

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΑΦΟΜΟΙΩΣΙΜΟ ΑΖΩΤΟ

11.1 Εισαγωγή

Το άζωτο απαντάται στο έδαφος υπό μορφή οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Το άζωτο των οργανικών ενώσεων αντιπροσωπεύει το 98% περίπου του ολικού και το υπόλοιπο 2% το άζωτο των ανόργανων ενώσεων. Η ποσότητα του ολικού αζώτου ποικίλλει από έδαφος σε έδαφος, αλλά και στο ίδιο έδαφος, ανάλογα με το βάθος. Οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την ποσότητα του ολικού αζώτου σε ένα συγκεκριμένο έδαφος είναι το κλίμα, η βλάστηση, η κοκκομετρική σύσταση του εδάφους και το σύστημα καλλιέργειας. Οι οργανικές αζωτούχες ενώσεις είναι συστατικά της οργανικής ουσίας του εδάφους, από τις οποίες ελευθερώνεται άζωτο με τη μορφή αμμωνίας με βιοχημικές διεργασίες και με ρυθμό που εξαρτάται από τις εδαφοκλιματικές συνθήκες. Συνήθως 2-3% του αζώτου των οργανικών ενώσεων ελευθερώνεται με τη βοήθεια μικροοργανισμών σε νιτρώδη κατ' αρχή και τελικά σε νιτρικά ιόντα.

Οι ανόργανες μορφές του αζώτου είναι τα ιόντα NH_4^+ , NO_3^- και NO_2^- (το τελευταίο σε αμελητέα ποσά) που προέρχονται κυρίως είτε από την αποικοδόμηση των οργανικών υλικών, είτε από τα χημικά λιπάσματα, που προστίθενται στο έδαφος. Οι μορφές αυτές του αζώτου είναι αφομοιώσιμες από τα φυτά, σε αντίθεση με τις οργανικές ενώσεις του αζώτου. Το $\text{NH}_4^+\text{-N}$ κατά ένα μεγάλο ποσοστό απαντάται προσροφημένο στη στερεή φάση του εδάφους ως ανταλλάξιμο και σε ισορροπία με μικρότερες ποσότητες στο εδαφικό διάλυμα. Ένα μικρό ποσοστό του $\text{NH}_4^+\text{-N}$ είναι δεσμευμένο στους διαστοιβαδικούς χώρους των ορυκτών της αργίλου με τύπο κρυσταλλικού πλέγματος 2:1, όπως ο βερμικουλίτης και ο ιλλίτης. Το άζωτο αυτό δεν είναι άμεσα προσιτό στα φυτά και το ποσοστό του αυξάνει σημαντικά σε σχέση με το βάθος του εδάφους.

Οι άλλες μορφές ανόργανου αζώτου, κυρίως το $\text{NO}_3^- \text{- N}$, δεν συγκρατούνται από τη στερεή φάση και κατά κύριο λόγο βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα, μέσω του οποίου κυρίως συντελούνται και οι μεγαλύτερες απώλειες αζώτου.

11.2 Μέθοδοι

Οι διάφοροι μέθοδοι που έχουν προταθεί μέχρι σήμερα διαφέρουν μεταξύ τους κυρίως ανάλογα με το ποιά από τις μορφές του αζώτου επιδιώκεται να προσδιοριστεί. Έτσι, έχουν προταθεί μέθοδοι για τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου, του οργανικού αζώτου, του ανόργανου αζώτου και τέλος του διαθέσιμου αζώτου. Από όλες αυτές τις μορφές του αζώτου, ενδιαφέρουν άμεσα εκείνες που είναι αφομοιώσιμες για τα φυτά, δηλαδή του ανταλλάξιμου και υδατοδιαλυτού NH_4^+ και των NO_3^- , NO_2^- ιόντων.

Οι μορφές αυτές του αζώτου είναι πολύ ασταθείς και η ποσότητά τους μεταβάλλεται μέσα σε μικρά χρονικά διαστήματα, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο αξιόπιστος συσχετισμός τους με τις αποδόσεις των φυτών ή την πρόσληψη αζώτου από αυτά ή ο καθορισμός της λιπαντικής τακτικής σε σχέση με το N. Ως εκ τούτου το αποτέλεσμα που προκύπτει από μια τέτοια ανάλυση θα πρέπει να έχει προσανατολιστικό χαρακτήρα. Αν είναι απαραίτητο να αποκτηθεί μια πιο αντικειμενική εικόνα για τη λιπαντική τακτική όσο αφορά το άζωτο, ιδιαίτερα των δένδρων καλλιέργειών, η λύση θα πρέπει να αναζητηθεί στη Φυλλοδιαγνωστική. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι τα αποτελέσματα της Φυλλοδιαγνωστικής αποκτούν αντικειμενική αξία για την επόμενη καλλιεργητική περίοδο, ιδίως για τα μακροθρεπτικά (N, P, K).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εδαφολογική ανάλυση για τις διαθέσιμες μορφές αζώτου ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ και NO_3^-) αποκτά σημασία όταν γίνει 7 – 15 μέρες προ της εφαρμογής της βασικής ή της επιφανειακής λίπανσης, ιδίως για τις ανοιξιάτικες καλλιέργειες. Σε κάθε περίπτωση, τα ποσά του νιτρικού και αμμωνιακού αζώτου, είναι λογικό να αφαιρούνται από τα ποσά που συνιστώνται να εφαρμοστούν (βλέπε ερμηνεία των αποτελεσμάτων). Σημειώνεται επίσης ότι τα νιτρώδη ιόντα, υπάρχουν σε πολύ μικρά ποσά στα συνήθη εδάφη, εκτός της περίπτωσης αλκαλικών εδαφών των θερμοκηπίων, που δέχονται μεγάλες ποσότητες αμμωνιακών λιπασμάτων. Ο προσδιορισμός του ολικού αζώτου (συνήθως με τη μέθοδο Kjeldahl) γίνεται όταν είναι επιθυμητό να αποκτηθούν πληροφορίες για τα αποθέματα αζώτου στο έδαφος. Στη συνέχεια αναπτύσσεται η μέθοδος εκχύλισης και παραλαβής των διάφορων μορφών αζώτου και οι διάφορες αναλυτικές τεχνικές προσδιορισμού των.

11.2.1 Εισαγωγή

Όπως τονίστηκε από τον Bremmer (1965) οι μέθοδοι εκχύλισης των NH_4^+ , NO_3^- και NO_2^- ιόντων από τα εδάφη, πρέπει να πληρούν τις εξής προϋποθέσεις.

1. Η εκχύλισή τους πρέπει να είναι πραγματικά ποσοτική
2. Να μην προκαλούνται αλλαγές στην ποσότητα των μορφών αζώτου ως αποτέλεσμα βιολογικών επιδράσεων
3. Το εκχύλισμα να είναι συμβατό με την αναλυτική τεχνική προσδιορισμού των ανόργανων μορφών αζώτου
4. Το εκχύλισμα να είναι σταθερό και να μπορεί να αποθηκευτεί ώστε να αναλυθεί αργότερα
5. Σε αυτές προστέθηκε και η προϋπόθεση ότι η μέθοδος εκχύλισης και η αναλυτική τεχνική πρέπει να είναι απλή και ταχεία

Ο Bremmer (1965) πρότεινε ως εκχυλιστικό διάλυμα KCl, 2 M και μέτρηση των NH_4^+ , NO_3^- και NO_2^- ιόντων με απόσταξη κατά Kjeldahl. Αργότερα, προβλήθηκε το επιχείρημα ότι πολλά εργαστήρια δεν διαθέτουν συσκευή Kjeldahl και επιπλέον η διαδικασία δεν είναι αρκετά απλή, σε πολλές δε περιπτώσεις, τα εκχυλιζόμενα ποσά αζώτου δεν ποσοτικοποιούνται με ακρίβεια και πρότειναν ως εκχυλιστικό διάλυμα KCl 1 M και τον χρωματικό προσδιορισμό του NH_4^+ -N και NO_3^- -N (Norman et al, 1985). Το διάλυμα KCl 1 M εκχύλιζει τις ίδιες ποσότητες ανόργανων μορφών αζώτου, όπως και το διάλυμα KCl 2 M. (Mulvaney, 1996).

Στη συνέχεια, περιγράφεται ο τρόπος εκχύλισης με διάλυμα KCl 1 M και ο αναλυτικός προσδιορισμός των NH_4^+ , NO_3^- και NO_2^- , τόσο με απόσταξη κατά Kjeldahl όσο και χρωματομετρικά.

11.2.2 Εκχύλιση των αμμωνιακών, νιτρικών και νιτρωδών ιόντων

11.2.2.1 Υλικά και όργανα

- Φιάλες 250 mL με πλατύ στόμιο ή δοχεία των 250 mL
- Μηχανικός ανακινήτριας

11.2.2.2 Αντιδραστήρια

Διάλυμα KCl \approx 1 M. Παρασκευάζεται με διάλυση 75 g χημικώς καθαρού αντιδραστηρίου σε 800 mL απόσταγμένου νερού και αραιώση μέχρι 1 L.

11.2.2.3 Εκτέλεση της εκχύλισης

10 g εδάφους και 100 mL εκχυλιστικού KCl \approx 1M. τοποθετούνται σε δοχείο ή φιάλη ανακίνησης των 250 mL και στη συνέχεια σε παλινδρομικό ανακινήτρια όπου ανακινούνται επί μια ώρα, με ρυθμό 120 παλινδρομήσεων ανά λεπτό. Μετά την ανακίνηση το δοχείο αφήνεται σε ηρεμία για 10 λεπτά για να κατακαθίσουν τα στερεά και ακολουθεί διήθηση με τη βοήθεια ηθμού Whatman N° 42 με συλλογή του διηθήματος σε ποτήρια ή πλαστικά δοχεία των 100 mL. Το διήθημα πρέπει να είναι διαυγές, αλλιώς επαναδιηθείται και φυλάσσεται σε ψυγείο ως την εκτέλεση του αναλυτικού προσδιορισμού.

11.2.3 Ποσοτικός προσδιορισμός των NH_4^+ και NO_3^- , με απόσταξη με υδρατμούς (όπως περιγράφεται από τον Mulvaney, 1996)

11.2.3.1 Θεωρητικές αρχές

Η απόσταξη των ανόργανων μορφών του αζώτου στο διάλυμα, εκτελείται παρουσία μιας ασθενούς βάσης (MgO) για να μετατρέψει το NH_4^+ -N σε NH_3 και η ελευθερούμενη αμμωνία υγροποιείται και συλλέγεται σε διάλυμα βορικού οξέος με μικτό δείκτη. Το ποσό της συλλεχθείσας αμμωνίας προσδιορίζεται με ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα οξέος (H_2SO_4 ή HCl). Όταν και εάν προστεθεί μια αναγωγική ουσία (κράμα **Devarda**), το (NO_3^- και NO_2^-) - N μετατρέπεται σε NH_4^+ -N και ακολουθούνται οι παραπάνω διαδικασίες. Έχει βρεθεί ότι οι οργανικές ενώσεις του αζώτου δεν υφίστανται υδρόλυση όταν η απόσταξη γίνεται με υδρατμούς σε σύντομο χρόνο, παρουσία μικρής ποσότητας MgO. Η μέθοδος είναι ακριβής και επαναλήψιμη.

11.2.3.2 Υλικά και όργανα

Ειδική συσκευή απόσταξης με υδρατμούς κατά Kjeldahl όπως φαίνεται στο Σχήμα 11.1

11.2.3.3 Αντιδραστήρια

1. **Οξείδιο του μαγνησίου (MgO).**
Το αντιδραστήριο θερμαίνεται σε φούρνο στους 600 - 700° C επί 2 ώρες. Ψύχεται σε ξηραντήρα και φυλάσσεται σε αεροστεγώς κλεισμένο δοχείο.
2. **Διάλυμα βορικού οξέος – μικτού δείκτη.** 40 g βορικού οξέος (H_3BO_3) μεταφέρονται σε μεγάλο ποτήρι ζέσεως (με ένδειξη στα 2 L) με περίπου 900 mL νερού και διαλυτοποιούνται με ελαφρά θέρμανση και ανάδευση. Μετά από ψύξη, προστίθενται 40 mL διαλύματος μικτού δείκτη, το οποίο παρασκευάζεται με διάλυση 50 mg πρασίνου βρωμοκρεσόλης (bromocresol green) και 33 mg ερυθρού του μεθυλίου (methyl red) σε 50 mL αιθανόλης. Στο όλο διάλυμα του βορικού οξέος-μικτού δείκτη προστίθενται κατόπιν, προσεκτικά, σταγόνες διαλύματος 0,1 M καυστικού νατρίου (NaOH) μέχρις ότου το διάλυμα αποκτήσει ένα ερυθροιώδες χρώμα (pH περίπου 4,8 - 5,0) και συμπληρώνεται ο όγκος των 2 L με νερό. Ακολουθεί καλή μίξη.
3. **Κράμα Devarda (Devarda's alloy).** Το κράμα αυτό πρέπει να κονιοποιηθεί μέχρις ότου το 75% να περνά από κόσκινο 300 mesh. Στη συνέχεια αποθηκεύεται σε στεγανό φιαλίδιο.
4. **Πρότυπο διάλυμα θειϊκού οξέος 0,0025 M**
5. **Πρότυπο διάλυμα ($NH_4^+ + NO_3^-$)-N.** Παρασκευάζεται με διάλυση 0,2358 g (NH_4)₂SO₄ και 0,3609 g KNO₃ σε νερό και αραιώση μέχρι όγκο 1 L. Αν χρησιμοποιηθούν καθαρά και ξηρά αντιδραστήρια το διάλυμα αυτό περιέχει 50 μg NH_4^+ -N και 50 μg NO_3^- -N ανά 1 mL. Φυλάσσεται σε ψυγείο.

11.2.3.4 Προσδιορισμός NH_4^+ -N

Σε κωνική φιάλη των 50 mL η οποία είναι σημαδεμένη σε όγκο 35 mL, προστίθενται 5 mL διαλύματος βορικού οξέος-μικτού δείκτη. Η φιάλη τοποθετείται κάτω από το ψυκτήρα της συσκευής απόσταξης, έτσι ώστε, η απόληξή του να βρίσκεται 4 cm περίπου πάνω από την επιφάνεια του διαλύματος H_3BO_3 . Στη φιάλη απόσταξης φέρονται 10-30 mL από το εκχύλισμα και προστίθενται 0,2 g MgO με τη βοήθεια ενός στεγνού χωνιού με μακρύ στέλεχος. Αφού προσαρμοσθεί η φιάλη στη συσκευή απόσταξης, ακολουθεί η απόσταξη της αμμωνίας με τη διοχέτευση ατμού έως ότου το απόσταγμα που συλλέγεται στη φιάλη κάτω από τον ψυκτήρα, φθάσει μέχρι το σημείο που υποδηλώνει όγκο 35 mL στην κωνική φιάλη. Τέλος, αφού ξεπλυθεί το άκρο του ψυκτήρα προσδιορίζεται το NH_4^+ -N στο απόσταγμα, ογκομετρώντας το με πρότυπο διάλυμα H_2SO_4 0,0025 M με τη βοήθεια μικροπροχοϊδας (1 mL διαλύματος H_2SO_4 0,0025 M ισοδυναμεί με 70 μg NH_4^+ -N ή NO_3^- -N). Το τέλος της ογκομέτρησης γίνεται αντιληπτό με την αλλαγή του χρώματος στο διάλυμα, από πράσινο σε ρόδινο.

11.2.3.5 Προσδιορισμός NO_3^- -N

Μετά την απόσταξη του NH_4^+ -N, όπως περιγράφηκε προηγουμένως, αφαιρείται το πόμα που βρίσκεται στη μια πλευρά της φιάλης απόσταξης και προστίθενται 0,2 g από το κράμα Devarda με τη βοήθεια ειδικού χωνιού με μακρύ στέλεχος. Η φιάλη πωματίζεται αμέσως, μεσολαβεί ένας χρόνος πέντε λεπτών για να γίνει η αναγωγή και ακολουθεί απόσταξη του NH_4^+ -N όπως και προηγούμενα. Στη συνέχεια προσδιορίζεται η αμμωνία προς την οποία αντιστοιχεί το αναχθέν NO_3^- -N, όπως και προηγούμενα. Σημειώνεται ότι ταυτόχρονα ανάγονται και προσδιορίζονται τα NO_2^- τα οποία όμως είναι σε αμελητέα ποσότητα ώστε να μην είναι σημαντικό να προσδιορίζονται ξεχωριστά.

11.2.3.6 Έλεγχος της αξιοπιστίας της μεθόδου

Από το πρότυπο διάλυμα ($NH_4^+ + NO_3^-$)-N λαμβάνονται 20 mL και εκτελούνται οι προσδιορισμοί NH_4^+ και NO_3^- όπως περιγράφηκαν προηγούμενα. Κατά την ογκομέτρηση του NH_4^+ -N ή του NO_3^- -N πρέπει να καταναλωθούν $14,3 \pm 0,2$ mL H_2SO_4 0,0025 M.

11.2.3.7 Υπολογισμοί

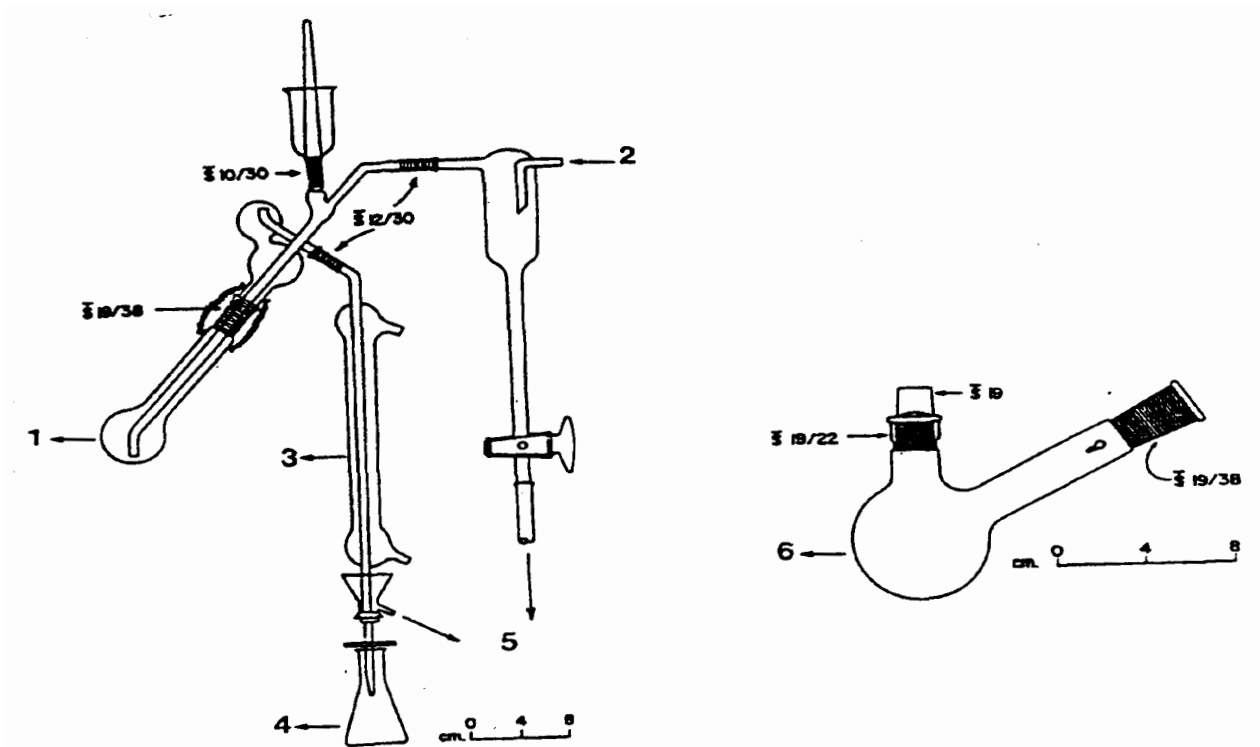
Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως mg NH_4^+ -N ή NO_3^- -N/kg εδάφους. Έστω ότι από το εκχύλισμα ελήφθησαν V_1 mL προς απόσταξη και καταναλώθηκαν V_2 mL θειϊκού οξέος 0,0025 M κατά την ογκομέτρηση του NH_4^+ -N ή NO_3^- -N

$$\text{NH}_4^+\text{-N ή NO}_3^-\text{-N} = V_2 \times 70 \times 100 / V_1 \times 10 = \text{mg/kg εδάφους}$$

Εφόσον χρησιμοποιήθηκαν 10 g εδάφους και 100 mL εκχυλιστικού

Παράδειγμα:

Αν ελήφθησαν 30 mL του εκχυλίσματος και καταναλώθηκαν 1,5 mL θειικού οξέος κατά την ογκομέτρηση του $\text{NH}_4^+\text{-N}$, τότε $\text{mg NH}_4^+\text{-N/kg εδάφους} = 1,5 \times 70 \times 100 / 30 \times 10 = 35$



Σχήμα 11.1 Συσκευή απόσταξης με υδρατμούς

1. Φιάλη απόσταξης.
2. Παροχή ατμού για την απόσταξη της αμμωνίας.
3. Ψυκτήρας.
4. Φιάλη συλλογής αποστάγματος.
5. Έξοδος αποβλήτων.
6. Φιάλη απόσταξης με πλευρικό άνοιγμα για την προσθήκη του κράματος Devarda. Η φιάλη αυτή χρησιμοποιείται σε αντικατάσταση της φιάλης 1.

Στις περισσότερες περιπτώσεις τα ποσά του αμμωνιακού και νιτρικού αζώτου, που εκχυλίζονται με 1 N KCl, είναι πολύ μικρά και δεν ποσοτικοποιούνται με ακρίβεια με τη μέθοδο Kjeldahl που περιγράφηκε. Για το λόγο αυτό έχουν προταθεί και χρησιμοποιούνται μέθοδοι, οι οποίες περιγράφονται στη συνέχεια.

11.2.4 Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός $\text{NH}_4^+\text{-N}$ στο εδαφικό διάλυμα ή σε εκχύλισμα 1 N KCl ή σε αρδευτικό νερό (Nelson, 1983)

11.2.4.1 Θεωρητικές αρχές.

Η μέθοδος στηρίζεται στην ανάπτυξη πρασίνου-σμαράγδινου χρώματος όταν NH_3 και σαλικυλικό αντιδρούν παρουσία NaOCl σε υψηλό pH. Σχηματισμός ιζήματος, κατά την προσθήκη των αντιδραστηρίων, αποτρέπεται με την προσθήκη EDTA. Η μέθοδος είναι απλή, ταχεία, ακριβής και με επαναληψιμότητα.

Σημειώνεται ότι για τα συνήθη εδάφη, τα εκχυλιζόμενα ποσά NH_4^+ με 1 M KCl είναι γενικώς μικρά. Εξαιρέση αποτελούν τα εδάφη θερμοκηπίων ή εδάφη που έχουν λιπανθεί πρόσφατα με αμμωνιακά λιπάσματα.

11.2.4.2 Υλικά και όργανα

- Ογκομετρικές φιάλες των 25 mL
- Φασματοφωτόμετρο ορατού – υπεριώδους.

11.2.4.3 Αντιδραστήρια

1. **Na₂EDTA 6%.** 6 g του άλατος διαλύονται σε 80 mL αποσταγμένου νερού και συμπληρούται ο όγκος στα 100 mL με αποσταγμένο νερό.
2. **Σαλικυλικό Νάτριο (Sodium salicylate) -σιδηροκυανιούχο Νάτριο (Sodium nitroprusside).** Σε 80 mL αποσταγμένου νερού διαλύονται 7,813 g NaC₇H₅O₃ και 125 mg Na₂Fe(CN)₅NO · 5H₂O και συμπληρούται ο όγκος στα 100 mL με αποσταγμένο νερό.
3. **Ρυθμιστικό διάλυμα υποχλωριώδους Νατρίου.** Σε 60 mL αποσταγμένου νερού διαλύονται 2,96 g NaOH και 9,96 g Na₂HPO₄ · 7H₂O και προστίθενται 10 mL διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου (που περιέχει περίπου 5% NaOCl). Ρυθμίζεται το pH στο 13 με αραιό διάλυμα NaOH και συμπληρούται ο όγκος στα 100 mL με αποσταγμένο νερό.
4. **Πρότυπο μητρικό διάλυμα αμμωνίου, 200 mg NH₄⁺-N/L.** Διαλύονται 0,9346 g θειικού αμμωνίου-(NH₄)₂SO₄ σε αποσταγμένο νερό μέχρις όγκου 1 L.
5. **Πρότυπο διάλυμα εργασίας, 2 mg NH₄⁺-N/L.** 10 mL του διαλύματος 4 αραιώνονται μέχρι όγκου 1L με αποσταγμένο νερό.

11.2.4.4 Διαδικασία ανάπτυξης χρώματος - Μέτρηση.

Δείγμα (2-5 mL) από το διαυγές εκχύλισμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL. Προστίθεται 1 mL του διαλύματος EDTA 6% και ακολουθεί καλή ανάμιξη. Προστίθενται 4 mL του διαλύματος 2, ακολουθεί καλή ανάμιξη και προστίθεται αποσταγμένο νερό μέχρις όγκου περίπου 20 mL. Προστίθενται κατόπιν 2 mL του ρυθμιστικού διαλύματος, συμπληρούται ο όγκος των 25 mL με αποσταγμένο νερό και ακολουθεί καλή ανάμιξη του περιεχομένου της ογκομετρικής φιάλης. Η φιάλη τοποθετείται σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 37°C επί 30 λεπτά προς ανάπτυξη του χρώματος.

Η φιάλη αφαιρείται από το υδατόλουτρο, αφήνεται προς απόκτηση θερμοκρασίας δωματίου και μετράται η απορρόφηση στα 667 nm με τη χρησιμοποίηση κυβελίδος οπτικής διαδρομής 1 cm.

Σημείωση: Η ανάπτυξη του χρώματος μπορεί να γίνει και σε θερμοκρασία δωματίου αλλά απαιτεί περισσότερο χρόνο παραμονής (1 έως 1,5 ώρα).

11.2.4.5 Κατασκευή προτύπου καμπύλης αναφοράς

Για την απόκτηση της **προτύπου καμπύλης αναφοράς**, λαμβάνονται: 0 – 1 – 2 – 3 – 5 – και 10 mL από το διάλυμα εργασίας των 2 mg NH₄⁺-N/L και μεταφέρονται σε ογκομετρικές φιάλες των 25 mL, που περιέχουν ίδια ποσότητα 1 N KCl με εκείνη που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα. Αναπτύσσεται το χρώμα και ακολουθεί μέτρηση της απορρόφησης κατά τον τρόπο που ανεφέρθηκε πιο πάνω.

Η συγκέντρωση των δειγμάτων της καμπύλης αναφοράς είναι:

$$0 - 0,08 - 0,16 - 0,24 - 0,4 - 0,8 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N/L}$$

Με τη βοήθεια της καμπύλης αναφοράς, η απορρόφηση του δείγματος μετατρέπεται σε mg NH₄⁺-N/L.

Παράδειγμα καμπύλης αναφοράς

Καμπύλη αναφοράς NH ₄ ⁺ -N	
NH ₄ ⁺ -N (mg/L = µg/mL)	A ₆₆₇ nm
0,08	0,097
0,16	0,171
0,24	0,257
0,40	0,412
0,80	0,802

Εξίσωση:

$$\text{Απορρόφηση} = 0,018 + 0,981 \text{ NH}_4^+ \text{-N (mg/L)}, \text{ και } r^2 = 0,9999$$

Τα αποτελέσματα εκφράζονται τελικά ως $\text{mg NH}_4^+ \text{- N/ kg}$ εδάφους από την εξίσωση:

$$\text{NH}_4^+ \text{- N} = A \times 25 \times 10/V_1 \text{ mg/kg εδάφους}$$

όπου:

A = $\text{mg NH}_4^+ \text{-N/L}$ στη φιάλη των 25 mL όπου αναπτύχθηκε το χρώμα

V_1 = ο όγκος του δείγματος που πάρθηκε από το εκχύλισμα προς ανάπτυξη χρώματος

Παράδειγμα:

Έστω ότι πάρθηκαν 5 mL εκχυλίσματος και η συγκέντρωση στη φιάλη των 25 mL ήταν 0,15 $\text{mg NH}_4^+ \text{-N/L}$

$$\text{mg NH}_4^+ \text{-N/kg εδάφους} = 0,15 \times 25 \times 10/5 = 7,5$$

εφόσον χρησιμοποιήθηκαν 10 g εδάφους και 100 mL εκχυλιστικού.

11.2.5 Απλός και ταχύς φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός $\text{NO}_3^- \text{-N}$ στο εδαφικό διάλυμα ή σε εκχύλισμα 1N KCl (Norman et al., 1985)

11.2.5.1 Υλικά και όργανα

- Υαλικά διάφορα
- Ηθμοί Whatman N₀ 42
- Παλινδρομικός ανακινητήρας
- Φασματοφωτόμετρο

11.2.5.2 Αντιδραστήρια

- Κανονικό διάλυμα χλωριούχου καλίου (1 N KCl)
- Μητρικό διάλυμα 100 $\text{mg/L NO}_3^- \text{-N}$

11.2.5.3 Μέτρηση νιτρικών.

- 5 mL του εκχυλιστικού (1 N KCl) μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL και συμπληρούται ο όγκος με αποσταγμένο νερό (λευκό δείγμα). Μετράται η απορρόφηση του λευκού δείγματος στα 210 nm (A_1) και στα 270 nm (A_2) σε κυβελίδες χαλαζία (οπτικής διαδρομής 1 cm, αφού μηδενισθεί το φασματοφωτόμετρο με αποσταγμένο νερό. Η μέτρηση στα 270 nm γίνεται για να διορθωθεί η παρεμβολή της τυχόν διαλυμένης οργανικής ουσίας.
- 5 mL του εκχυλίσματος μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL και συμπληρούται ο όγκος με αποσταγμένο νερό. Μετράται η απορρόφηση του δείγματος στα 210 nm (A_3) και στα 270 nm (A_4) σε κυβελίδες χαλαζία (οπτικής διαδρομής 1 cm).
- Ο υπολογισμός του $\text{NO}_3^- \text{-N}$, σε mg/kg εδάφους, γίνεται από τη σχέση:

$$\text{NO}_3^- \text{-N} = K [(A_3 - (A_1) - R ((A_4) - (A_2))] / S$$

Όπου:

K = ο συντελεστής αραιώσεως = 50 (για τις συνθήκες που περιγράφονται).

S = 0,555. Είναι η κλίση της προτύπου καμπύλης $\text{NO}_3^- \text{-N}$ στα 210 nm και οπτική διαδρομή 1 cm.

R = 2,9. Μέσος όρος ενός εμπειρικού διορθωτικού συντελεστή, που ισχύει για τα Ελληνικά εδάφη (βγήκε από πειραματισμό σε 20 Ελληνικά εδάφη).

11.2.5.4 Παρατηρήσεις.

1. Η μέθοδος έχει ικανοποιητική ακρίβεια για όσα εδάφη η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία είναι < 10 %.
2. Όταν η απορρόφηση κάποιου δείγματος στα 210 nm είναι μεγαλύτερη του 1,5 (που σημαίνει εκτός του ευθυγράμμου τμήματος της προτύπου καμπύλης NO₃⁻-N), η μέτρηση επαναλαμβάνεται μετά από αραιώση του δείγματος (και του λευκού).
3. Ο συντελεστής S είναι προτιμότερο να υπολογισθεί (και να ελέγχεται περιοδικά) για το φασματοφωτόμετρο του κάθε Εργαστηρίου (βέβαια θεωρητικά πρέπει να είναι γύρω στο 0,55 ή μεταξύ 0,52 και 0,56 στα 210 nm και οπτική διαδρομή 1 cm.). Αυτό γίνεται ως εξής:

Α Παρασκευάζεται ένα μητρικό διάλυμα 100 mg/L NO₃⁻-N. Αυτό γίνεται από NaNO₃ το οποίο έχει ξηρανθεί προηγουμένως για απομάκρυνση τυχόν υγρασίας.
Β Από το μητρικό διάλυμα παρασκευάζεται ένα δεύτερο διάλυμα 10 mg/L NO₃⁻-N.
Γ Από το διάλυμα Β λαμβάνονται οι κατάλληλοι όγκοι με τη βοήθεια προχοϊδας ακριβείας και στον κατάλληλο όγκο (συνήθως 50 mL) με νερό, ώστε να παρασκευασθούν τα διαλύματα εργασίας, συγκεντρώσεως.

0,4 – 0,8 – 1 – 1,2 – 1,4 - 1,6 – 1,8 - 2 – 2,4 – 2,8 mg/L NO₃⁻-N

Μετράται η απορρόφηση (absorbance) των προτύπων διαλυμάτων εργασίας στα 210 nm και οπτική διαδρομή 1 cm και έτσι υπάρχουν τα δεδομένα για την χάραξη ή τον υπολογισμό της προτύπου καμπύλης.

Παράδειγμα.

Συγκέντρωση NO ₃ ⁻ -N (X)	Απορρόφηση (Y)
0,4	0,221
0,8	0,492
1,0	0,609
1,2	0,660
1,4	0,762
1,6	0,865
1,8	0,970
2,0	1,172
2,4	1,357
2,8	1,435

Με ευθύγραμμη συμμεταβολή του X έναντι του Y έχουμε την εξίσωση

$$Y = 0,052 + 0,522 X$$

Φαίνεται επομένως ότι η κλίση 0,522 είναι μέσα στα όρια της θεωρητικής και επομένως αυτή η τιμή του S χρησιμοποιείται στην προαναφερθείσα εξίσωση υπολογισμού.

11.2.5.5 Ερμηνεία του με 1M KCl εκχυλιζόμενου NO₃⁻-N

Σημειώνεται εκ νέου ότι η ανάλυση προσδιορισμού του NH₄⁺-N ή NO₃⁻-N αποκτά αξία όταν γίνει 7 – 15 ημέρες πριν την εφαρμογή της βασικής λίπανσης, ιδιαίτερα για τις ανοιξιότικες καλλιέργειες, οπότε και τα ποσά του υπολογιζόμενου αζώτου αφαιρούνται από τα ποσά αζώτου της συνιστώμενης λίπανσης. Υπενθυμίζεται επίσης ότι τα mg/kg εδάφους νιτρικού ή αμμωνιακού αζώτου διαιρούμενα δια 2,5 δίδουν, κατά προσέγγιση, kg N/στρέμμα (βάθος 30 cm). Το σκεπτικό είναι ότι ένα στρέμμα εδάφους, βάθους 30 cm και με φαινομενική

πυκνότητα 1,3 g/cm³, ζυγίζει περίπου 400 tn.

Ο Πίνακας 11.1 που ακολουθεί είναι ενδεικτικός της λιπαντικής τακτικής, βάση των μετρούμενων τιμών NO₃⁻-N

NO ₃ ⁻ -N, mg/kg εδάφους	Ερμηνεία - Σύσταση
1 - 4	Υπολειμματικό άζωτο χαμηλό - Να δοθεί όλη η βασική λίπανση
5 - 9	Υπολειμματικό άζωτο μέτριο (2 – 4 μονάδες στο στρέμμα) - Αφαιρείται αυτή η ποσότητα από την ποσότητα N της βασικής λίπανσης
10 - 19	Υπολειμματικό άζωτο αρκετό (4 – 8 μονάδες στο στρέμμα) – Αφαιρείται αυτή η ποσότητα από την ποσότητα N της βασικής λίπανσης η οποία γενικώς είναι συντηρητική
>20	Υπολειμματικό άζωτο υψηλό (>8 μονάδες στο στρέμμα) – Η βασική λίπανση συντηρητική ή καθόλου και εφαρμόζεται μόνο η επιφανειακή

Πίνακας 11.1 Ερμηνεία του με KCl 1 M εκχυλιζόμενου NO₃⁻-N

Βιβλιογραφία

- Bremner, J. M., 1965.** Inorganic form of nitrogen. P. 1179 – 1237. In. C.A. Black et al, (eds.) Methods of soil analysis. Part 2. Agron. Monogr. 9. Am. Soc. of Agr., Madison, WI.
- Bremner, J. M., 1996.** Nitrogen-Total. In D. L. Sparks et al (eds). Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Soil Sci. Soc. Am., Madison WI.
- Cottenie, A. 1980.** Soil and plant testing as a basis of fertilizer recommendations. F.A.O. of the United Nations. Rome.
- Κεραμίδας, Ζ.Β. 1989.** Σημειώσεις γονιμότητας εδαφών. Α.Π.Θ. Θεσσαλονίκη.
- Kjeldahl, J. 1883.** Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Organischen Korpern. Z. Anal. Chem 22:366-382.
- Mulvaney, R. L. 1996.** Nitrogen – Inorganic forms. P. 1123 – 1184. In D.L.Sparks et al. (eds). Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical methods. Soil Sci. Soc. Am., Am. Soc. of Agr., Madison, WI.
- Nelson, D. W. 1983.** Determination of ammonium in KCl extracts of soils by the salicylate method. Comm. Soil Sci, Plant Anal. 14:1051-1062.
- Norman, R. J., J. C. Edberg and J. W. Stucki. 1985.** Determination of nitrate in soil extracts by dual-wavelength ultraviolet spectroscopy. Soil Sci. Soc. Am. J. 49: 1182-1185.