



Εικόνα 45. Παραλλακτικότητα που σχετίζεται με τον αριθμό των φύλλων ανά δείγμα.

Στην εικόνα αυτή φαίνεται ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των φύλλων, τόσο χαμηλώνει η παραλλακτικότητα. Φαίνεται ακόμα ότι όταν το δείγμα παίρνεται από πολλά φυτά, τότε η παραλλακτικότητα μειώνεται δραστικά.

Για να είναι ορθή η δειγματοληψία, θα πρέπει να διαπιστωθεί εάν ο αγρός και τα φυτά από τα οποία πρόκειται να πάρουμε δείγματα, είναι ομοιόμορφα.

Σε περίπτωση που ο αγρός παρουσιάζει ανομοιομορφία, είτε στα φυτά, είτε στο έδαφος (σύσταση, κλίση κ.τ.λ.) παίρνεται ξεχωριστό δείγμα από κάθε τμήμα του κτήματος που έχει τα δικά του ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Σε αντίθετη περίπτωση, δηλ. ο αγρός παρουσιάζει ομοιομορφία και στα φυτά και στο έδαφος, τότε παίρνεται ένα και μόνο δείγμα.

Τέλος, η λήψη ενός σύνθετου δείγματος είναι απαραίτητη, επειδή η κατανομή των στοιχείων στους φυτικούς ιστούς (φύλλα, βλαστοί, μίσχοι κ.τ.λ.) δεν είναι ομοιόμορφη. Καθώς οι φυτικοί ιστοί ωριμάζουν, υπάρχουν αλλαγές στη σύνθεση των ιστών για τους παρακάτω λόγους:

1. Γίνεται συγκέντρωση των διαφόρων στοιχείων που δεν κινούνται εύκολα σε ορισμένους ιστούς.
2. Γίνεται μετακίνηση των εύκολα μετακινούμενων στοιχείων από τους παλιότερους ιστούς σε νεότερους και
3. Γίνεται ελάττωση της ξηρής ουσίας των φυτικών ιστών.

Για παράδειγμα, τα στοιχεία Ca και Mg συγκεντρώνονται στους πλέον ώριμους ιστούς, ενώ στους ιστούς αυτούς η συγκέντρωση του N και του P είναι μειωμένη. Σε άλλες περιπτώσεις, έχει παρατηρηθεί μια διαφοροποιημένη συγκέντρωση στοιχείων μεταξύ του μεσαίου νεύρου του φύλλου και του ελάσματος. Η σχέση αυτή πολλές φορές επηρεάζει τη

συγκέντρωση του στοιχείου Κ, ενώ τα στοιχεία Β και Μπ συγκεντρώνονται στην περιφέρεια των φύλλων (Τσικαλάς, 1995), (Γεωργική Τεχνολογίας - ΑΦ. Λίπανσης - Θρέψης '95), (Τσιτσίας, 1991), (Υπουργείο Γεωργίας).

3.11.3. Δειγματοληψία για διάγνωση προβλημάτων θρέψης μέσω φυτών και φυτικών ιστών

Δύο είναι οι προϋποθέσεις που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στην όλη διαδικασία της δειγματοληψίας. Η πρώτη είναι ότι τα αποτελέσματα της ανάλυσης του φυτικού τμήματος που επιλέγεται, πρέπει να συσχετίζονται με την ανάπτυξη και την παραγωγικότητα του φυτού. Η δεύτερη προϋπόθεση αφορά το φυτικό τμήμα που επιλέγεται, το οποίο πρέπει να καθορίζεται εύκολα, ώστε να μην απαιτεί ειδικές γνώσεις και ειδική διαδικασία για την επιλογή του.

Το δείγμα ή τα δείγματα που θα αναλυθούν, όπως ήδη έχει αναφερθεί, θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο αντιπροσωπευτικό όλων των φυτών μιας καλλιέργειας. Θα πρέπει δηλαδή να γίνει η κατάλληλη δειγματοληψία. Το πώς πρέπει να γίνεται η δειγματοληψία, καθώς και ο τρόπος της δειγματοληψίας, θα περιγραφεί αμέσως παρακάτω:

- Το δείγμα πρέπει να ληφθεί ή εντελώς τυχαία, οπότε εφαρμόζεται η τυχαιοποίηση ή συστηματικά, οπότε ακολουθείται μέσα στον αγρό η διαγώνιος ή η (Χ) διαδρομή και τα φύλλα ή οι φυτικοί ιστοί συλλέγονται από κάθε τρίτο ή τέταρτο ή πέμπτο ακόμα και από κάθε δέκατο φυτό πάνω σ' αυτή τη διαδρομή (σχήμα 16 και 17).

Σχήμα 16. Σε διαγώνια διαδρομή

Σχήμα 17. Σε (X) διαδρομή

- Πρέπει να ληφθεί συγκεκριμένο φυτικό τμήμα ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας π.χ. φύλλο, μίσχος, βλαστός, ρίζα κ.τ.λ. Για τα πεπονοειδή π.χ. πεπόνι, καρπούζι, αγγούρι, υπάρχει η εξής μεθοδολογία:

Καλλιέργεια	Στάδιο ανάπτυξης	Φυτικό τμήμα που λαμβάνεται	Αριθμός φυτών
Πεπονοειδή (πεπόνι, καρπούζι, αγγούρι)	Στο αρχικό στάδιο ανάπτυξης πριν από την καρπόδεση	Ωριμα φύλλα κοντά στη βάση του φυτού ή του κυρίου στελέχους	20-30

- Πρέπει να ληφθεί πιο συγκεκριμένη θέση του φυτού (εικόνα 46) (Τσικαλάς, 1995).



Εικ. 46. Σχηματικές παραστάσεις θέσης φύλλων (Τσικαλάς, 1995).

- Πρέπει να ληφθεί σε συγκεκριμένο βλαστικό στάδιο ανάλογα με τη μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί και
- Πρέπει να ληφθεί ο αναγκαίος αριθμός τεμαχίων φυτικών ιστών, ώστε να παρέχει αντιπροσωπευτικότητα, αλλά και μικρή παραλλακτικότητα.

3.11.3.1. Τι πρέπει να προσεχτεί κατά τη δειγματοληψία

- 1) Από την καλλιέργεια που θα πάρουμε ένα δείγμα, εξαιρούνται από τη δειγματοληψία φυτά που παρουσιάζουν κατάσταση πολύ καλύτερη ή πολύ χειρότερη από τη μέση του συνόλου των φυτών της καλλιέργειας. Έτσι, για παράδειγμα δεν πρέπει να παίρνονται φύλλα από φυτά που έτυχαν κάποιας ειδικής μεταχείρισης (π.χ. διαφορετικές ποσότητες λίπανσης) ή που προσβλήθηκαν έντονα από ασθένειες/εχθρούς ή που πειράχθηκαν σοβαρά από δυσμενείς καιρικές συνθήκες (π.χ. χαλάζι, παγετός).
- 2) Κατά τη δειγματοληψία πρέπει επίσης να αποφεύγονται μεμονωμένα φύλλα προσβεβλημένα από εχθρούς ή ασθένειες, ως και τα τραυματισμένα, τα σκονισμένα και τα ξερά.
- 3) Τα δείγματα πρέπει να παίρνονται πριν τη λίπανση και το πότισμα.
- 4) Να αποφεύγεται η δειγματοληψία μετά από περιόδους με έντονα αντίξοες συνθήκες (π.χ. παρατεταμένη ξηρασία).
- 5) Η δειγματοληψία πρέπει να γίνεται οπωσδήποτε μέσα στα χρονικά πλαίσια που δίνονται από τους γεωπόνους ή από τις υπηρεσίες ή από τα ειδικά εργαστήρια που ασχολούνται με τη Φυλλοδιαγνωστική.

3.11.4. Καθορισμός συμπτωμάτων θρέψης

Ήδη έχει αναφερθεί (υποκεφ. 3.10.1.) ότι τα συμπτώματα που παρουσιάζονται στα φυτά ίσως να προκαλούνται από διάφορες ασθένειες, όπως ιώσεις, μυκητολογικές ασθένειες, έντομα κ.ά. ή ίσως να οφείλονται σε έλλειψη ή τοξικότητα κάποιου στοιχείου. Πολλές φορές και οι κλιματολογικές συνθήκες μπορούν να προκαλέσουν έμμεσα συμπτώματα στα φυτά. Σαν παράδειγμα αναφέρονται τα στοιχεία P, Mg, Zn και Mn που τα συμπτώματα της έλλειψης επηρεάζονται τόσο από την ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας όσο και από τη σύνθεση του φάσματος του φωτός.

Το πρόβλημα είναι ότι όλες αυτές οι αιτίες προκαλούν συμπτώματα στα φυτά που είναι παρόμοια ή απόλυτα όμοια. Για να καθοριστούν αυτές οι αιτίες και να δοθεί η σωστή λύση του προβλήματος, η Φυλλοδιαγνωστική ακολουθεί μια εξειδικευμένη διαδικασία που στηρίζεται στη συγκριτική τεχνική. Εδώ παίρνονται δείγματα από φυτά που παρουσιάζουν συμπτώματα ή καλύτερα που μόλις παρουσιάζουν συμπτώματα καθώς και δείγματα από υγιή φυτά. Γίνονται ξεχωριστά οι αναλύσεις των δύο δειγμάτων και τα συμπεράσματα προκύπτουν από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων αυτών.

Εκτός του ότι πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι προϋποθέσεις για τη σωστή δειγματοληψία, η συγκριτική τεχνική είναι αρκετά περίπλοκη και χρειάζεται η ανασκόπηση της βιβλιογραφίας για την αντιμετώπιση τέτοιων περιστατικών.

3.11.5. Δειγματοληψία για την απομάκρυνση στοιχείων

Η δειγματοληψία που αποσκοπεί στον προσδιορισμό της ποσότητας κάποιου στοιχείου που απομακρύνεται κατά τη συγκομιδή είναι δύσκολη, αλλά όχι ακατόρθωτη. Είναι δύσκολη επειδή το φυτικό τμήμα που παίρνεται π.χ. καρπός, φύλλα, δεν αντιπροσωπεύει τη

συγκέντρωση που έχει ολόκληρο το φυτό ή ακόμη το τμήμα του φυτού που συγκομίζεται.

Δειγματοληψία μπορεί να γίνει όταν είναι δυνατόν να ομογενοποιηθεί το φυτικό τμήμα που απομακρύνεται κατά τη συγκομιδή. Σε περίπτωση που γίνεται αυτό λαμβάνεται αντιπροσωπευτικό δείγμα στο οποίο γίνονται οι αναλύσεις. Έτσι η συνολική ποσότητα του στοιχείου υπολογίζεται με βάση την περιεκτικότητα του δείγματος σε στοιχεία και την ξηρή ουσία των τμημάτων που απομακρύνθηκαν.

Σε άλλες περιπτώσεις που το φυτικό τμήμα δεν μπορεί να ομογενοποιηθεί, λαμβάνονται δείγματα χωριστά από κάθε επιμέρους φυτικό τμήμα π.χ. καρπός, φύλλα, κ.τ.λ. Τα δείγματα αυτά αναλύονται χωριστά και στη συνέχεια οι ποσότητες των στοιχείων υπολογίζονται χωριστά για κάθε φυτικό τμήμα που απομακρύνεται. Στο τέλος, γνωρίζοντας την ποσότητα της ξερής ουσίας που απομακρύνθηκε κατά τη συγκομιδή και τη συγκέντρωση των στοιχείων στο κάθε φυτικό τμήμα, υπολογίζεται η ποσότητα των στοιχείων που απομακρύνεται με το συγκεκριμένο φυτικό τμήμα. Προσθέτοντας τέλος τις ποσότητες από κάθε φυτικό τμήμα, προκύπτει η ολική ποσότητα του ή των στοιχείων που απομακρύνθηκαν με τη συγκομιδή. Η διαδικασία αυτή αναπτύχθηκε για να καταδειχτεί ότι δεν είναι σωστό να υπολογιστεί ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων των φυτικών μερών και να υπολογιστεί με βάση αυτόν και την ολική ποσότητα της ξηράς ουσίας των φυτικών μερών που απομακρύνθηκαν, η ολική ποσότητα του ή των στοιχείων (Τσικαλάς, 1995).

3.11.6. Μεταφορά του δείγματος ή των δειγμάτων στο εργαστήριο

Μόλις τελειώσει η δειγματοληψία προκύπτει το πρόβλημα της γρήγορης μεταφοράς του δείγματος στο εργαστήριο διότι τα φύλλα ή οι φυτικοί ιστοί αλλοιώνονται πολύ εύκολα, κυρίως το καλοκαίρι. Αμέσως μετά τη συλλογή, βάζουμε τα φύλλα του δείγματος ή τους φυτικούς ιστούς σε απαραίτητα διάτρητη σακκούλα ή χαρτοσακκούλα, μαζί με ένα καρτελάκι στο οποίο γράφουμε:

1. Αριθμό δείγματος
2. Όνομα παραγωγού
3. Τοποθεσία αγρού
4. Ημερομηνία δειγματοληψίας
5. Καλλιέργεια

Στη συνέχεια και για όλο το διάστημα που θα μεσολαβήσει μέχρι την αποστολή των δειγμάτων στο εργαστήριο - που πρέπει να γίνει το συντομότερο δυνατό (την επόμενη ή σε μεγάλη ανάγκη τη μεθεπόμενη της δειγματοληψίας) - το δείγμα πρέπει να παραμένει σε κοινό ψυγείο όχι όμως σε χώρο κατάψυξης. Στη συνέχεια και αφού το ή τα δείγματα συσκευασθούν κατάλληλα μεταφέρονται ή αποστέλλονται με το πιο σύντομο μέσο. Είναι απαραίτητο ο παραλήπτης να ειδοποιηθεί τηλεφωνικά, ώστε να φροντίσει για την άμεση παραλαβή των δειγμάτων και έτσι να αποφευχθεί κάθε κίνδυνος τυχόν βλάβης τους, λόγω παραμονής στο χώρο άφιξης.

3.11.7. Δειγματοληψία χυμού των φυτών

Ο προσδιορισμός των θρεπτικών στοιχείων μπορεί να γίνει και με την ανάλυση των χυμών των φυτών. Όπως ήδη έχει αναφερθεί στην αρχή του κεφαλαίου (ανάλυση διαφόρων οργάνων), η τεχνική αυτή απαιτεί μια καλά οργανωμένη ομάδα ειδικών και μεγάλη προσοχή από τη στιγμή της δειγματοληψίας και μετά. Η διαδικασία της δειγματοληψίας του χυμού είναι:

Επιλέγονται μερικά φυτά μάρτυρες για ανάλυση, από την ενδιαφερόμενη καλλιέργεια. Εάν έχουμε υποψιαστεί κάποια έλλειψη θρεπτικών στοιχείων, επιλέγουμε φυτά μάρτυρες (όπου θα συλλεχτεί δείγμα) από το εσωτερικό της καλλιέργειας, καθώς και από την περιφέρειά της. Ο χυμός που απαιτείται για την ανάλυση, πρέπει να προέρχεται από τον μίσχο πρόσφατα ωριμασμένων (ψημένων) φύλλων όπου υπάρχει μεγάλη κινητικότητα του χυμού. Στη συνέχεια γίνεται η κοπή τριών, τεσσάρων νεότερων ωριμασμένων φύλλων μαζί με τον μίσχο τους, από την κορυφή του φυτού ή των νεότερων, πρόσφατων και πλήρων εκπτυγμένων φύλλων από την κορυφή του φυτού μάρτυρα. Είναι ουσιώδες να σημειωθεί ότι τα φύλλα τα οποία παίρνονται για δείγμα, πρέπει να προέρχονται από την ίδια θέση πάνω στο φυτό μάρτυρα κάθε φορά, ώστε να είναι δυνατό τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα. Ύστερα, ολόκληρο το μήκος των μίσχων των φύλλων κόβεται σε μικρά κομματάκια και τοποθετούνται όλα τα κομμάτια μέσα σε ειδικό εργαλείο που τα συμπιέζει σιγά σιγά. Η συμπίεση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία χυμού που φαίνεται στο κάτω μέρος του διάτρητου πλαισίου που είναι ενσωματωμένο με το ειδικό εργαλείο. Με τη χρήση μιας σύριγγας και μιας ειδικής βελόνας απορροφάται όλος ο χυμός που έχει εμφανιστεί. Κρατώντας τη σύριγγα κατακόρυφα, αδειάζεται ο χυμός από αυτή σε δοκιμαστικό σωλήνα. Το δείγμα του χυμού είναι έτοιμο για

ανάλυση. Για την ανάλυση κάθε στοιχείου απαιτείται η ίδια ποσότητα χυμού, δηλαδή:

Για το Άζωτο 2 σταγόνες

Για το Φώσφορο 2 σταγόνες

Για το Κάλιο 2 σταγόνες κ.ο.κ.

3.12. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ

3.12.1. Προετοιμασία στο εργαστήριο

Για να γίνει η ανάλυση του δείγματος των φύλλων ή των φυτικών ιστών, πρέπει αυτό να μεταφερθεί στο εργαστήριο όπου θα πραγματοποιηθούν οι επιμέρους διαδικασίες. Στο εργαστήριο το δείγμα μπορεί να επεξεργαστεί αμέσως ή να παραμείνει σε ψυγείο σε θερμοκρασία 4°C ή λίγο πιο κάτω χωρίς όμως να φτάσει κοντά στους 0°C. Το δείγμα όμως δεν μπορεί να παραμείνει στο ψυγείο πάνω από 24 ή το πολύ 28 ώρες συνολικά από τη στιγμή της συλλογής του. Η επεξεργασία του δείγματος γίνεται για δύο βασικούς λόγους που είναι:

1. Το δείγμα πρέπει να πάρει την κατάλληλη μορφή προκειμένου να γίνουν οι εργαστηριακές αναλύσεις και
2. Το δείγμα πρέπει να γίνει ομοιογενές ώστε να είναι αντιπροσωπευτικό.

3.12.1.1. Πλύσιμο των φυτικών δειγμάτων

Πριν από κάθε άλλη διαδικασία, το δείγμα πρέπει να καθαριστεί κάνοντας καλό πλύσιμο. Αυτό γίνεται για την αποφυγή πιθανής μόλυνσης και κατά συνέπεια ανακρίβεια στις αναλύσεις, καθώς και για

την απομάκρυνση σκόνης, υπολείμματα φυτοφαρμάκων κ.ά. Αν το δείγμα έχει συλλεχτεί μετά από συνεχείς βροχοπτώσεις ή τα φυτά δεν έχουν ψεκαστεί με φυτοφάρμακα ή διαφυλλικά λιπάσματα, τότε δεν χρειάζεται πλύσιμο, ενώ σε αντίθετη περίπτωση, αν πρόκειται να προσδιοριστούν τα στοιχεία Fe ή Al, τότε είναι απαραίτητο το πλύσιμο του δείγματος.

Για το πλύσιμο του δείγματος χρησιμοποιούνται 4 μεγάλες λεκάνες χωρητικότητας 10-15 L νερού. Τα φύλλα ή οι φυτικοί ιστοί πλένονται ως εξής. Στην πρώτη λεκάνη τοποθετείται νερό της βρύσης και διάλυμα απορρυπαντικού περίπου 1,5-2%. Παίρνονται προσεκτικά τα φύλλα ή οι φυτικοί ιστοί, ένα ένα τοποθετούνται στη λεκάνη και γίνεται ελαφρύ βούρτσισμα ώστε να μην τεμαχίζονται αλλά να απομακρύνονται οι ξένες ύλες. Ύστερα ξεπλένονται ελαφρά κάτω από τη βρύση ώστε να φύγουν όλα τα υπολείμματα των ξένων υλών καθώς και του απορρυπαντικού. Το ξέπλυμα συνεχίζεται στις υπόλοιπες τρεις λεκάνες με τη διαφορά ότι οι δύο από αυτές περιέχουν νερό της βρύσης ενώ η τρίτη περιέχει απιονισμένο ή αποσταγμένο νερό. Αφού ολοκληρωθεί το ξέπλυμα, τοποθετείται το φυτικό υλικό πάνω σε απορροφητικό χαρτί που είναι τοποθετημένο σε πάγκους και σε καλά αεριζόμενο και σκιερό χώρο.

Πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή κατά το πλύσιμο γιατί αν ένα μόνο φύλλο περιέχει μολύσματα σε υπερβολικές συγκεντρώσεις, είναι δυνατόν να μολυνθούν και τα υπόλοιπα. Επίσης η διάρκεια του πλυσίματος πρέπει να είναι όσο πιο μικρή γίνεται για τυχόν απομακρύνσεις στοιχείων του φυτικού υλικού προς το νερό όπως συμβαίνει με το K και το B.

Όταν το δείγμα δεν πλένεται σωστά, τότε μπορεί να υπάρξουν λανθασμένα αποτελέσματα όπως συμβαίνει για το στοιχείο Fe. Προκειμένου να διαπιστωθεί ότι υπήρξε μόλυνση του στοιχείου αυτού.

γίνονται προσδιορισμοί και των στοιχείων Al και Si. Αν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Al και Fe είναι μεγαλύτερες από 100 ppm και η συγκέντρωση του Si είναι μεγαλύτερη από 1,0% τότε ο κίνδυνος μόλυνσης του δείγματος από σκόνη είναι σχεδόν βέβαιος. Ένας άλλος τρόπος για τη διαπίστωση της μόλυνσης ενός δείγματος από σκόνη, είναι ο προσδιορισμός του Ti. Υψηλές συγκεντρώσεις Ti είναι ένδειξη μόλυνσης του δείγματος από σκόνη.

3.12.1.2. Ξήρανση των φυτικών δειγμάτων

Αφού έχει στεγνώσει τελείως το δείγμα, τοποθετείται σε ειδικό φούρνο με μηχανικό αερισμό για ξήρανση. Η θερμοκρασία συνήθως είναι 120°C για 24ώρες ενώ σύμφωνα με άλλους ερευνητές στους 80°C. Η θερμοκρασία καθορίζεται από το γεγονός ότι πρέπει να απομακρυνθεί εντελώς το νερό από τους φυτικούς ιστούς αλλά και από τη θερμική αποσύνθεση που συμβαίνει στους διάφορους φυτικούς ιστούς όταν η θερμοκρασία είναι υψηλή. Ο αερισμός είναι απαραίτητος γιατί τις πρώτες ώρες της ξήρανσης, η χαμηλή θερμοκρασία σε συνδυασμό με την ατμοσφαιρική υγρασία μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη των μυκήτων (μούχλα) που αλλοιώνει τη σύνθεση των φυτικών ιστών. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο, το δείγμα δεν περιτυλίγεται με κανένα υλικό ώστε να αεριστεί καλά και να απομακρυνθεί η υγρασία.

Η ξήρανση των φυτικών δειγμάτων γίνεται για τους εξής λόγους. Ο πρώτος λόγος είναι για να διακοπούν οι διάφορες ενζυματολογικές δραστηριότητες και ο δεύτερος λόγος είναι για να μπορεί το δείγμα να αλεστεί εύκολα. Όταν τα φυτικά δείγματα περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις αμύλου και ζαχάρων η ξήρανση γίνεται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (Freeze-drying) ενώ η ξήρανση μπορεί να πραγματοποιηθεί

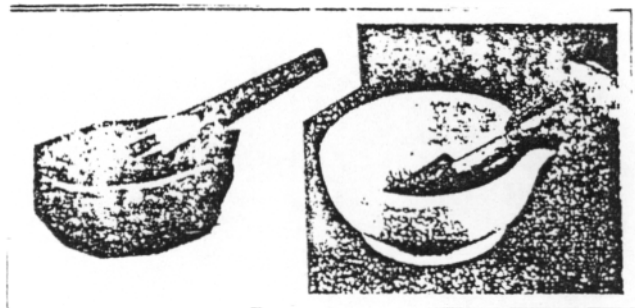
σε ειδικούς φούρνους μικροκυμάτων (microwave drying) αλλά απαιτεί μεγάλη προσοχή.

3.12.1.3. Άλεσμα των φυτικών δειγμάτων

Ο σκοπός της άλεσης των δειγμάτων είναι η ομογενοποίηση αυτών για να υπάρξουν ακριβή αποτελέσματα. Η άλεση γίνεται με διάφορους τρόπους και μέσα.

Ένας τρόπος άλεσης εύκολος αλλά δαπανά πολύ χρόνο είναι αυτός που γίνεται με τα χέρια. Παιρνεται το φυτικό δείγμα και τρίβεται με τα χέρια, τα οποία βρίσκονται πάνω σ' ένα καθαρό φύλλο χαρτιού. Ναι μεν αποφεύγεται η μόλυνση με αυτόν τον τρόπο αλλά το δείγμα δεν ομογενοποιείται.

Η άλεση με γουδι είναι ένας άλλος τρόπος άλεσης φυσικά με τη βοήθεια του γουδοχειριού, που είναι και τα δύο κατασκευασμένα από διάφορα υλικά όπως π.χ. πορσελάνη, πλαστικό, ανοξείδωτο ατσάλι κ.τ.λ. Ο σκοπός των κατάλληλων αυτών υλικών είναι κατά το άλεσμα να μην μολύνεται το δείγμα. Το μειονέκτημα είναι ότι αυτός ο τρόπος είναι επίπονος, απαιτεί πολύ χρόνο και δεν μπορεί να επιτύχει μεγάλη λεπτότητα στο δείγμα (εικ. 47).



Εικόνα 47. Τύποι γουδιών (Τσικαλός, 1995).

Τα ακριβώς αντίθετα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα έχουν διάφορα άλλα όργανα, τα γνωστά Blender που περιέχουν μεταλλικά μαχαίρια. Τα Blender εξασφαλίζουν λεπτότητα στο δείγμα, δεν απαιτούν χρόνο αλλά μολύνουν σοβαρά το δείγμα με στοιχεία που περιέχει το υλικό κατασκευής των μαχαριών.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος για την άλεση των φυτικών δειγμάτων, είναι το άλεσμα με σφαιρίδια (μπίλιες) από ανοξείδωτο ατσάλι ή από αχάτη (ball mill) ή άλλο τύπο μύλου (willey mill).

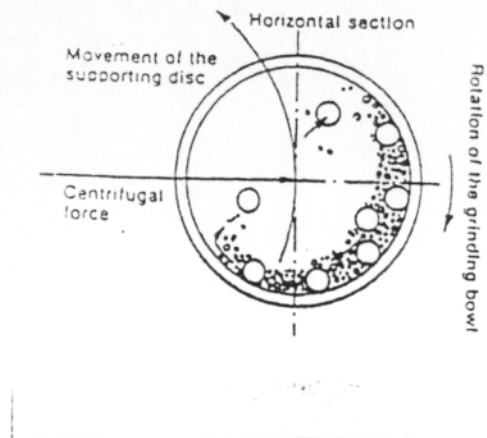
Ο μύλος άλεσης με σφαιρίδια αποτελείται από το κυρίως μηχάνημα και από τα κύπελλα με τα σφαιρίδια (εικόνα 48). Τόσο μεταξύ των σφαιριδίων όσο και μεταξύ σφαιριδίων και τοιχωμάτων του κυπέλλου γίνεται η άλεση των φυτικών δειγμάτων. Η κίνηση των κυπέλλων μπορεί να είναι παλινδρομική (πάνω-κάτω ή αριστερά-δεξιά), ελλειψοειδής (οβάλ ή περιστροφική).

Στην περίπτωση της περιστροφικής κίνησης, συνδυάζεται και μια δεύτερη κίνηση (εικόνα 49), έτσι ώστε οι μπίλιες μέσα στα κύπελλα να επηρεάζονται από δύο δυνάμεις. Με αυτόν τον τρόπο οι μπίλιες τρίβονται μεταξύ τους και μεταξύ των τοιχωμάτων του κάθε κυπέλλου και πολλές φορές συγκρούονται αντί να τρίβονται με αποτέλεσμα να γίνεται η άλεση.

Τα εξαρτήματα του τύπου μύλου αυτού έχουν τη δυνατότητα να κατασκευαστούν από τέτοια υλικά όπως των γουδιών ώστε να μη μολύνουν το δείγμα.

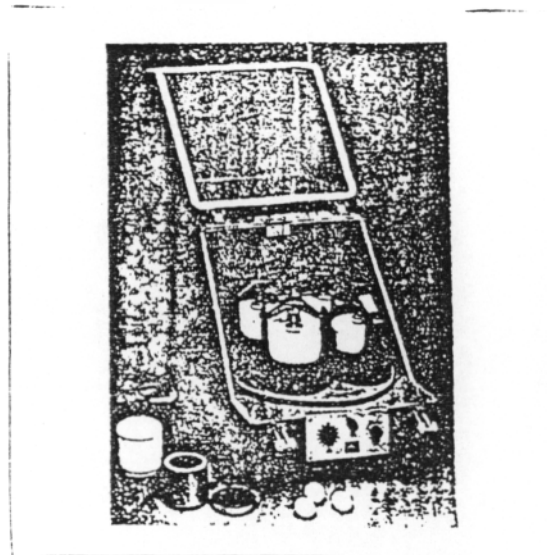


Εικόνα 48. Κύπελλα και Μπίλιες



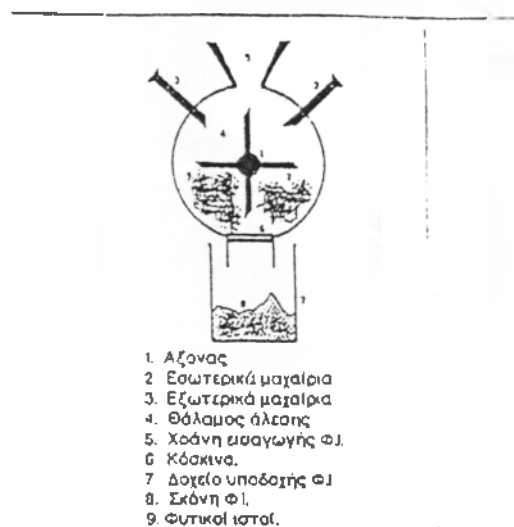
Εικόνα 49: Μηχανισμός άλεσης με μπίλιες (Τσικαλός 1995)

Ο τύπος ball mill υπερέχει από τον πρώτο τύπο στο ότι έχει τη δυνατότητα άλεσης πολλών δειγμάτων ταυτόχρονα. Επίσης δεν μολύνει το δείγμα με τη χρησιμοποίηση κατάλληλων κυπέλλων και σφαιριδίων, είναι ταχύτερος και κάνει λεπτότερο άλεσμα. Άλλο ένα πλεονέκτημα είναι να χρησιμοποιηθούν κύπελλα τα οποία ψύχονται με νερό κατά την ώρα της λειτουργίας του. Με το σύστημα αυτό δεν ανεβαίνει η θερμοκρασία του δείγματος και έτσι δεν παρουσιάζονται αλλοιώσεις στο δείγμα λόγω αύξησης θερμοκρασίας (Εικόνα 50).



Εικόνα 50. Τύπος μύλου Ball Mill (Τσικαλός, 1995).

Ο τύπος Willey mill αποτελείται από ειδικά ανοξειδωτα μαχαίρια που είναι τοποθετημένα κατάλληλα πάνω σ' έναν άξονα και μαχαίρια που είναι τοποθετημένα στα τοιχώματα του θαλάμου άλεσης (εικ. 51). Η απόσταση μεταξύ των μαχαιριών του θαλάμου είναι ρυθμιζόμενη. Το δείγμα μπαίνει από μια χοάνη πάνω από το θάλαμο και καθώς περιστρέφεται ο άξονας, τα μαχαίρια το τεμαχίζουν. Στο κάτω μέρος του θαλάμου υπάρχει μια σήτα (κόσκινο) που υποχρεωτικά περνά το δείγμα και συλλέγεται σ' ένα δοχείο με απαραίτητη προϋπόθεση να περάσει όλη η ποσότητα του δείγματος μέσα από την σήτα για αποφυγή λάθους.



Εικόνα 51. Τύπος μύλου Willey Mill (Τσικαλάς, 1995).

Για να αλεσθεί ένα φυτικό δείγμα ομοιόμορφα, δηλαδή χωρίς να γίνεται διαχωρισμός του δείγματος σε μικρά ή μεγάλα τεμάχια ή του νεύρου με το έλασμα, πρέπει το μέσο άλεσης να λειτουργεί με στατικό ηλεκτρισμό.

Ο Fe είναι ένα κύριο στοιχείο που μολύνεται από τα μέσα άλεσης που αποτελούνται από μεταλλικά μέρη. Υπάρχουν 2 τρόποι για να διαπιστωθεί αν το δείγμα μολύνεται από αυτά τα μέσα άλεσης. Ο πρώτος τρόπος είναι να αλεθεί το δείγμα με διαφορετικό τρόπο που να εξασφαλίζει τη μη μόλυνση του δείγματος όπως είναι π.χ. το γουδί από αχάτη. Έτσι μπορεί να διαπιστωθεί αν έχει ή όχι μολυνθεί το φυτικό δείγμα. Ο δεύτερος τρόπος ελέγχου μόλυνσης είναι η άλεση και ανάλυση διαφόρων δειγμάτων ελέγχου (test samples) των οποίων η συγκέντρωση είναι γνωστή στο στοιχείο που εξετάζεται.

Μετά από τη διαδικασία της άλεσης του δείγματος, το αλεσμένο δείγμα τοποθετείται σε ειδικό δοχείο, συνήθως πλαστικό, που να κλείνει αεροστεγώς. Πριν κλειστεί το δοχείο με το δείγμα, τοποθετείται μέσα σε πυραντήριο σε θερμοκρασία 65°C για 24 ώρες και στη συνέχεια σκεπάζεται ενώ είναι ακόμα ζεστό. Ο λόγος που γίνεται αυτό είναι να φύγει ο αέρας από το δοχείο έτσι ώστε το δείγμα να διατηρηθεί περισσότερο χρόνο. Είναι απαραίτητο πάνω σε κάθε δοχείο να γράφεται ο αριθμός του δείγματος.

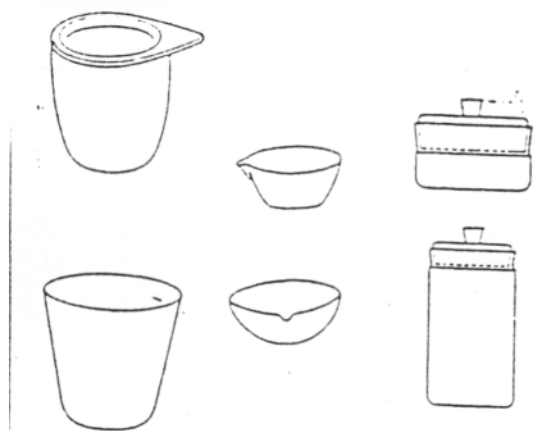
Με το κενό αέρος που δημιουργείται με τον παραπάνω τρόπο, το δείγμα μπορεί να διατηρηθεί για αρκετό χρόνο χωρίς να γίνονται αναλύσεις αμέσως, αν αυτό τοποθετηθεί σε ξηρό και σκοτεινό μέρος. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το δείγμα μπορεί να διατηρηθεί από δύο έως τρεις μήνες. Για να διατηρηθεί λίγο περισσότερο το δείγμα - από τρεις έως τέσσερις μήνες - πρέπει αυτό να τοποθετηθεί στην κατάψυξη.

3.12.1.4. Προσδιορισμός υγρασίας

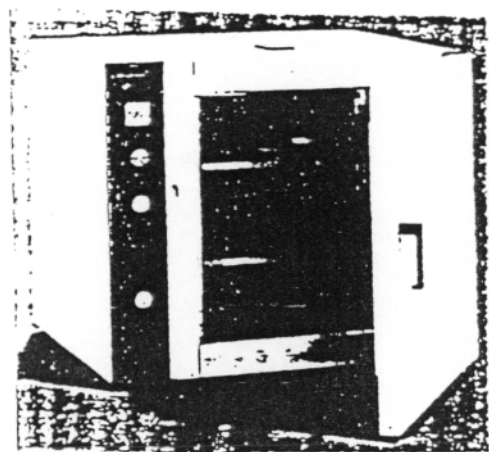
Για να γίνουν οι διάφορες αναλύσεις ενός δείγματος, θα πρέπει να είναι γνωστό ακριβώς το βάρος του φυτικού δείγματος. Θα πρέπει δηλαδή να γίνει ο προσδιορισμός της υγρασίας του για να δείξει πόσο

υδαρές είναι το δείγμα. Μόνο έτσι μπορεί η Φυλλοδιαγνωστική να αναλύσει, να εκφράσει αποτελέσματα και συμπεράσματα. Τα διάφορα υλικά και όργανα που χρησιμοποιεί το εργαστήριο για τον προσδιορισμό της υγρασίας, είναι:

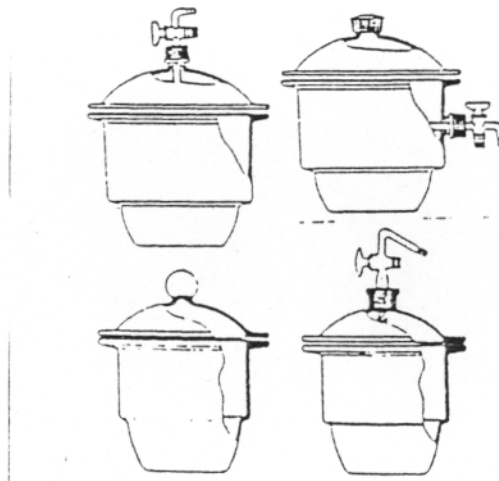
- α. Αναλυτικός ζυγός (περιγραφή στο υποκεφάλαιο 3.12.1.4.1)
- β. Χωνευτήρια πορσελάνης ή κάψες ή ειδικά δοχεία με εσμήρισμα (Εικ. 52).
- γ. Σπάτουλα απλή ή Vibro spatula (σπάτουλα που λειτουργεί με δονήσεις).
- δ. Πυραντήριο ακριβείας (Εικ. 53).
- ε. Ξηραντήρας (Εικ. 54).
- στ. Διάφορα άλλα υλικά και σκεύη εργαστηρίου.



Εικ. 52. Χωνευτήρια - κάψες - ειδικά δοχεία (Τσικαλάς, 1992).



Εικ. 53. Πυραντήριο (Τσικαλάς, 1992).



Εικ. 54. Ξηραντήρας (Τσικαλάς, 1992).

Ο τρόπος εργασίας είναι: Για να προσδιοριστεί η υγρασία του φυτικού δείγματος, παίρνεται μια ποσότητα από αυτό - πάντα αλεσμένο - περίπου 1-2 g και τοποθετείται μέσα σε χωνευτήριο ή κάψα πορσελάνης. Αυτό γίνεται αφού έχει ζυγιστεί το βάρος του χωνευτηρίου ή της κάψας που σημειώνεται σαν (BX = Βάρος χωνευτηρίου) προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων. Μετά ζυγίζεται το χωνευτήριο που περιέχει την ποσότητα του δείγματος και το βάρος αυτό το σημειώνουμε σαν (BM = Βάρος μικτό). Αφού τελειώσει η διαδικασία αυτή του ζυγίσματος, το χωνευτήριο μαζί με το δείγμα τοποθετείται σε πυραντήριο στους 104°C για 24 ή 28 ώρες ή "μέχρι σταθερού βάρους". "Μέχρι σταθερού βάρους" σημαίνει ότι το βάρος που δείχνουν δύο διαδοχικές ζυγίσεις του δείγματος, σε διάστημα τουλάχιστον 24 ωρών, δείχνουν το ίδιο αποτέλεσμα. Μετά από το πυραντήριο το χωνευτήριο τοποθετείται σε ξηραντήρα για να κρυώσει χωρίς να πάρει υγρασία από το περιβάλλον. Ύστερα ζυγίζεται για τρίτη φορά το χωνευτήριο και το βάρος αυτό σημειώνεται σαν (BMΞ = Βάρος μικτό ξηρό). Έτσι με βάση τις πιο πάνω μετρήσεις γίνεται ο προσδιορισμός % της υγρασίας.

Υπολογισμός επί τοις % υγρασίας: Από τις πιο πάνω ζυγίσεις και μετρήσεις έχουμε:

- $BM - BX =$ Βάρος φυτικών ιστών που περιέχουν υγρασία.
- $BM - BMΞ =$ Υγρασία που είχε το δείγμα (απόλυτη).
- Τα $(BM - BX)$ g του φυτικού δείγματος είχαν $(BM - BMΞ)$ g υγρασία.

Τα 100 g του φυτικού δείγματος είχαν X; υγρασία

$$\text{Υγρασία \%} = (BM - BM\Phi\Xi) \times 100 / (BM - BX)$$

Υπάρχουν όμως περιπτώσεις που γίνεται η ανάλυση ενός φυτικού δείγματος χωρίς να έχει τοποθετηθεί πριν σε ξηραντήρα. Μια περίπτωση που μπορεί να γίνει αυτό, είναι να επείγει να προχωρήσει η ανάλυση και που η διαδικασία της ξήρανσης θα την καθυστερούσε τουλάχιστον για 24 ώρες ή και περισσότερο. Μια άλλη περίπτωση είναι να μην επιτρέπεται να γίνει ξήρανση ενός δείγματος γιατί λαμβάνουν χώρα διάφορες βιολογικές διεργασίες που μεταβάλλουν την ποσότητα της ουσίας στη μορφή που θέλουμε να την προσδιορίσουμε.

Έτσι λοιπόν το τελικό αποτέλεσμα που προκύπτει μετά από ανάλυση θα εξαρτάται πλήρως από την περιεκτικότητα σε υγρασία. Πρέπει λοιπόν να προσδιοριστεί το πραγματικό ξηρό βάρος του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση. Για να προσδιοριστεί αυτό πρέπει:

Παίρνεται ένα μέρος του δείγματος και προσδιορίζεται η % υγρασία. Την ίδια στιγμή παίρνεται και η κανονική ποσότητα του δείγματος στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η ανάλυση. Για το δείγμα αυτό έχουμε υπολογίσει το (BX) και (BM). Από τη διαφορά BM-BX υπολογίζεται το βάρος του φυτικού δείγματος που έχει παρθεί για ανάλυση που όμως το βάρος αυτό περιέχει υγρασία. Για να υπολογιστεί το πραγματικό βάρος γίνεται η παρακάτω διαδικασία:

Έστω ότι έχουμε τα παρακάτω δεδομένα:

- Υγρασία που προσδιορίστηκε = 12,3245%
- Βάρος Χωνευτηρίου BX = 21,3456 g
- Βάρος μικτό BM = 22, 4568 g
- Ζητείται το πραγματικό βάρος.

Έχουμε λοιπόν: $BM - BX =$ Βάρος φυτικού δείγματος με υγρασία

$$22,4568 - 21,3456 = 1,1112 \text{ g}$$

Τα 100 g περιέχουν 12,3245 g υγρασία

Τα 1,1112 g X; υγρασία περιέχουν;

$X = 1,1112 \times 12,3245:100 = 0,1369$ g υγρασία.

Αφαιρώντας την υγρασία αυτή, από το βάρος που την περιέχει, προκύπτει το πραγματικό βάρος:

$1,1112 - 0,1369 = 0,9743$ g πραγματικό βάρος.

3.12.1.4.1. Αναλυτικός ζυγός

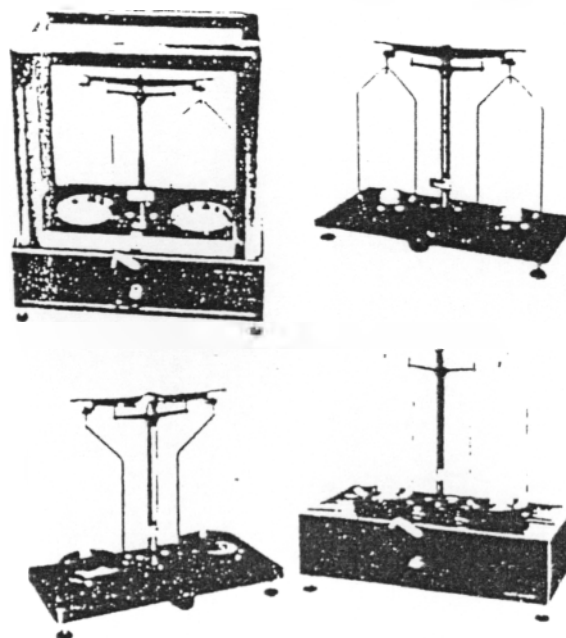
Ο αναλυτικός ζυγός είναι το όργανο εκείνο που είναι απαραίτητο τόσο για τη ζύγιση αντιδραστηρίων όσο και για τη ζύγιση δειγμάτων που χρειάζεται μεγάλη ακρίβεια όπως στην περίπτωση των αναλύσεων.

Υπάρχουν δύο κυρίως τύποι αναλυτικών ζυγών:

- α. ο ηλεκτροοπτικός αναλυτικός ζυγός και
- β. ο ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός.

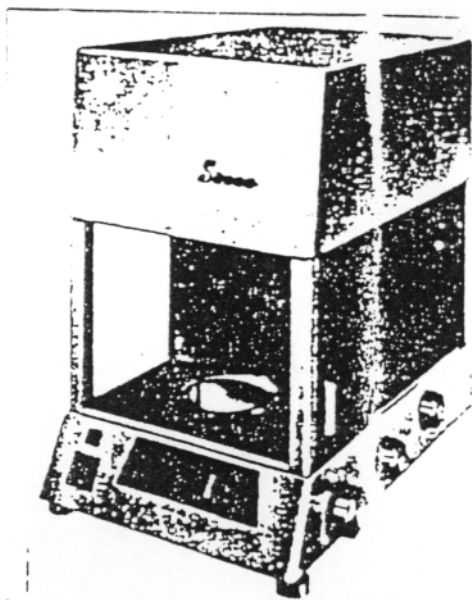
Υπάρχουν βέβαια και οι γνωστοί ζυγοί φαρμακείου (Εικ. 55) που είναι όμως αρκετά δύσχρηστοι για αναλύσεις ρουτίνας.

Εικ. 55. Ζυγοί Φαρμακείου
(Τσικαλάς, 1992).



α) Ηλεκτροοπτικός αναλυτικός ζυγός

Ηλεκτροοπτικός ζυγός είναι εκείνος που λειτουργεί με φάλαγγα αλλά η παρουσίαση των αποτελεσμάτων γίνεται με την προβολή πάνω σ' ένα τζάμι φωτεινών ενδείξεων των αριθμών που παριστάνουν το βάρος ενός αντικειμένου (Εικ. 56).



Εικ. 56. Ηλεκτροοπτικός ζυγός
(Τσικαλάς, 1992)

Στην αγορά κυκλοφορούν διάφορα μοντέλα του ζυγού αυτού που κατασκευάζονται από οίκους του εξωτερικού. Πιο συνηθισμένοι οίκοι είναι ο SAUTER, ο SARTORIUS, ο METTLER κ.τ.λ.

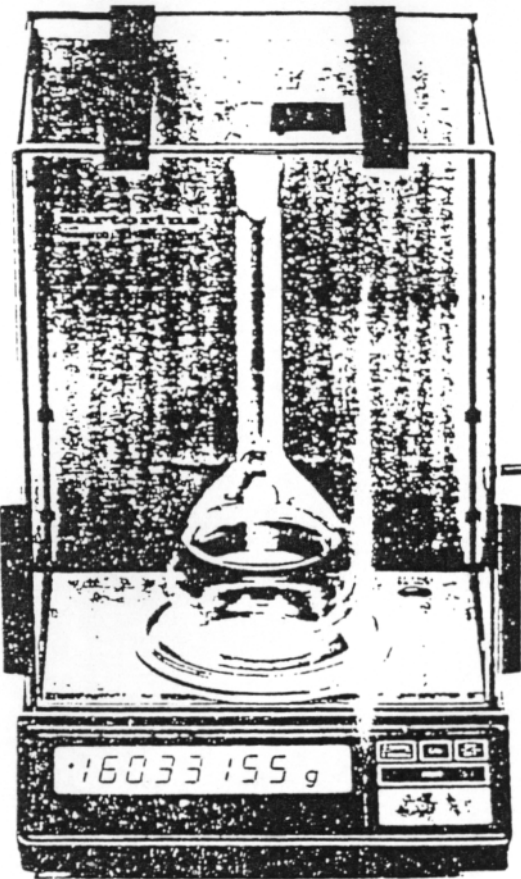
Ο ηλεκτροοπτικός ζυγός ζυγίζει μέχρι 0,0001 gr ή ακόμη και μέχρι 0,00001g. Τα νούμερα αυτά δείχνουν ότι είναι ένα όργανο

ευαίσθητο. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να παίρνονται διάφορα μέτρα προφύλαξης όπως η τοποθέτησή του σε μέρος που να μην έχει ρεύματα αέρα, πάνω σε σταθερή βάση κ.τ.λ.

Πριν από κάθε ζύγιση, ο ζυγός πρέπει να είναι οριζοντιωμένος και μηδενισμένος. Η οριζοντίωση γίνεται με τη βοήθεια των τριών ποδιών του ζυγού που είναι βιδωτά καθώς και με μια αεροστάθμη (αλφάδι) που είναι ενσωματωμένη στη βάση του ζυγού. Για τον μηδενισμό ο ζυγός διαθέτει διάφορους μοχλούς που ελέγχουν σχετικά ψηφία του βάρους. Για να πραγματοποιηθεί μια ζύγιση ανοίγεται η πλευρική πόρτα του ζυγού, τοποθετείται η ποσότητα του δείγματος πάνω στη φάλαγγα, κλείνεται η πόρτα και με διάφορες μετατροπές των μοχλών βρίσκεται το ακριβές βάρος του δείγματος.

β) Ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός

Ο ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός είναι εκείνος που λειτουργεί με βάση τα πιεζοηλεκτρικά φαινόμενα (Εικ. 57).



Εικ. 57. Ηλεκτρονικός ζυγός
(Τσικαλάς, 1992)

Ο ζυγός αυτός αποτελείται από τη βάση, που είναι το κυρίως σώμα, και από το θάλαμο. Η βάση στηρίζεται σε τρία ρυθμιζόμενα πόδια που μαζί με τη βοήθεια της αεροστάθμης, μπορεί εύκολα ο ζυγός να οριζοντιωθεί. Στο επάνω μέρος της βάσης και μέσα στο θάλαμο υπάρχει ο δίσκος υποδοχής του βάρους. Ο θάλαμος του ζυγού είναι συνήθως γυάλινος και έχει δύο πλευρικές γυάλινες πόρτες. Ο μηδενισμός του ζυγού γίνεται αυτόματα με το πάτημα ενός πλήκτρου. Για τη ζύγιση ανοίγεται η μια πλευρική πόρτα, τοποθετείται το δείγμα στο δίσκο υποδοχής και στη συνέχεια κλείνεται η πόρτα. Το

βάρος του δείγματος παρουσιάζεται αυτόματα στην οθόνη του ζυγού.

Έτσι, βλέπει κανείς ότι οι διαφορές μεταξύ των δύο τύπων ζυγών είναι αρκετές. Μερικές από αυτές είναι ότι οι ενδείξεις του ηλεκτρονικού ζυγού παρουσιάζονται πάνω σε μικρή οθόνη με φωτεινούς αριθμούς ή σε οθόνη υγρού κρυστάλλου, η λειτουργία του ζυγού αυτού στηρίζεται σε πιεζοηλεκτρικά φαινόμενα που του δίνεται η δυνατότητα σύνδεσης με Printer ή Computer για αυτόματη καταγραφή των ζυγίσεων, και όχι σε

μοχλούς και ακόμη ο μηδενισμός γίνεται αυτόματα στο ηλεκτρονικό ζυγό. Όμως και οι ζυγοί αυτοί, όπως και οι ηλεκτροοπτικοί έχουν τη δυνατότητα να ζυγίσουν μέχρι 0,00001 και μέχρι 0,000001 g.

Επίσης ο ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός είναι φθηνότερος σε σύγκριση με τον ηλεκτροοπτικό ζυγό, απλούστερος, ταχύτερος και πιο εύκολος κατά την προεργασία της ζύγισης. Γι' αυτούς ακριβώς τους λόγους χρησιμοποιείται σήμερα ευρύτατα και τείνει να αντικαταστήσει τον ηλεκτροοπτικό αναλυτικό ζυγό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

4. ΠΕΙΡΑΜΑ

4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε στην καλλιέργεια αγγουριάς, πεπονιάς και καρπουζιάς όπου αναπτύσσονταν στο γυάλινο θερμοκήπιο, έκτασης 486 τ.μ. του Τ.Ε.Ι. ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ, ύστερα από δειγματοληψία φύλλων.

Στόχος του πειράματος ήταν η ανάλυση των θρεπτικών στοιχείων στην καρπουζιά, πεπονιά και αγγουριά με τη μέθοδο της φυλλοδιαγνωστικής.

4.2. ΑΓΓΟΥΡΙ

Το φυτικό τμήμα που επιλέξαμε για τη δειγματοληψία, στην καλλιέργεια αγγουριού, ήταν το φύλλο. Από 30 φυτά συλλέξαμε 10 φύλλα. Συγκεκριμένα λαμβάναμε το 5^ο ή 6^ο φύλλο από το στέλεχος των φυτών. Τα φυτά βρισκόντουσαν στο αρχικό στάδιο ανάπτυξης πριν από κάθε καρπόδεση. Τα δείγματα λήφθηκαν εφαρμόζοντας την τυχαιοποίηση, μιας και το έδαφος στο θερμοκήπιο είναι ομοιόμορφο. Η δειγματοληψία των φύλλων, πραγματοποιήθηκε την άνοιξη (15-5-'96), τις πρωινές ώρες πριν από κάθε άρδευση και λίπανση.

Η λίπανση της καλλιέργειας γινόταν με παρασκευή θρεπτικού διαλύματος που εφοδίαζε τα φυτά με θρεπτικά στοιχεία μέσω της άρδευσης. Στη βασική λίπανση χρησιμοποιήθηκε φωσφορικό λίπασμα 0-20-0 σε ποσότητα 5,75 Kg/στ. Στην επιφανειακή λίπανση, στο στάδιο όπου βρισκόντουσαν τα φυτά, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα που περιείχε

νιτρική αμμωνία 42,83 g/L, νιτρικό κάλι 43,48 g/L, θειϊκό μαγνήσιο 35,03 g/L, θειϊκό κάλι 40,30 g/L και χηλικό σίδηρο 39,14 g/L. Συγκεκριμένα, πρώτα έγινε η λίπανση με τα νιτρικά λιπάσματα και το χηλικό σίδηρο και ύστερα με θειϊκό μαγνήσιο, γιατί αυτές οι δύο κατηγορίες δεν συνδυάζονται μεταξύ τους, λόγω του ότι αν τα χρησιμοποιούσαμε μαζί θα είχε σαν συνέπεια την κατακρήμνηση $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ και CaSO_4 , λόγω της χαμηλής διαλυτότητας που έχουν αυτά τα δύο άλατα.

Όταν τελείωσε η δειγματοληψία, μεταφέραμε τα φύλλα στο εργαστήριο, αφού τα είχαμε βάλει σε χαρτοσακκούλες. Το πλύσιμο των φύλλων έγινε ακολουθώντας τη διαδικασία της παρ. 3.12.11. Ύστερα τοποθετήσαμε τα φύλλα πάνω σε απορροφητικό χαρτί και όταν στέγνωσαν τελείως, αφαιρέσαμε τους μίσχους τους και τα κόψαμε στα 4 (επειδή ήταν μεγάλα). Ζυγίσαμε τα φύλλα και σημειώσαμε το βάρος τους, συμπεριλαμβάνοντας και την υγρασία που περιείχαν (110,1 g). Έπειτα βάλαμε τα φύλλα σε ειδικό φούρνο με μηχανικό αερισμό στους 120°C για 24 ώρες ώστε να γίνει η ξήρανση. Κατόπιν βγάλαμε τα ξερά πλέον φύλλα από το φούρνο και τα ζυγίσαμε ώστε να βρούμε το πραγματικό βάρος το οποίο ήταν 15,1 g. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ενός γουδιού, αλέσαμε τα φύλλα, τοποθετήσαμε το αλεσμένο δείγμα σε τρία χωνευτήρια και ακολουθήσαμε τη διαδικασία της ξηρής καύσης όπως ακριβώς περιγράφεται στην παρ. 2.1.1. και παρασκευάσαμε ένα stock διάλυμα. Για τον προσδιορισμό των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων, χρησιμοποιήσαμε την ατομική απορρόφηση. Το Ca και το Mg τα προσδιορίσαμε και με EDTA αλλά βρήκαμε μια απόκλιση λίγων ppm λόγω του ότι στο stock διάλυμα περιέχονταν και τα υπόλοιπα ιόντα τα οποία μειώνουν την ακρίβεια της μεθόδου αυτής.

Στην καλλιέργεια αγγουριού, τα όρια συγκεντρώσεων των μακροστοιχείων και των ιχνοστοιχείων είναι:

Θρεπτικά στοιχεία	Όρια συγκέντρωσης
1. Φώσφορο (P)	0.30 - 1.0 %
2. Κάλιο (K)	3.10 - 5.5 % (3)
3. Ασβέστιο (Ca)	2.50 - 4.0 %
4. Μαγνήσιο (Mg)	0.35 - 1.0 %
5. Βόριο (B)	30 - 100 ppm (4)
6. Σίδηρος (Fe)	50 - 300 ppm
7. Μαγγάνιο (Mn)	50 - 300 ppm
8. Ψευδάργυρος (Zn)	25 - 200 ppm

(3) Επί τοις εκατό (%) εις της ξηράς ουσίας

(4) Μέρη εις το εκατομμύριον (ppm) εις της ξηράς ουσίας.

Στην πειραματική μας μελέτη βρέθηκαν:

Θρεπτικά στοιχεία	Αποτελέσματα
1. Φώσφορος (P)	0.51 %
2. Κάλιο (K)	5.10 %
3. Ασβέστιο (Ca)	2.70 %
4. Μαγνήσιο (Mg)	0.40 %
5. Βόριο (B)	42.57 ppm
6. Σίδηρος (Fe)	104.17 ppm
7. Μαγγάνιο (Mn)	211.43 ppm
8. Ψευδάργυρος (Zn)	93.31 ppm

4.3. Πεπόνι

Η δειγματοληψία φύλλων της καλλιέργειας πεπονιού άρχισε από τις 12-6-'96 και τελείωσε στις 11-7-'96. Το δείγμα μας περιείχε 39 φύλλα που τα συλλέγαμε σταδιακά από 235 φυτά που βρισκόντουσαν στο στάδιο καρποφορίας. Λαμβάναμε το 6^ο φύλλο από κάθε φυτό, προσέχοντας τα φύλλα να μην είναι προσβεβλημένα από ασθένειες, να μην είναι τραυματισμένα ή ξερά. Η λήψη του δείγματος έγινε με τη μέθοδο της τυχαιοποίησης καθώς και πριν από άρδευση και λίπανση.

Κατά τη λίπανση της καλλιέργειας, χρησιμοποιήθηκε ισορροπημένο λίπασμα 20-20-20, παίρνοντας το κάθε φυτό 2 g καθώς και νιτρική αμμωνία με φωσφορική σε αναλογία 1,5:1, σε κάθε 2^η άρδευση. Όταν τα φυτά απόκτησαν πλούσια βλάστηση, γινόταν λίπανση κάθε τρίτο πότισμα χρησιμοποιώντας λίπασμα 12-48-8, παίρνοντας το φυτό 2-3g. Ύστερα για τη γρήγορη μεγέθυνση του καρπού, αυξήθηκε η αναλογία του ισορροπημένου λιπάσματος 20-20-20 σε 2:1:1.

Αφού συλλέξαμε τα φύλλα, τα βάλουμε σε χαρτοσακκούλες, τα μεταφέραμε στο εργαστήριο όπου τα πλύνουμε, τα αφήσαμε να στεγνώσουν πάνω σε απορροφητικό χαρτί και μετά κόψαμε τους μίσχους τους. Μετά τα ζυγίσαμε και βρήκαμε το νωπό βάρος τους που ήταν 199.69g. Στη συνέχεια τα βάλουμε λίγα-λίγα στον ειδικό φούρνο, για να γίνει η ξήρανση, για 24 ώρες στους 120°C. Αφού τελείωσε η ξήρανση, ζυγίσαμε τα φύλλα και βρήκαμε το πραγματικό τους βάρος που ήταν 38,79 g. Μετά αλέσαμε τα ξερά φύλλα μ' ένα γουδί. τοποθετήσαμε το αλεσμένο δείγμα σε 10 χωνευτήρια και κάναμε την ξηρή καύση απ' όπου παρασκευάσαμε 1 stock διάλυμα. Προσδιορίσαμε στη συνέχεια τα ανόργανα θρεπτικά στοιχεία με την ατομική απορρόφηση. Και εδώ προσδιορίσαμε τα Ca και Mg και με EDTA αλλά πάλι βρήκαμε μια μικρή απόκλιση λίγων ppm για τον ίδιο λόγο που αναφέραμε και στην παρ. 4.2.

Τα όρια συγκέντρωσης μακροστοιχείων και ιχνοστοιχείων στην καλλιέργεια πεπονιού, είναι:

Θρεπτικά στοιχεία	Όρια συγκέντρωσης
1. Φώσφορο (P)	0.30 - 0.8 %
2. Κάλιο (K)	4.00 - 5.0 %
3. Ασβέστιο (Ca)	2.30 - 3.0 %
4. Μαγνήσιο (Mg)	0.35 - 0.8 %
5. Βόριο (B)	25 - 60 ppm
6. Σίδηρος (Fe)	50 - 300 ppm
7. Μαγγάνιο (Mn)	50 - 250 ppm
8. Ψευδάργυρος (Zn)	20 - 200 ppm

Στην πειραματική μας μελέτη βρέθηκαν:

Θρεπτικά στοιχεία	Αποτελέσματα
1. Φώσφορος (P)	0.35 %
2. Κάλιο (K)	3.59 %
3. Ασβέστιο (Ca)	2.50 %
4. Μαγνήσιο (Mg)	0.45 %
5. Βόριο (B)	45.15 ppm
6. Σίδηρος (Fe)	106.13 ppm
7. Μαγγάνιο (Mn)	52.12 ppm
8. Ψευδάργυρος (Zn)	96.17 ppm

Από την ανάλυση προκύπτει ότι:

Το Κάλιο αγγίζει το όριο συγκέντρωσης ενώ τα υπόλοιπα θρεπτικά στοιχεία βρίσκονται σε ικανοποιητικά επίπεδα.

4.4. Καρπούζι

Η δειγματοληψία φύλλων της καλλιέργειας καρπουζιού, πραγματοποιήθηκε την άνοιξη (23-5-'96). Από 45 φυτά, συλλέξαμε 15 φύλλα. Τα φυτά βρισκόντουσαν στο στάδιο καρποφορίας ενώ το δείγμα λήφθηκε εφαρμόζοντας την τυχαιοποίηση. Η λήψη των φύλλων γίνονταν πρωινές ώρες πριν από την άρδευση και τη λίπανση.

Η λίπανση της καλλιέργειας είναι σχεδόν η ίδια με αυτήν του πεπονιού. Σε δοχείο 100 κιλών διαλυόταν ποσότητα λιπάσματος 20-20-20 ίση με 90 g που αντιστοιχούσε σε 2 g λιπάσματος/φυτό. Επίσης γινόταν λίπανση σε κάθε 2^η άρδευση με νιτρική αμμωνία, φωσφορική αμμωνία και νιτρικό κάλιο μαγνήσιο σε αναλογία 1,5:1:1. Στην περίοδο "δεσίματος" των φυτών χρησιμοποιήθηκε λίπασμα 12-48-8 σε κάθε 3^η άρδευση

παίρνοντας το φυτό 2 g λίπασμα. Ύστερα ημερησίως γινόταν άρδευση μαζί με ισορροπημένη λίπανση (20-20-20). Αργότερα για τη γρήγορη μεγέθυνση του καρπού, αυξήθηκε το άζωτο προς 2 μονάδες.

Αφού συλλέξαμε τα φύλλα, τα βάλουμε σε χαρτοσακκούλες και τα μεταφέραμε στο εργαστήριο όπου τα πλύνουμε, τα αφήσαμε να στεγνώσουν, μετά κόψαμε τους μίσχους τους και τα ζυγίσαμε ώστε να βρούμε το νωπό βάρος τους που ήταν 70,1 g. Έπειτα τα βάλουμε στο φούρνο για να γίνει η ξήρανση, στους 120°C για 24 ώρες. Μετά τα ζυγίσαμε και βρήκαμε το πραγματικό βάρος που ήταν 8,4 g. Κατόπιν τα αλέσαμε με ένα γουδί. βάλουμε το δείγμα σε 3 χωνευτήρια και συνεχίσαμε με τη μέθοδο της ξηρής καύσης απ' όπου παρασκευάσαμε 1 stock διάλυμα. Τέλος, προσδιορίσαμε τα ανόργανα θρεπτικά στοιχεία με την ατομική απορρόφηση ενώ τα Ca και Mg και με EDTA όπου είχαμε το ίδιο πρόβλημα όπως και στις προηγούμενες μετρήσεις του αγγουριού και του πεπονιού.

Τα όρια συγκέντρωσης των μακροστοιχείων και ιχνοστοιχείων στην καλλιέργεια καρπουζιού, είναι τα εξής:

Θρεπτικά στοιχεία	Όρια συγκέντρωσης
1. Φώσφορο (P)	0.3 - 0.8 %
2. Κάλιο (K)	4.0 - 5.0 %
3. Ασβέστιο (Ca)	1.7 - 3.0 %
4. Μαγνήσιο (Mg)	0.5 - 0.8 %
5. Βόριο (B)	25 - 60 ppm
6. Σίδηρος (Fe)	50 - 300 ppm
7. Μαγγάνιο (Mn)	50 - 250 ppm
8. Ψευδάργυρος (Zn)	20 - 50 ppm

Τα αποτελέσματα της πειραματικής μας μελέτης είναι:

Θρεπτικά στοιχεία	Αποτελέσματα
1. Φώσφορος (P)	0.34 %
2. Κάλιο (K)	4.05 %
3. Ασβέστιο (Ca)	2.85 %
4. Μαγνήσιο (Mg)	0.6 %
5. Βόριο (B)	50 ppm
6. Σίδηρος (Fe)	105.12 ppm
7. Μαγγάνιο (Mn)	53.18 ppm
8. Ψευδάργυρος (Zn)	33.05 ppm

Από την ανάλυση προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών στοιχείων βρίσκονται σε φυσιολογικά επίπεδα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αγαθός Νικόλ. (1976). Σύγχρονη πρακτική λιπασματολογία, σελ. 30-38.
- Γαβαλάς Α. Νικόλαος (1971). Η ανόργανη θρέψη των εσπεριδοειδών.
- Gething, P.A. (1994). Η αλήθεια για το κάλιο, σελ. 6-21.
- Καλτσίκης Π., Τσιτσίας Κ., Χολέβας Κ., Χουλιάρης Ν. (1985). Εδαφολογία και θρέψη φυτών σελ. 131-154, 172-184, 209-215.
- Νιάβης Κωνστ. (1981). Μαθήματα φυσιολογίας φυτών, Μέρος ΙΙΙ. σελ. 1-120.
- Παναγιωτόπουλος Λεωνίδας. Πεπόνι - Καρπούζι με χαμηλή κάλυψη - ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ - Α.Φ. ΛΙΠΑΝΣΗ - ΘΡΕΨΗ '95, σελ. 96, 102-104.
- PECSOK/SHIELDS/CAIRNS/McWILLIAM (1980). Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση, σελ. 135-141, 171-187, 274-289.
- Τσαπικούνης Α. Φάνης (1995). Θρέψη-Λίπανση των φυτών, Μέρος Α': Έδαφος - Νερό, σελ. 12, 17, 27, 49-84.
- Τσικαλός Πλούταρχος (1992). Σημειώσεις Εργαστηρίων Φυλλοδιαγνωστικής.
- Τσικαλός Πλούταρχος (1995). Ανάλυση φυτικών ιστών, σελ. 12-122.
- Τσιτσίας Κυριάκος (1991). Φυλλοδιαγνωστική.
- Υφούλης Αγαθοκλής (1988). Φυτική παραγωγή, σελ. 164-166, 256-258.
- Έχουν ληφθεί και σημειώσεις από το Υπουργείο Γεωργίας.