
ESTUDI D'ALGUNS MÈTODES DE DETERMINACIÓ DE FÒSFOR ASSIMILABLE EN COMPOSTS UTILITZABLES COM A SUBSTRAT

Francesc Giró

Resum del treball guanyador del premi per estudiants. Any 1987.

RESUM

En el present estudi hem intentat de conèixer la validesa de diferents mètodes d'extracció de fòsfor (amb aigua, amb acetat amònic, amb una resina d'intercanvi aniònic, amb citrat amònic, la dissolució de les cendres amb HCl, i la fusió amb Na_2CO_3 seguida de la dissolució amb H_2SO_4), en alguns productes orgànics (composts d'escombraries, composts de fangs de depuradores amb escorça de pi, vermicompost, i altres) susceptibles d'ésser utilitzats totalment o parcial com a substrats.

També es contrasta la significança biològica dels esmentats mètodes d'extracció de fòsfor amb els resultats d'unes proves de creixement amb raigràs italià (*Lolium multiflorum*), en testos, utilitzant alguns d'aquests productes com a substrats.

SUMMARY

With the present study our aim has been to know the validity of different methods of phosphorus extraction (with water, with ammonium acetate, with an anionic exchange resin, with ammonium citrate, the dissolution of ashes with HCl, and the melting with Na_2CO_3 followed by the dissolution with H_2SO_4) and their suitability to assess the phosphate status in some organic products (refuse composts, vermicompost, composts of sewage sludge with pine bark, and others) capable of being used totally or partially as soilless.

We have also tested the biological significance of the methods mentioned in relation to the results of a plant growth assay with Italian ray-grass (*Lolium multiflorum*). This experiment was carried out in pots using some of those materials as soilless.

RESUMEN

En el presente estudio se ha intentado conocer la validez de diferentes métodos de extracción de fósforo en algunos productos orgánicos susceptibles todos ellos de utilizarse total o parcialmente como sustratos.

Los métodos que se han utilizado son, en su mayoría, extractos realizados con agua, con acetato amónico a pH 4,5 y a pH 7, con agua en presencia de una resina de intercambio aniónico, y con citrato amónico. Los otros métodos utilizados ya no son propiamente extractos; se trata de la calcinación de la muestra y posterior disolución de las cenizas con HCl, y de la fusión de la muestra con Na_2CO_3 seguida de la disolución con H_2SO_4 .

Por lo que se refiere a los productos orgánicos utilizados (composts de basuras, composts de fangos de depuradora con corteza de pino, vermicompost, y otros), destacamos como característica común a todos ellos su carácter de residuo reciclado.

También se ha contrastado el sentido biológico de tres de los métodos de extracción de fósforo con los resultados de unas pruebas de crecimiento de ray-grass italiano (*Lolium multiflorum*), en macetas, utilizando algunos de los citados productos como sustratos.

1. INTRODUCCIÓ

No són pocs els esforços que s'esmercen per a obtenir uns materials alternatius als substrats convencionals, ja que a més d'ésser cars són uns béns que comencen a escassejar.

Aquests «nous» materials alternatius consisteixen bàsicament en diferents productes residuals orgànics, provinents de l'activitat humana, que han estat degudament reciclats. La utilització d'aquests materials, a més de substituir (parcialment o total) els substrats convencionals, comporten un estalvi de fertilitzants (ja que contenen notables quantitats de nutrients), i reporten un important, i sovint oblidat, benefici ambiental i social.

Després de la transformació del producte, i arribada l'hora de comercialitzar-lo, caldrà que aquest tingui un mínim de qualitat, avaluada i estable, per a assegurar una continuïtat en la demanda del producte, d'un costat, i satisfer l'agricultor, de l'altre.

És en aquest sentit, el d'avaluar la qualitat del producte, que s'estan duent a terme diversos estudis a l'Àrea de Química de l'Escola Superior d'Agricultura de Barcelona. El present treball titulat «*Estudis d'alguns mètodes de determinació de fòsfor assimilable en diversos composts utilitzables com a substrat*» ha estat realitzat durant l'any 1986 com a treball final de carrera de l'àrea de Química de l'esmentada escola, sota el guiatge de Montserrat Soliva i Torrentó i de Jordi Valero i Bayà.

Per tal de dur a terme aquest estudi el treball ha estat dividit en dues parts:

A la primera part, el treball ha consistit bàsicament a desenvolupar una sèrie de diferents mètodes d'extracció de fòsfor; en alguns dels mètodes ha calgut realitzar unes proves prèvies que permetessin d'establir les condicions òptimes de treball.

L'elecció dels mètodes així com de les diferents mostres a analitzar no s'ha produït d'una manera arbitrària. Han estat triats mètodes representants de les diferents fraccions de fòsfor (nota 1), i han estat seleccionades algunes mostres en les quals, a causa de llur composició, resulta interessant d'estudiar-hi el fòsfor.

Els mètodes escollits han estat:

- Extracció amb aigua
- 3 extraccions successives amb aigua
- Extracció amb acetat amònic 1M a pH = 4,65
- Extracció amb acetat amònic 1M a pH = 7,00
- Extracció amb aigua en presència d'una resina d'intercanvi aniònic
- Extracció amb citrat amònic amoniacal
- Calcinació de la mostra a 450° C i dissolució de les cendres amb HCl 2N
- Fusió de la mostra amb Na₂ CO₃, seguida de la dissolució de les cendres amb H₂ SO₄ 2N i 9N

Un cop han estat establertes les condicions de treball per a cadascun dels mètodes, s'han aplicat a l'anàlisi d'una col·lecció de 32 mostres.

Nota (1). El fòsfor pot trobar-se en diferents estats o formes totes elles sotmeses a un constant equilibri dinàmic.

P. Inorgànic	P. mòbil o soluble (assimilable a curt termini)
	P. intercanviable (assimilable a termini mitjà).
	P. immòbil o insoluble (no assimilable a curt termini)
P. Orgànic	P. estrictament orgànic (assimilable en funció del grau de mineralització)
	P. combinat amb l'humus (assimilable a termini mitjà)

La tria de mètodes ha estat efectuada després de consultar en la bibliografia quins podrien resultar més interessants; cal fer constar que, per la poca presència en la bibliografia de mètodes per a l'anàlisi de fòsfor en substrats, i menys quan els substrats utilitzats no són els convencionals (torbes, perleta, vermiculita, terres vegetals, etc.), en alguns casos (mètodes d'extracció amb una resina aniònica, i mètode de fusió amb Na_2CO_3) ha calgut procedir a una adaptació de la metodologia, ja que inicialment havien estat pensats per a sòls.

Dues són les intencions principals en aquesta primera part del treball. D'un costat hom pretén d'avaluar els mètodes analítics, individualment i també globalment mitjançant comparacions, gràcies a la utilització de diferents tests estadístics. L'altre objectiu plantejat consisteix a intentar de conèixer, a partir dels resultats obtinguts, quines són les diferents formes en què es troba el fòsfor en aquests substrats, i, si és possible, justificar-les tot tenint en compte la natura (composició) de la mostra.

A la segona part han estat realitzades les proves de creixement de raigràs italià, en testos, utilitzant diferents substrats.

Un dels objectius específics d'aquest assaig consisteix a esbrinar què s'esdevé amb les diferents fraccions del fòsfor en els substrats durant el transcurs de l'experiment. Per això hom ha utilitzat una selecció dels vuit mètodes emprats en la primera part del treball. Els mètodes que han estat triats intenten de representar les diferents fraccions de fòsfor. En fer la selecció no tan sols han estat valorades les característiques metodològiques (dificultat, temps, cost, etc.) sinó que també ha estat presa en consideració la «filosofia» (el mecanisme analític) del mètode.

Hom ha triat el mètode d'extracció amb acetat amònic a $\text{pH} = 7$ com a representant de la fracció de fòsfor soluble; per a la fracció de fòsfor intercanviable, ha estat escollit el mètode d'extracció amb la resina d'intercanvi aniònic, perquè malgrat que actualment comporta algunes dificultats i consumeix força temps, aquests desavantatges queden compensats i superats amb escriure pel fet de tractar-se d'un mètode el mecanisme del qual mimetitzava la fisiologia de la planta pel que fa al procés d'absorció de nutrients; per a la fracció de fòsfor total ha estat designat el mètode de la calcinació de la mostra i posterior dissolució de les cendres amb $\text{HCl } 2\text{N}$.

Un altre propòsit puntual, i potser el més interessant del treball, és el d'intentar trobar quin dels diferents mètodes químics d'extracció de fòsfor utilitzats guarda més semblança amb el mètode natural, que no és sinó la mateixa planta, que és utilitzada com a element intermediari en l'extracció biològica del fòsfor del substrat.

L'encert que ha permès de dur a terme aquest assaig ha estat el fet d'utilitzar l'espècie *Lolium multiflorum*, que com totes les gramínies posseeix la facultat de rebrotar. Per a retirar el fòsfor que és extret del substrat per la planta, cal efectuar un tall del teixit vegetal de la part aèria. Després de realitzar un tall de teixit vegetal es trenca la dominància apical, i es desbloqueja el mecanisme de rebrotament. Gràcies a aquesta peculiaritat, és com si hom realitzés una contínua extracció de fòsfor del substrat.

2. MATERIALS

2.1. Materials procedents de l'aprofitament de residus orgànics i d'altres productes comercials utilitzats per a formar part, totalment o parcial, de diferents substrats.

Es tracta de materials que, en general, presenten un alt nivell de matèria orgànica i un elevat contingut en nutrients; no tots els materials procedeixen del mateix tipus de residu, ni tan sols tots provenen de residus, ja que a la col·lecció de mostres han estat introduïts uns substrats convencionals (torba rossa i torba negra) per facilitar-ne comparacions.

Els materials procedents de residus són productes poc definits quant a llur composició, ja que varien molt; els fangs varien segons el lloc de procedència, tipus d'aigües, tipus de tractament, condicionament, etc. Les escombraries són molt més variables quant a composició, i sobretot d'una època a una altra. A més s'hi troben materials compostables, que han d'ésser-ne separats (vidres, metalls, etc.).

Aquestes mostres han estat classificades en *mostres puntuals* i *mostres serials*. S'entén per *mostres puntuals* aquelles mostres que no van acompanyades, en l'estudi, de mostres anteriors ni posteriors a elles mateixes; les *mostres serials*, per contra, pertanyen a una mateixa sèrie i es diferencien d'entre altres paràmetres per la variable temps. En el cas que ens ocupa, són mostres que procedeixen d'un procés de compostatge, o bé de successives etapes d'un conreu.

2.1.1. Mostres que intervenen en la primera part del treball

A continuació exposem d'una forma resumida les característiques principals de les mostres utilitzades.

	MOSTRES	CARACTERÍSTIQUES
Mostres Puntuals	PCD-14-6	Compost de fang de la paperera Torras Hostench amb fang de la depuradora d'aigües de Vilafranca, amb escorça.
	Bèlgica-3	Vermicompost. S'ignora material base.
	T. Sphagnum	Torba formada en medi oligotròfic.
	T. Negra	Torba formada en medi mesotròfic.
	Mat. Com	Compost d'escombraries de la planta de brossa de Mataró.
	C. Esc+Dep; D	Compost d'escombraries de Reus amb fang de depuradora d'aigües residuals de Vilafranca.
Mostres Serials	Sèrie R	Mostres del procés de fermentació d'escorça de pi.
	Sèrie BB	Mostres corresponents al procés de compostatge de fang de la depuradora de Blanes (precipitat amb CaO i FeCl ₃) amb escorça de pi.
	Sèrie B	Mostres corresponents al procés de compostatge de fang de la depuradora de Tossa amb escorça de pi.
	Sèrie (0)	Substrat Referència: Terra amb fullaraca i torba.

	MOSTRES	CARACTERÍSTIQUES
Mostres Serials	Sèrie (1)	Substrat: Compost de fang de paperera (P) amb fang de depuradora (S) i pinassa. Proporció: 1P + 1S.
	Sèrie (2)	Substrat: Compost de fang de paperera (P) amb fang de depuradora (S) i compost. Proporció: 1P + 1S.
	Sèrie (3)	Substrat: Compost de fang de paperera (P) amb fang de depuradora (S) i brisa de raïm. Proporció: 2P + 1S.

2.1.2. Mostres que intervenen en la segona part del treball

Els materials que han intervingut en aquesta segona part del treball procedeixen dels productes resultants del compostatge de fangs de depuradores d'aigües residuals amb escorça de pi, i també de productes naturals com la torba rossa (importada d'Alemanya).

Amb aquests productes hom dugué a terme les proves de creixement de raigràs, durant el transcurs de les quals foren realitzats diversos mostreigs i posteriors anàlisis, amb la finalitat de poder establir connexions entre els resultats químics i els biològics.

Totes les mostres estudiades aquí es consideren mostres serials, per llur condició de pertànyer a una sèrie.

En resum, les mostres utilitzades han estat:

—*Substrat N-K.* Mostres obtingudes al llarg del temps, durant les proves de creixement. El substrat és constituït per torba i perleta (1:1; v:v); ha estat adobat amb N i K com a adob de fons. També ha rebut adobament de cobertora (només N i K).

—*Substrat N-P-K.* Mostres obtingudes al llarg del temps, durant les proves de creixement. El substrat és constituït per torba i perleta (1:1; v:v); ha estat adobat amb N, P i K com adob de fons. Ha rebut adobament de cobertora (només N i K).

—*Compost de Blanes.* Mostres obtingudes al llarg del temps, durant les proves de creixement. El substrat consisteix en el producte final del compostatge de fang de la depuradora de Blanes amb escorça de pi. No han rebut adob de fons, però sí de cobertora (només N i K).

—*Compost de Tossa.* Mostres obtingudes al llarg del temps, durant les proves de creixement. El substrat consisteix en el producte final del compostatge de fang de la depuradora de Tossa amb escorça de pi. No han rebut adob de fons, però sí de cobertora (només N i K).

2.2. Material vegetal emprat per a les proves de creixement.

Hom hi utilitzà raigràs italià varietat *Barwoltra*, que s'ha mostrat capaç de resistir condicions adverses.

El gran avantatge d'haver utilitzat una gramínia ha estat, pel que fa al mostreig de teixit vegetal, el fet que hom pot treure'n mostres al llarg del temps, i sempre del mateix lloc. Però no tot són avantatges, ja que la natura fascicular de les arrels de les gramínies (molt nombroses i primes) en fa impossible llur anàlisi.

3. MÈTODES

Recollim tot seguit els diferents mètodes emprats en l'anàlisi dels substrats i del teixit vegetal, donant relleu sobretot als mètodes analítics d'extracció de fòsfor. Totes les anàlisis de substrat han estat fetes amb mostra seca i mòlta a 0,12 mm (per exigència d'un dels mètodes).

Els mètodes utilitzats han estat els següents:

En substrats

—*Determinació de la humitat.* Mostra assecada a 105° C durant 24 hores.

—*Determinació de la matèria orgànica.* Mostra calcinada a 450° C durant 3 hores.

—*pH i conductivitat.* S'obté per mesurament amb elèctrode, en extrems aquosos de la mostra, realitzats en la proporció 1:25 (p/v).

—*Determinació del Ca, Mg, Fe.* Es determina per absorció atòmica a partir de la solució obtinguda en dissoldre les cendres, obtingudes en la calcinació de la mostra, amb HCl 2 N.

—*Mètodes d'extracció de fòsfor.* Seran comentats seguidament amb més detall. Després de l'extracció, fos quina fos, la quantificació es realitzava colorimètricament pel mètode del blau de molibdè. (6)

En teixit vegetal

—*Determinació de la humitat.* Mostra assecada a 60° C amb ventilació forçada, durant 3 dies.

—*Determinació de la matèria orgànica.* Mostra calcinada a 450° C durant 3 hores.

—*Determinació del fòsfor.* Calcinació de la mostra a 450° C durant 3 hores; dissolució de les cendres amb HCl 2 N i quantificació del fòsfor, a partir d'aquesta solució, mitjançant una colorimetria pel mètode del blau de molibdè.

3.1. Mètodes d'extracció del fòsfor

Seguidament es relacionaran els diferents mètodes d'extracció de fòsfor, comentant-ne llur fonament i descripció. A la Taula 1 trobem exposades, d'una forma resumida, les principals característiques dels vuit mètodes d'extracció.

3.1.1. Extracció amb aigua (1:60). 1 i 3 extraccions

Fonament

Hom ha estimat, que els mètodes que es basen en l'extracció aquosa demostren ésser uns dels millors índex d'assimilabilitat. (16, 17, 9)

Per bé que hom ha dit que les extraccions amb aigua donen bons resultats, també és cert que són tècnicament problemàtiques, sobretot per les dificultats a determinar les extremament baixes concentracions de fòsfor en la solució. Fried i Shapiro, citats per Olsen, (10), observaren que la correlació entre el fòsfor extret amb aigua i el fòsfor extret biològicament era progressivament millor quan es realitzaven successives extraccions amb aigua, en lloc de fer-ne només una. En el present treball hem optat per realitzar el mètode fent una i tres extraccions successives.

Descripció

Hom duu a terme l'extracció amb 1 g de mostra i 60 ml d'aigua destil·lada, a temperatura ambient, durant 1 hora. El fòsfor es quantifica colorimètricament a partir de l'extret obtingut un cop s'ha filtrat. En el cas de les 3 extraccions successives es realitza cada extracció, d'una manera idèntica a la descrita, l'una darrera l'altra.

3.1.2. Extracció amb acetat amònic 1M (1:25) a pH = 4,65 i pH = 7

Fonament

De les extraccions de fòsfor en sòls amb solucions salines (mètodes considerats com a bastant suaus), les sals amòniques han estat les preferides. (15). Altres investigadors (7) han donat suport a mètodes d'extracció amb solucions d'acetats tamponats, que provoquen la desorció de fosfats i limiten la readsorció de fosfats dissolts.

Aquest mètode, pensat originàriament per a l'anàlisi de substrats, és utilitzat extensament a Europa. Ha arribat al nostre coneixement gràcies a una comunicació dels Drs. Gabriels i Verdonck de l'«Institute of Ornamental Plant Growing» de Bèlgica. La utilització d'acetat amònic permet d'avaluar, segons el mètode belga, l'estat nutritiu (P, Na, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, i altres) de diferents substrats.

En el present treball hom ha realitzat l'extracció a dos pH diferents: a pH = 4,65 com descriu el mètode original, i a pH = 7 en una variant del mètode que pretenia de realitzar l'extracció en unes condicions de pH com més semblants millor als pH de les mostres.

Descripció

Hom duu a terme, l'extracció amb 1 g de mostra i 25 ml d'acetat amònic (a pH = 4,65 o a pH = 7, segons interressi), a temperatura ambient, durant 1 hora. El fòsfor es quantifica colorimètricament a partir de l'extret obtingut un cop ha estat filtrat.

3.1.3. Extracció amb una resina d'intercanvi aniònic

Fonament

Una aproximació fonamental al problema de l'estimació del fòsfor assimilable en sòls fou possible gràcies a la utilització d'isòtops de fòsfor (concretament el P^{32} , que permet de fer el seguiment), però els resultats no foren del tot satisfactoris. (4) Un mètode alternatiu per a caracteritzar el fòsfor assimilable fou el de la utilització de la resina d'intercanvi aniònic, que sorgí el 1955 proposat per F. Amer. (1)

En aquest mètode semblava que si la resina podia extreure fòsfor de la solució, la seva acció fóra més anàloga al comportament vegetal que no pas el fòsfor mesurat per intercanvi amb P^{32} .

Els primers treballs (1, 3) foren encaminats a l'estudi de la resina d'intercanvi *per se* i, posteriorment, a la seva utilització per a caracteritzar el fòsfor assimilable del sòl, així com a establir correlacions estadístiques entre l'extracció amb la resina i l'extracció efectuada per un conreu.

En el darrer decenni, E. Sibbesen ha estat un constant defensor i innovador d'aquesta tècnica (12, 13, 14); en un dels seus estudis (en el qual foren avaluats onze mètodes diferents de vint-i-nou prestigioses publicacions d'arreu del món) constata que el mètode d'extracció amb la resina aniònica és el mètode que més bé estima el fòsfor assimilable.

La darrera i molt valuosa aportació a la tècnica (5) ha estat la de realitzar l'extracció amb una resina aniònica i una resina catiònica alhora, argumentant que les plantes tant absorbeixen anions com cations.

El següent pas, que hom ha intentat de realitzar en el present treball, ha consistit a adaptar la tècnica d'extracció amb la resina aniònica per a substrats, ja que tots els precedents del mètode només han estat realitzats en estudis de fòsfor del sòl.

Descripció

El fonament metodològic, que és molt simple, consisteix a realitzar una extracció de fòsfor (i altres anions) d'una quantitat de mostra en una suspensió aquosa, en presència d'una quantitat de resina d'intercanvi aniònic. Posteriorment els anions (fosfats i altres) retinguts a la resina han d'ésser desplaçats i recollits en una solució que serà quantificada per colorimetria.

Hom duu a terme l'extracció amb 0,10 g de mostra mòlta a 0,12 mm, amb 225 ml d'aigua destil·lada i amb 2,5 g de resina (continguts en l'interior d'una bosseta feta de malla de niló, de $\varnothing = 0,25$ mm), a temperatura ambient durant 12 hores (l'extracció se sol realitzar durant la nit). Finalitzada l'extracció, hom realitzarà el desplaçament dels anions amb 75 ml de NaCl 0,5M, operació que es fa per duplicat, durant 15 minuts. Aquesta solució desplaçant dels anions és recollida en un matràs de 250 ml i, després dels oportuns rentats, ja està en condicions d'ésser quantificada per colorimetria.

3.1.4. Extracció amb citrat amònic amoniacal (1:25)

Fonament

Tradicionalment, el mètode de fòsfor soluble en citrat amònic ha estat utilitzat com a mètode oficial per a l'anàlisi de fertilitzants fosfatats. És sabut que aquesta dissolució força alcalina extreu quelcom més que l'aigua, a causa de la seva particularitat d'agent complexant.

Descripció

Hom duu a terme l'extracció amb 1 g de mostra i 25 ml de citrat amònic amoniacal, a 65° C en un bany d'aigua, durant 2 hores. L'extret obtingut és excessivament alcalí i caldrà realitzar uns passos intermedis abans que pugui ésser quantificat colorimètricament.

3.1.5. Fòsfor total: calcinació de la mostra. Dissolució de les cendres amb HCl 2 N

Fonament

Mètode profusament utilitzat per la seva simplicitat i reproductibilitat. Serveix tant per a determinar nutrients (P, K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn), com per a metalls potencialment tòxics (Cu, Zn, Ni, Cr, Pb).

Hom calcina la mostra i aconsegueix l'oxidació de la matèria orgànica, de manera que el residu de la calcinació és totalment inorgànic; només resta dissoldre les cendres amb un àcid fort diluït, amb que hom obté un extret que ja pot ésser quantificat colorimètricament.

Descripció

Aproximadament 2 g de mostra es calcinen a 450° C durant 3 hores. Les cendres es dissolen amb 10 ml de HCl 2 N durant aproximadament 12 hores (com a mínim 6 hores). Després de filtrar i enrasar a 250 ml, hom ja pot quantificar colorimètricament l'extret.

3.1.6. Fòsfor total: fusió de la mostra amb Na_2CO_3 . Dissolució de les cendres amb H_2SO_4 9N i 2N.

Fonament

Ningú no assegura que en els mètodes de determinació total de fòsfor (com ara el mètode de l'apartat 3.1.5) l'àcid utilitzat dissolgui totalment el fòsfor (o altres elements) que hi ha a les cendres.

És per això que diversos autors (8, 18) proposen, per tal d'assegurar una total dissolució del fòsfor inorgànic, de realitzar una fusió de la mostra amb Na_2CO_3 , ja que aquest producte facilita la conversió de materials insolubles en formes un xic més solubles.

Descripció

Hom sotmet a fusió 0,5 g de mostra amb 5 g de Na_2CO_3 anhidre. Finalitzada la fusió, hom calcina el producte obtingut, a 450°C durant 2 hores. Les cendres es dissolen amb 30 ml de H_2SO_4 9N i 20 ml de H_2SO_4 2N. Amb la solució obtinguda, després de filtrar i enrasar, hom duu a terme la quantificació per colorimetria.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1 Estudi dels diferents mètodes d'extracció de fòsfor. Intent de caracterització de les diferents fraccions de fòsfor de les mostres

4.1.1. Resultats i discussió respecte als mètodes

Significança biològica dels mètodes

L'absorció de nutrients per les plantes és un procés principalment unidireccional en el qual els ions són extrets, i desapareixen de la solució del medi; per a restablir la neutralitat elèctrica cal que altres ions, provinents de la fase sòlida, substituïixin els que han estat absorbits per la planta.

La significança biològica de les tècniques d'extracció de fòsfor utilitzades al laboratori vindria a representar (en major o menor grau, segons la metodologia) la similitud entre el mecanisme operatiu del mètode d'extracció i el procés d'absorció realitzat per les plantes.

Els mètodes d'extracció amb aigua poden ésser considerats uns dels millors índex d'assimilabilitat de fòsfor. Són mètodes de correlació biològica molt alta, fet que no ha de resultar estrany atès que l'aigua és el vehicle natural en l'absorció de nutrients. No obstant això, els mètodes d'extracció amb aigua infravaloren la quantitat real de fòsfor assimilable. Aquesta afirmació es pot justificar si hom té en compte que:

a) Les arrels retiren el fòsfor soluble del medi, tot permetent que l'equilibri es desplaci cap a la fracció assimilable.

b) Les arrels segreguen compostos orgànics i CO₂ que acidifiquen el medi, tot facilitant la dissolució del fòsfor menys assimilable (insoluble, per exemple).

Cap d'aquests fets esmentats no s'esdevé en un procés d'extracció, només amb aigua o altres solucions extractants.

Els mètodes d'extracció amb solucions d'acetat amònic aconsegueixen d'extreure més fòsfor que els mètodes d'extracció amb aigua, potser perquè faciliten lleugerament l'intercanvi o fenòmens de desorció; aquesta capacitat per a extreure més fòsfor s'incrementa encara més si les solucions estan tamponades a pH àcids.

Els mètodes d'extracció amb resines d'intercanvi aniònic semblen fins ara els de màxima significança biològica. Segons F. Amer (1), la resina actua com un constant «xuclador» del fòsfor de la solució; la resina manté suficientment baixa la concentració de fòsfor en la solució, de manera que la quantitat de fòsfor adsorbit per la resina i la taxa d'adsorció de fòsfor de la resina, poden prendre's respectivament com a estimadors de la quantitat de fòsfor alliberat i de la taxa d'alliberament de fòsfor de la mostra (sigui de sòl o de substrat). Ja més recentment (5), ha estat proposat de realitzar l'extracció conjuntament amb una resina aniònica i una resina catiònica, incrementant encara més la significança biològica d'aquest mètode.

El mètode d'extracció amb citrat amònic amoniacal té una baixa significança biològica, ja que, malgrat que actua per mecanismes de complexació, extreu en condicions «molt agressives» (pH ≈ 11, i a 65° C). Aquestes circumstàncies menysvaloren encara més la seva baixa significança.

Els mètodes d'extracció de fòsfor total tenen un significat biològic nul perquè els organismes vegetals són incapaços d'extreure fòsfor, amb tanta intensitat i alhora, de totes les possibles fraccions tal com succeeix amb l'extracció química. De tota manera, la utilitat d'aquests mètodes no és gens menyspreable ja que aporten informació respecte al potencial nutritiu en fòsfor (la quantitat total de fòsfor), tot i que una bona part no hi sigui en una forma immediatament assimilable per la planta.

Estudi estadístic

S'ha realitzat aquest estudi estadístic (dut a terme amb un ordinador «micro-VAX», mitjançant l'aplicació del paquet de programes «SPSSX») perquè pot aportar nous elements de judici a l'hora de fer una valoració global dels mètodes o, si més no, per corroborar algunes de les hipòtesis que prèviament ens havíem plantejat.

En els diversos tests estadístics, ha estat adoptada una nomenclatura (nota 2) amb la finalitat de poder identificar els diferents mètodes. Els tests realitzats són els següents:

a) Dispersió dels mètodes

Indica el grau de variació (error experimental) dels diferents mètodes. Matemàticament hom parla del coeficient de variació (es calcula expressant en percentatge el quocient entre la desviació i la mitjana, obtingudes en n repeticions).

En trobem els resultats a la taula 1. Hom pot observar que l'error experimental és força discret en la majoria de mètodes, excepte en els mètodes d'extracció amb aigua. En els extrems aquosos, l'elevada dispersió pot ésser deguda a l'error que hom comet en quantificar colorimètricament concentracions de fòsfor molt petites. Destaca també la quasi nul·la dispersió del mètode de fòsfor total (per calcinació) a causa de la seva simplicitat.

b) Relació entre els mètodes

Per tal de veure el grau de correspondència entre els diferents mètodes d'extracció, han estat realitzades totes les correlacions possibles entre els valors de fòsfor obtinguts en l'anàlisi (vegeu taula 3), pels 8 mètodes d'extracció, d'una selecció de mostres la matèria orgànica de les quals hom considera que està mínimament estabilitzada. La matriu de correlacions és exposada a la taula 2.

Observem que el mètode que guarda una millor correlació amb la resta de mètodes és el mètode d'extracció amb la resina aniònica. Les millors correlacions que han estat obtingudes ($r > 0,98$) han estat entre els mètodes H i I , I i J , K i L , N i O .

A partir de la matriu de correlacions hom obté, per transformació matemàtica, una altra matriu, anomenada matriu de coeficients de dissimilitud (taula 2). Un resum gràfic de la relació entre els diferents mètodes d'extracció, seria donat per la configuració en dues dimensions dels valors de la matriu de coeficients de dissimilitud (figura 1). Aquesta representació ha estat feta mitjançant el programa «Alscal».

També ací destaca el mètode d'extracció amb la resina aniònica pel fet d'estar centrat i de mantenir la menor distància possible amb tota la resta de mètodes. Hom

Nota (2). La nomenclatura emprada en els diversos tests estadístics és la següent:

Diferents mètodes	Codi
Extracció amb aigua	H
3 extraccions amb aigua	I
Extracció amb acetat amònic pH = 4,65	J
Extracció amb acetat amònic pH = 7,00	K
Extracció amb la resina d'intercanvi	L
Extracció amb citrat amònic	M
Fòsfor total per calcinació	N
Fòsfor total per fusió	O

pot observar una marcada zonificació en funció de la fracció de fòsfor que extreu cada mètode.

No ha estat trobada cap relació entre els vuit mètodes d'extracció i el pH i continguts en Ca, Mg i Fe de les mostres.

c) Agrupació dels mètodes

Aquesta agrupació pot servir per a corroborar la classificació subjectiva que prèviament havia estat proposada. L'agrupació dels mètodes és feta mitjançant l'aplicació del programa «Cluster», que també opera amb la matriu de dissimilituds. L'agrupació, expressada gràficament en forma de dendrograma, és exposada a la figura 1.

Les agrupacions realitzades són pràcticament idèntiques a les que prèviament hom havia imaginat; correspondrien bàsicament a la fracció soluble, a la fracció intercanviable i a la fracció total.

Avaluació global de la metodologia

La valoració global dels mètodes ha estat efectuada considerant els resultats obtinguts sobre una col·lecció de mostres en concret, per la qual cosa no podem assegurar que aquesta valoració sigui extrapolable per a un altre tipus de mostres.

En avaluar els mètodes, hom ha tingut en compte la significança biològica d'aquests, els resultats analítics i estadístics obtinguts, i llurs aspectes pràctics (dificultats analítics, cost, temps emprat, etc). A la Taula 1 hi ha un quadre resum referent a aquesta valoració global.

4.1.2. Resultats i discussió respecte els mètodes

La discussió referent als valors de fòsfor de les mostres ha estat elaborada a partir de les dades de: fòsfor, %MO, pH, conductivitat, %Ca, %Mg, %Fe, C/N i %GD (vegeu taula 3).

Hom pot observar que quantitats notables de fòsfor total no necessàriament han de comportar quantitats elevades de fòsfor assimilable. Així doncs, la torba negra té el doble de fòsfor total que la torba *sphagnum*, però una gran part d'aquest fòsfor ($\approx 50\%$) és en forma no assimilable, mentre que la torba *sphagnum* té un 75% de fòsfor en forma assimilable; fins i tot la fracció de fòsfor assimilable de la torba *sphagnum* supera en valors absoluts la de la torba negra. Això pot justificar-se per l'elevada quantitat de calci i el pH relativament més bàsic que té la torba negra (10,7% Ca i pH = 7,7) en comparació amb la torba *sphagnum* (0,3% Ca i pH = 3,7). Aquesta mateixa causa podria ésser la que provoqués la baixa proporció de fòsfor soluble en la mostra PCD-14-6 (6,4% Ca).

També destaca, lògicament, el fet que els valors de fòsfor extrets amb acetat amònic a pH = 4,65 són superiors als extrets amb acetat amònic a pH = 7, ja que un pH àcid afavoreix la solubilització d'algunes formes inorgàniques del fòsfor.

El fet de realitzar el compostatge d'escombraries amb un fang de depuradora urbana (mostra «C. Esc + Dep; C») incrementa quasi al doble els valors de totes les fraccions del fòsfor, respecte quan el procés de compostatge només ha tingut com a material de base les escombraries (mostra «Mat. Com»).

Ressalta el fet que en determinades mostres, («sèrie BB» i «Mat. Com»), el mètode de citrat amònic extreu més fòsfor que el mètode de la resina aniònica, mentre que en altres («Sèrie B» i «C. Esc + Dep; C»), succeeix a l'inrevés. Dos factors, %MO i pH, en poden ésser els causants, sense que encara se sàpiga quin dels dos pot afectar-hi en major grau: l'extracció amb citrat amònic és superior a l'extracció amb la resina aniònica quan les mostres tenen un contingut més elevat de matèria orgànica, o un pH relativament més elevat.

Parlem ara de les mostres serials. En un procés de compostatge, en mineralitzar-se la mostra, teòricament no hauria de disminuir gaire la quantitat de fòsfor total; sí que semblaria lògica una redistribució del fòsfor cap a les fraccions més assimilables (soluble i intercanviable). Si observem amb atenció la figura 2, constatem que no és així. Que la mineralització s'ha esdevingut, ningú no ho pot negar (disminució de la relació C/N i augment del GD); el problema pot ésser degut a les dificultats sorgides en el mostreig, a causa de l'heterogeneïtat de la mostra.

Els valors del fòsfor extret amb la resina aniònica són més alts en les mostres de compost de Tossa que en les de compost de Blanes, fet que no hauria d'estranyar atesos el pH, la conductivitat i el contingut en calci i ferro de les mostres de Blanes. Recordem que el fang de Blanes ha estat floculat amb sals de calci i ferro.

Per intentar explicar per què el mètode d'extracció amb la resina aniònica funciona millor en mostres amb baix contingut de cations, com per exemple el Ca i el Fe, es planteja la hipòtesi següent: durant el procés d'extracció amb la resina es trenca l'equilibri fòsfor / cations, ja que el fòsfor desapareix progressivament de la solució. En mostres amb elevats nivells de calci i ferro o altres cations, entren en competència la força d'extracció de la resina amb la força que realitzen els cations per a mantenir l'equilibri. Aquest problema, que dificulta l'extracció de fòsfor, queda reduït, i possiblement eliminat, en la nova metodologia que proposa la utilització conjunta d'una resina aniònica i una resina catiònica.(5)

4.2. Proves de creixement amb raigràs en contenidors, utilitzant diferents substrats.

Estudi de la variació de les diferents fraccions de fòsfor i de la resposta biològica de la planta

4.2.1. Localització i disseny de l'experiència

L'assaig, que fou dut a terme a la mateixa Escola, durà aproximadament uns 200 dies. Per tal de reduir al mínim possible l'error experimental, hom establí un disseny en quadrat llatí; concretament fou utilitzat un quadrat llatí de 4x4, amb 8 repeticions (vegeu figura 3 i fotografia 1). Com a resultat d'aquest disseny, hom obtingué

16 unitats en el quadrat llatí, i cadascuna era conformada per 8 testos. En total hi havia 32 repeticions (testos) per tractament.

4.2.2. Realització de l'experiència

L'assaig consistí a realitzar el seguiment del creixement del raigràs italià en quatre substrats; dos d'ells eren substrats convencionals: torba amb perleta (1:1; v:v) amb adobat complet N-P-K i torba amb perleta (1:1; v:v) amb adobat incomplet N-K, i els altres dos, compost de Blanes i compost de Tossa, eren productes procedents de l'aprofitament de residus orgànics.

Durant el transcurs de l'assaig hom prengué un seguit de mostres (5 mostres de teixit vegetal i 4 mostres de substrat) per a ésser analitzades. A la figura 4 són assenyalades les diferents fases de l'assaig. Hom pot observar-hi que, d'una manera cíclica, es produeixen les mateixes operacions: el mostreig de teixit vegetal (determinat per la integral tèrmica acumulada), seguit del mostreig de substrat (en superfície i fondària), i, finalment, l'adobat de manteniment.

4.2.3. Resultats i Discussió

Discussió respecte a l'anàlisi dels substrats

La disponibilitat de nutrients i la composició química d'un substrat varia al llarg d'un conreu, ja que es produeix una lleugera i progressiva mineralització de la matèria orgànica del substrat, així com una extracció de nutrients per part de la planta, i una pèrdua també de nutrients per aportacions d'aigües (ja siguin de reg, pluja, etc).

Tal com indica A.C. Bunt (2), la quantitat de fòsfor orgànic que es mineralitza i es converteix en assimilable en substrats convencionals dins contenidors, és molt petita durant el període de creixement. És per això que el requeriment en fòsfor ha d'ésser suplert mitjançant l'aplicació de fertilitzants fosfatats.

En aquest sentit, G.L. Terman, citat per Gracey (7), constata que les taxes d'aplicació de nutrients en experiments realitzats amb contenidors són massa baixes, i ho justifica en part pel major esgotament que es produeix en un volum d'un substrat dins un contenidor, respecte d'un volum equivalent de sòl en el camp.

A la taula 4 hi ha un quadre resum de tots els paràmetres referents a l'anàlisi de substrat, mesurats al llarg del temps. El pH i el %MO es mantenen força estables, mentre que la conductivitat disminueix durant l'hivern a causa de les pluges, i s'incrementa a l'estiu quan s'intensifiquen els regs. Continua observant-se que el pH i el %Ca del compost de Blanes són una mica superiors als del compost de Tossa; per això, la proporció de fòsfor assimilable (extracció amb acetat amònic 1M a pH = 7, i extracció amb la resina aniònica) és molt superior en les mostres del compost de Tossa que en les mostres del compost de Blanes (vegeu figura 5).

La marcada disminució de fòsfor en el substrat N-P-K durant l'assaig pot ésser deguda en part a pèrdues per rentats (pluja i regs), però principalment és causada per l'absorció efectuada per la planta; d'altra manera no s'explicarien els rendiments obtinguts en aquests substrats, mentre que la riquesa en fòsfor dels teixits vegetals segueix una evolució paral·lela al contingut en fòsfor del substrat (figures 5 i 6).

Discussió respecte a l'anàlisi del teixit vegetal

Un cop considerats els canvis produïts en els substrats, convé adreçar-se a la planta per tal de comprovar com hi han influït. Per avaluar la resposta de les plantes, hom estudia un paràmetre referent al seu creixement (la producció en matèria seca) i un altre referent a l'estat nutricional (la riquesa en fòsfor del teixit de la part aèria). A la taula 5 hi ha un quadre resum amb tots els paràmetres que fan referència a l'anàlisi del teixit vegetal, i a la figura 7 es troben representades gràficament totes aquestes dades.

A la figura 6 hi ha representades les produccions obtingudes en cada mostreig i per a cada substrat.

Els rendiments parcials en el substrat N-K són els més baixos, tal com era d'esperar, i decreixen encara més a partir del segon tall; de fet la relativa gran quantitat de matèria seca produïda en els dos primers talls és deguda a les reserves nutritives que conté la llavor (0,48% P₂O₅).

Mètodes extracció	Reactius per a:		Temps de:			pH dels reactius d'extracció	
	Extracció	Dissolució	Extracció	Dissolució	Calcinació		
Aigua. 1 Extracció	Aigua	_____	1 hora	_____	_____	5 a 6	
Aigua. 3 Extraccions	Aigua	_____	3 hores	_____	_____	5 a 6	
Acetat Amònic 1M pH = 7	Acetat Amònic	_____	1 hora	_____	_____	7,0	
Acetat Amònic 1M pH = 4,65	Acetat Amònic	_____	1 hora	_____	_____	4,65	
Resina d'Intercanvi Aniònica	Aigua	_____	12 hores	_____	_____	5 a 6	
Citrat Amònic amoniacal	Citrat Amònic	_____	2 hores	6-12 hores	3 hores	11,0	
Dissolució de cendres amb HCl 2 N	_____	HCl 2N	_____	6-12 hores	3 hores	_____	
Fusió de la mostra amb Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ (s)	H ₂ SO ₄ 9N i 2N	_____	_____	2 hores	_____	
Mètodes extracció	Quantitats de:			Temperatura de:			
	Mostra	Reactiu Extracció	Resina	Dissolvent de Centres	Extracció	Calcinació	Fusió
Aigua. 1 Extracció	1 gr.	60 ml.	_____	_____	Ambient	_____	_____
Aigua. 3 Extraccions	1 gr.	3.60 ml.	_____	_____	Ambient	_____	_____
Acetat Amònic 1M pH = 7	1 gr.	25 ml.	_____	_____	Ambient	_____	_____
Acetat Amònic 1M pH = 4,65	1 gr.	25 ml.	_____	_____	Ambient	_____	_____
Resina d'Intercanvi Aniònica	0,1 gr.	225 ml.	2,5 gr.	_____	Ambient	_____	_____
Citrat Amònic amoniacal	1 gr.	25 ml.	_____	5 ml.	65° C	475° C	_____
Dissolució de cendres amb HCl 2N	1-2 gr.	_____	_____	10 ml.	_____	450° C	_____
Fusió de la mostra amb Na ₂ CO ₃	0,5 gr.	5 gr.	_____	30 ml., 20 ml.	_____	450° C	80° C
Mètodes extracció	Dispersió dels Mètodes	Paràmetre Agronòmic que caracteritza		Cost dels Mètodes	Grau de Dificultat	Avaluació Global	
Aigua. 1 Extracció	13,7%	Fòsfor fàcilment assimilable		Barat	Senzill	★★	
Aigua. 3 Extraccions	10,4%	Fòsfor assimilable a curt termini		Barat	Senzill	★★★	
Acetat Amònic 1M pH = 7	5,3%	Fòsfor assimilable a curt termini		Mig	Senzill	★★★	
Acetat Amònic 1M pH = 4,65	2,7%	Fòsfor assimilable a mig termini		Mig	Senzill	★★★	
Resina d'Intercanvi Aniònica	4,0%	Fòsfor assimilable a mig termini		Car	Difícil	★★★	
Citrat Amònic amoniacal	3,9%	Fòsfor assimilable a mig termini		Car	Difícil	★★	
Dissolució de cendres amb HCl 2N	0,7%	Fòsfor Total		Mig	Senzill	★★★	
Fusió de la mostra amb Na ₂ CO ₃	3,5%	Fòsfor Total		Car	Difícil	★★	

En el substrat N-P-K la producció s'incrementa en cada mostreig fins a estabilitzar-se, a costa d'una disminució progressiva del contingut de fòsfor del teixit.

Pel que fa al compost de Blanes i al compost de Tossa els rendiments són paral·lels, bé que una mica superiors els obtinguts pel compost de Tossa.

La riquesa en fòsfor del teixit, expressada en %P₂O₅, reportà uns resultats molt diferenciats que concorden força amb el fòsfor assimilable de què disposaven (vegeu figura 7).

Com a conseqüència de considerar els rendiments i els continguts en fòsfor del teixit, apareix el concepte d'extracció que vindria a representar la quantitat absoluta de fòsfor extreta per la planta.

Aquestes extraccions, parcials i acumulades, es poden expressar per unitat de volum (mg P₂O₅/8 testos) i per unitat de pes (mg P₂O₅/Kg substrat) (vegeu taula 5).

Quan les extraccions s'expressen per unitat de volum els resultats són força significatius: l'extracció efectuada pel raigràs crescut en el substrat N-K és quasi inapreciable, mentre que en la resta de substrats és considerable; les majors extraccions de fòsfor pel raigràs es produeixen en el compost de Tossa i en quantitats inferiors en el compost de Blanes, i encara més petites en el substrat N-P-K.

Ara bé, quan les extraccions s'expressen per unitat de pes (en funció de la densitat aparent dels substrats), resulta que el raigràs crescut en el substrat N-P-K és el que extreu més fòsfor, seguit del raigràs del compost de Tossa, el del compost de Blanes i el del substrat N-K (figura 7).

4.2.4. Estudi estadístic

En aquest apartat hom pretén d'esbrinar bàsicament si hi ha relació possible, i amb quin grau, entre els mètodes d'extracció química i el mètode d'extracció biològica. L'eina estadística utilitzada un altre cop és la correlació.

Els resultats indiquen que hi ha molta més correlació entre els mètodes químics i el contingut de fòsfor dels teixits vegetals, que no pas entre els mètodes químics i l'extracció de fòsfor per la planta; això semblaria lògic si hom entén que en l'extracció biològica de fòsfor hi compten no tan sols el contingut o riquesa de fòsfor del teixit sinó també la producció de matèria seca. La producció depèn de molts altres factors interactius i no tan sols del fòsfor disponible d'un substrat; ni tan sols de la quantitat de nutrients disponibles. Només quan la quantitat de fòsfor assimilable es converteix en un factor limitant de la producció sí que s'estableix una relació causal efecte molt estreta entre el contingut de fòsfor del teixit i la producció.

Altres treballs en el mateix sentit (11) han trobat més correlació amb els mètodes químics utilitzant els continguts de fòsfor del teixit, que no pas les extraccions de fòsfor.

Les correlacions obtingudes entre els mètodes d'extracció química i els continguts de fòsfor en teixit no permeten declarar cap mètode, d'una forma absoluta, com el de més bona correlació amb la resposta vegetal. El mètode d'extracció amb acetat amònic 1M a pH = 7 explica més bé (té més bones correlacions) els dos primers mostres de teixit vegetal i, a partir del tercer tall, tant el mètode d'extracció amb la resina d'intercanvi com el mètode de fòsfor total tenen correlacions excel·lents.

	H	I	J	K	L	M	N
I	0.995*						
J	0.963	0.980*					
K	0.939	0.951	0.945				
L	0.938	0.952	0.952	0.994*			
M	0.905	0.296	0.946	0.955	0.975		
N	0.865	0.894	0.883	0.953	0.962	0.952	
O	0.817	0.856	0.873	0.933	0.946	0.954	0.988*

(*): Es consideren molt bons coeficients de correlació ($r > 0.98$).

	H	I	J	K	L	M	N
I	0.127						
J	0.888	0.478					
K	1.463	1.177	1.319				
L	1.492	1.153	1.148	0.147			
M	2.288	1.736	1.285	1.074	0.605		
N	3.245	2.557	2.814	1.123	0.916	1.144	
O	4.403	3.446	3.047	1.602	1.291	1.109	0.281

taula 2. Matrius de Coeficients de Correlació (a dalt) i de Coeficients de Dissimilitud (a baix) dels diferents mètodes analítics.

Dies Comp.	Aigua -1- Extrac.	Aigua -3- Extrac.	Acetat Amònic pH = 7	Acetat Amònic pH = 4,65	Resina Interc. Aniònica	Citrat Amònic	Fòsfor Total Calcín.	Fòsfor Total Fusió	Nomenclatura
	398,5 3574,5 151,3 63,8 254,0 533,5	944,8 6158,3 271,6 219,9 580,9 1222,2	514,0 4955,0 164,9 93,0 143,7 750,0	1378,4 13526,6 526,6 454,6 1313,2 5420,9	1687,3 15115,1 512,4 579,5 2143,1 5762,9	2213,8 14595,5 408,9 598,2 3909,4 4258,5	3729,3 22208,5 628,0 1239,2 7168,5 12535,6	3838,7 20654,5 678,9 1196,7 7190,5 12383,6	PCD-14-6 Bèlgica-3 T. Sphagnum T. Negra Mat. com. C. Esc + Dep;
1 36 155	193,5 167,1 193,3	520,9 464,7 435,3	157,7 115,3 248,3	400,0 398,4 356,3	575,6 620,7 978,9	553,0 376,0 476,0	1113,7 926,1 933,3	1100,0 947,7 1245,9	R-1 R-3 R-7
12 28 47 57 68 89	207,2 461,3 402,2 417,7 318,5 290,9	536,5 974,7 864,7 780,0 670,0 735,2	513,7 1174,6 674,3 720,4 658,8 795,4	1584,8 2475,3 1319,7 1828,2 2196,9 3381,3	2532,1 2967,8 1791,6 2639,6 3072,9 4191,3	3836,9 2794,1 1954,5 3035,5 4567,5 4970,9	4983,7 4310,5 2421,6 3916,2 5455,9 6858,0	5146,6 4647,4 2728,3 4232,7 5866,5 7663,4	BB-2 BB-3 BB-5 BB-6 BB-7 BB-9
15 30 39 66 71 85 95	1957,7 1460,0 962,2 540,2 455,1 615,6 622,6	3232,8 2283,3 1576,8 939,6 1117,8 1319,3 1098,8	2972,5 2302,1 1518,2 1015,4 750,5 900,8 1042,9	4975,0 4573,6 3954,5 3526,0 2902,2 4033,4 4074,3	7070,5 6466,7 5410,5 4489,3 3972,2 5327,7 5192,2	5411,0 5592,1 4619,4 4043,1 2794,0 3604,3 5362,3	10297,3 6684,2 5207,5 5243,7 4798,4 6980,4 6662,6	10652,5 7948,8 6037,5 5639,3 4750,8 6673,4 7609,3	B-2 B-3 B-5 B-7 B-8 B-9 B-10
	114,0 325,2 162,4 504,4 360,2 950,1 720,5 822,4 620,0 608,4	190,0 570,2 306,8 927,1 663,5 1964,5 1630,4 1856,6 1515,5 1472,0	386,8 1120,9 516,8 394,9 345,5 1482,4 1553,7 1239,2 1616,3 1707,7	764,1 3256,2 1378,6 728,8 444,3 3330,2 3365,9 2610,6 3456,6 4039,5	775,7 3994,9 1500,0 882,2 879,8 4738,3 4435,8 4679,1 5122,2 4307,2	1260,9 6609,9 2300,2 587,0 615,0 7594,8 5545,2 6570,0 6159,0 5129,0	1373,6 9061,9 2229,2 2105,5 2105,0 10489,0 9258,5 11109,7 9645,2 7098,4	2106,9 10386,4 3007,2 1765,4 1847,3 11244,0 10116,9 10461,7 10968,7 9347,9	0 inicial 2 inicial 3 inicial 4 (0) 73 (0) 10 (1) 77 (1) 16 (2) 81 (2) 85 (3)

Taula 3. Taula General de Resultats. (Tots els valors de fòsfor estan expressats en ppm).

% M.O.	pH	Cond μmhos	% Ca	% Mg	% Fe	% Cox	C / N	% GD
33,4	6,9	550	6,4	0,3	0,5	19,4	35,2	49,0
43,3	7,5	1300	1,8	0,5	0,8	—	—	—
98,4	3,7	140	0,3	0,1	0,2	42,0	82,7	43,0
43,0	7,7	1900	10,7	0,5	0,5	14,7	47,1	59,0
49,3	8,5	1200	3,0	0,2	0,7	33,3	24,2	28,1
33,1	7,2	1200	4,4	0,4	1,1	17,6	11,5	—
65,7	6,7	220	2,4	0,4	0,7	29,9	65,6	57,4
63,2	6,6	270	2,1	0,2	0,7	—	—	—
53,2	6,4	190	2,5	0,2	0,7	24,2	57,2	70,2
65,1	8,6	1100	5,6	0,2	1,0	29,6	30,5	—
73,1	6,9	750	4,0	0,2	1,0	33,2	34,7	—
71,0	6,7	600	3,2	0,2	0,5	32,2	34,9	—
62,6	7,0	800	4,8	0,2	0,9	28,5	30,9	52,0
66,1	7,4	700	6,1	0,3	1,1	—	—	—
63,8	7,2	800	4,3	0,2	0,9	29,0	25,0	—
44,1	6,4	300	3,1	0,4	0,5	20,0	16,8	—
39,3	6,5	280	2,2	0,2	0,5	17,8	14,6	—
43,1	6,6	320	1,8	0,2	0,6	19,6	19,3	—
47,4	6,8	385	2,5	0,2	0,6	21,5	20,0	—
39,4	6,9	250	2,0	0,2	0,8	—	—	—
39,9	6,8	340	2,3	0,2	0,6	18,1	21,0	68,5
34,8	6,6	450	2,8	0,2	0,7	15,8	18,8	—
9,6	8,2	175	4,2	0,6	0,4	—	—	—
20,7	7,4	550	6,4	0,2	0,3	—	—	—
23,3	7,6	360	13,8	0,4	0,5	—	—	—
10,2	8,5	130	4,2	0,3	0,8	—	—	—
8,8	8,6	140	3,6	0,2	0,5	—	—	—
15,8	7,1	345	7,1	0,2	0,4	—	—	—
16,5	7,4	295	7,7	0,2	0,3	—	—	—
15,1	7,2	320	8,1	0,2	0,4	—	—	—
14,3	7,6	270	9,7	0,3	0,3	—	—	—
11,2	7,5	300	6,5	0,2	0,2	—	—	—

Mostra	Mostreig	Dies Cultiu	Extraccions de fòsfor				Altres paràmetres					
			Acetat Amònic pH=7	Resina d'Intracavi	Fòsfor Total per Calcificació	% M.O.	pH	Conductivitat $\mu\text{mhos/cm}$	%Ca	%Fe	%Mg	
Substrat N-K	Primer	0	138,2	322,7	365,5	42,3	6,9	390	—	—	—	
	Segon	120	136,1	250,8	475,1	42,4	6,9	370	—	—	—	
	Tercer	147	258,7	198,1	379,4	42,8	7,0	780	—	—	—	
	Quart	197	276,8	146,9	427,8	44,8	7,3	1970	—	—	—	
Substrat N-P-K	Primer	0	516,9	946,0	997,9	40,2	6,7	430	—	—	—	
	Segon	120	231,6	446,8	622,0	43,4	7,0	320	—	—	—	
	Tercer	147	218,7	420,7	532,0	44,1	7,1	800	—	—	—	
	Quart	197	228,7	149,2	440,5	44,6	7,1	1230	—	—	—	
Compost de Blanes	Primer	0	588,0	2394,9	6709,2	51,1	7,2	1230	9,7	1,4	0,6	
	Segon	120	709,8	2489,1	6487,9	45,2	7,3	450	—	—	—	
	Tercer	147	742,1	2846,6	6562,9	46,2	7,4	580	—	—	—	
	Quart	197	659,9	2543,2	6672,4	46,6	7,5	770	9,5	1,4	0,7	
Compost de Tossa	Primer	0	764,0	5214,9	8571,4	32,7	6,7	730	4,5	1,1	0,7	
	Segon	120	987,5	5808,8	9009,3	33,7	7,0	330	—	—	—	
	Tercer	147	911,6	6021,7	9253,4	34,8	6,9	470	—	—	—	
	Quart	197	991,5	6462,4	9062,7	33,8	7,0	570	3,9	1,1	0,6	

Taula 4. Paràmetres referents a les anàlisis dels substrats utilitzats en les Proves de Creixement. (Els valors de fòsfor estan expressats en ppm).

Mostra	Mostreig	Dies Cultiu	% M.O. Teixit	Rendiment		Contingut en fòsfor % P ₂ O ₅	Extraccions			
				Parcial gr / 8 testos	Acumulat		Parcials mg. P ₂ O ₅ / 8 testos	Acumulades	Parcials mg. P ₂ O ₅	Acumulades
Substrat N-K	Primer	68	86,2	2,8	2,8	0,32	9,0	4,0	4,0	4,0
	Segon	117	91,9	4,5	7,3	0,11	13,9	2,2	6,2	6,2
	Tercer	145	92,2	2,5	9,8	0,12	16,9	1,3	7,5	7,5
	Quart	174	91,2	1,6	11,4	0,10	18,5	0,7	8,2	8,2
	Cinquè	196	81,5	1,0	12,4	0,10	19,5	0,4	8,6	8,6
Substrat N-P-K	Primer	68	86,3	4,2	4,2	1,05	44,1	19,8	19,8	19,8
	Segon	117	89,7	10,3	14,5	0,82	128,8	38,1	57,9	57,9
	Tercer	145	87,0	18,7	33,2	0,50	222,3	42,0	99,9	99,9
	Quart	174	89,0	21,0	54,2	0,25	274,9	23,7	123,6	123,6
	Cinquè	196	90,4	24,4	78,6	0,20	323,8	21,9	145,5	145,5
Compost de Blancs	Primer	68	83,3	5,2	5,2	0,92	47,8	8,4	8,4	8,4
	Segon	117	85,5	12,6	17,8	1,26	206,3	27,7	36,1	36,1
	Tercer	145	85,2	19,3	37,1	1,00	399,3	33,8	69,9	69,9
	Quart	174	84,9	13,9	51,0	0,85	517,7	20,7	90,6	90,6
	Cinquè	196	88,7	24,0	75,0	0,66	676,1	27,7	118,3	118,3
Compost de Tossa	Primer	68	82,4	6,6	6,6	1,50	99,0	12,5	12,5	12,5
	Segon	117	84,7	12,3	18,9	1,61	296,7	24,9	37,4	37,4
	Tercer	145	82,1	18,4	37,3	1,58	587,4	36,6	74,0	74,0
	Quart	174	82,8	13,8	51,1	1,32	768,9	22,8	96,8	96,8
	Cinquè	196	86,4	25,1	76,2	1,05	1032,5	33,2	130,0	130,0

Taula 5. Paràmetres referents a les anàlisis del teixit vegetal, efectuades durant les Proves de Creixement. (Els valors de fòsfor estan expressats en ppm).

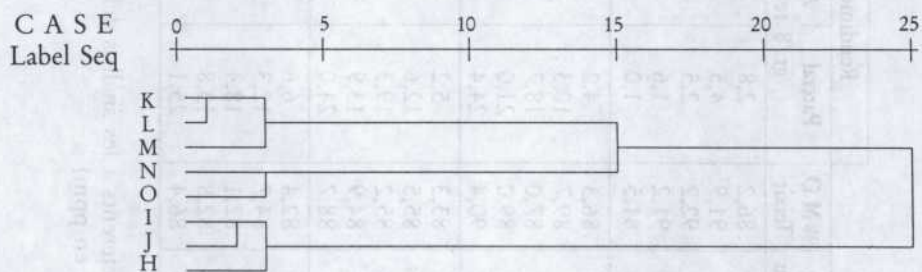
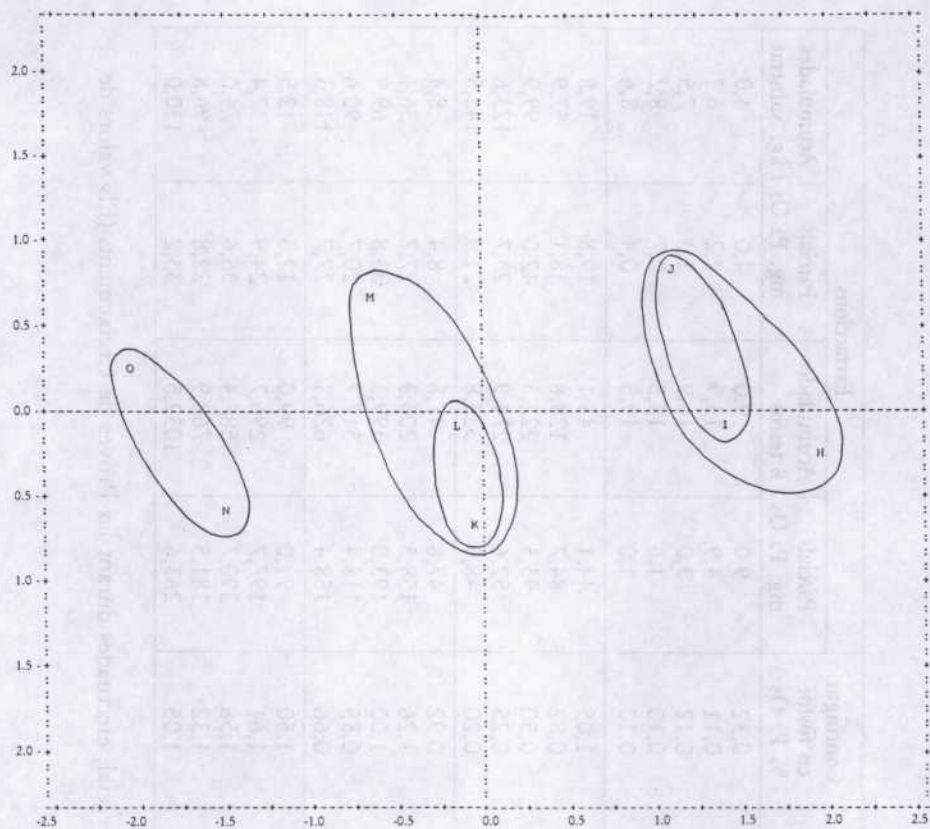
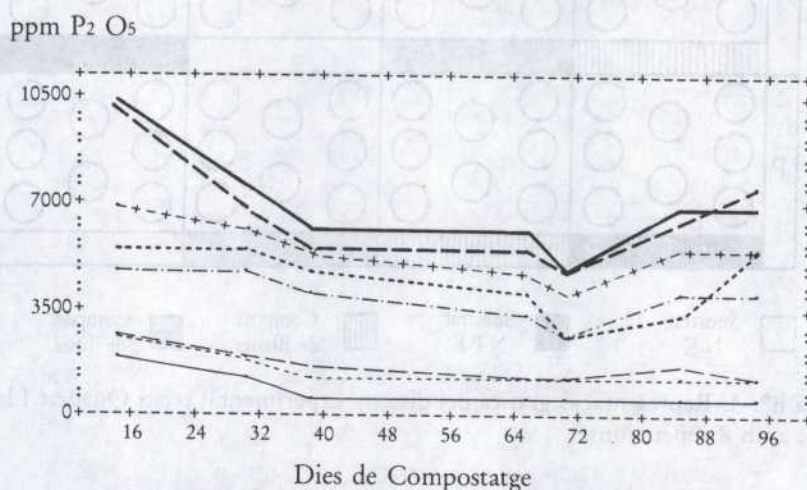
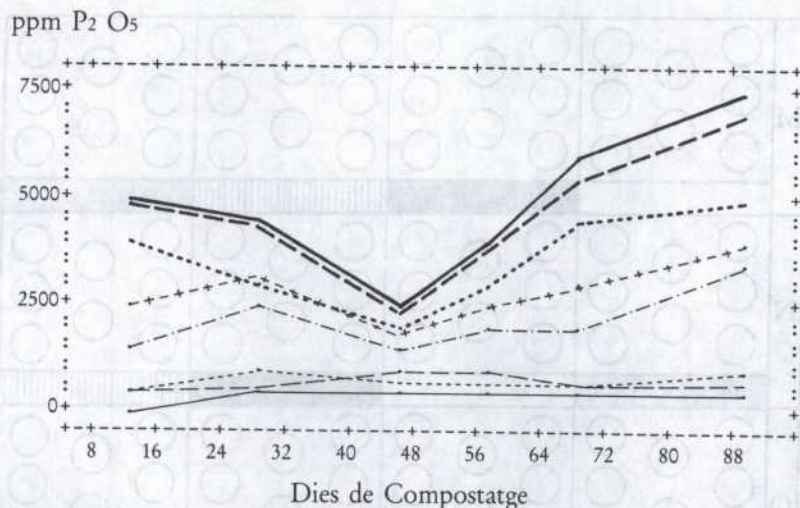


Figura n°. 1. Configuració en dues dimensions de les interrelacions dels mètodes d'extracció de fòsfor (a dalt). Agrupació, mitjançant un dendrograma, dels mètodes d'extracció de fòsfor (a baix).



Identificació:

- [—————] 1 Extracció amb aigua
- [-----] 3 Extraccions amb aigua
- [.....] Extracció amb Acetat Amònic 1M pH = 7
- [— · — · — · — · — · — ·] Extracció amb Acetat Amònic 1M pH = 4,65
- [— + — + — + — + — + — +] Extracció amb la Resina d'Intercanvi Aniónic
- [.....] Extracció amb Citrat Amònic Amoniacal
- [-----] Fòsfor Total per calcinació
- [—————] Fòsfor Total per fusió

Figura n°. 2. Evolució dels continguts de fòsfor, en funció dels diferents mètodes d'extracció de fòsfor, durant els processos de compostatge de les mostres de Blanes (a dalt) i de les mostres de Tossa (a baix).

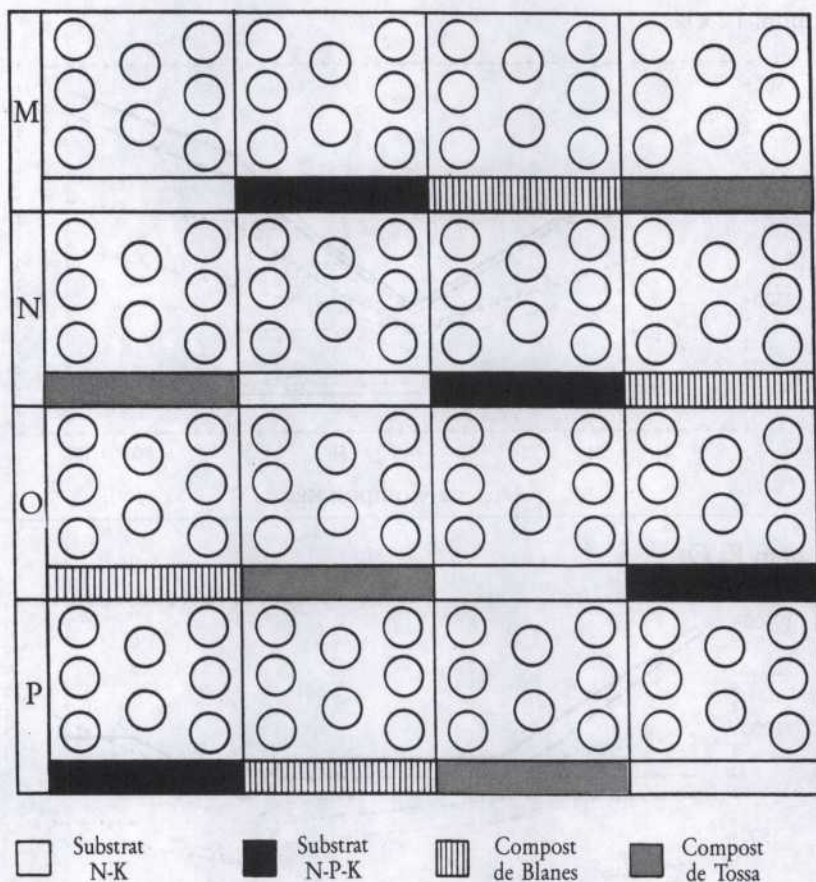


Figura n.º 3. Representació gràfica del disseny experimental triat: Quadrat Llatí de 4 x 4, amb 8 repeticions.



Foto 1. Aspecte representatiu del Raigràs en els diferents tractaments, abans del quart tall.

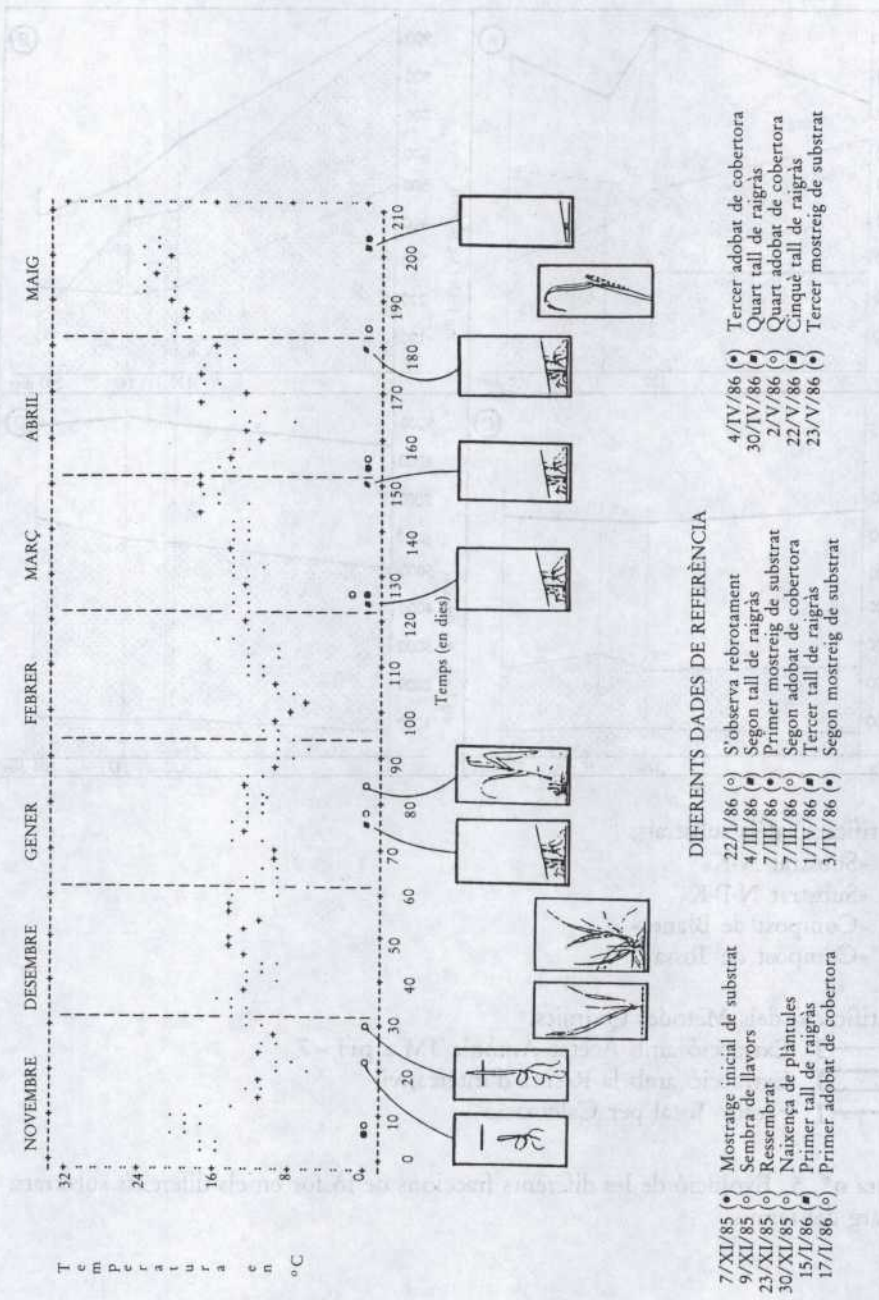
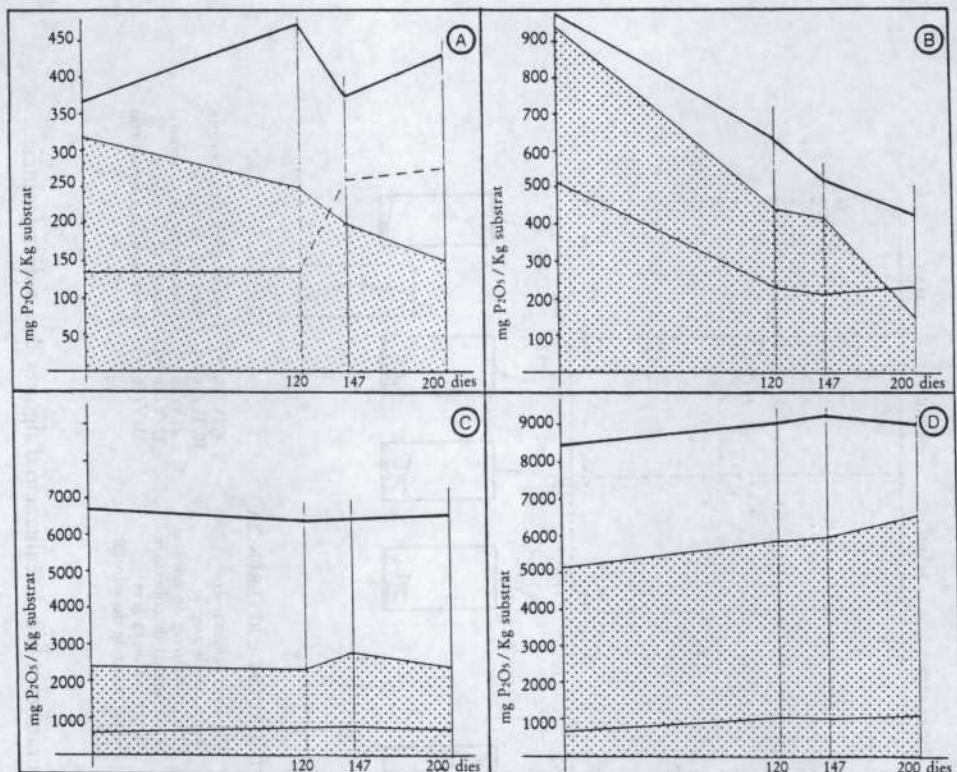


Figura n.º 4. Evolució de la temperatura mitjana durant el cultiu. Localització d'algunes dades de referència.



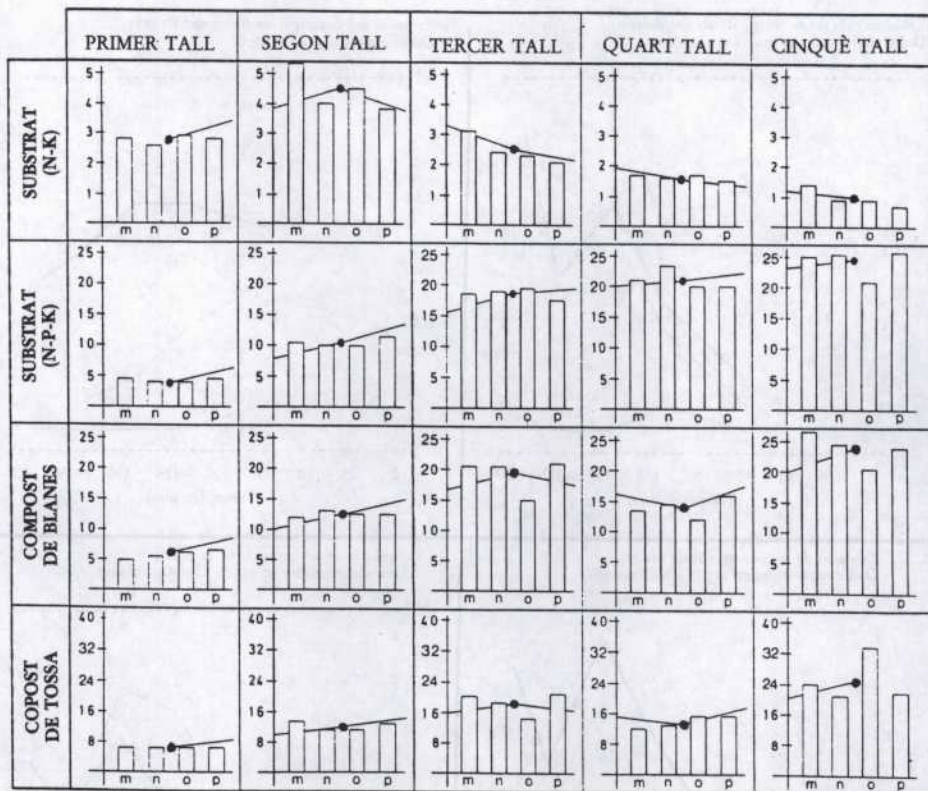
Identificació dels substrats:

- (A) «Substrat N-K»
- (B) «Substrat N-P-K»
- (C) «Compost de Blanes»
- (D) «Compost de Tossa»

Identificació dels Mètodes Químics:

- [—] Extracció amb Acetat Amònic 1M a pH = 7
- [····] Extracció amb la Resina d'Intercanvi
- [—] Fòsfor Total per Calcinació

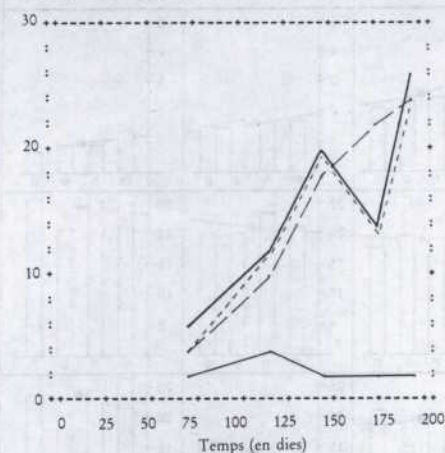
Figura n°. 5. Evolució de les diferents fraccions de fòsfor en els diferents substrats, al llarg del temps.



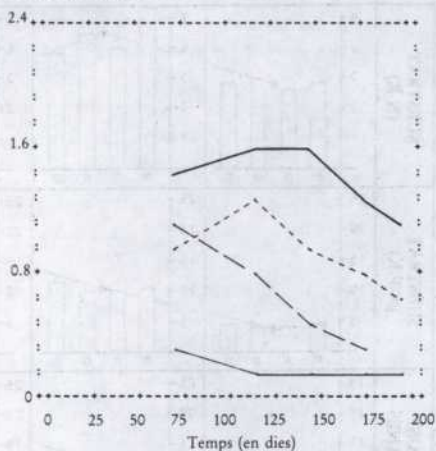
Nota: Les dades són expressades en grams de matèria seca per 8 tests d'un mateix tractament i repetició.

Figura nº. 6. Representació gràfica de les produccions de raigràs en diferents substrats, durant l'assaig.

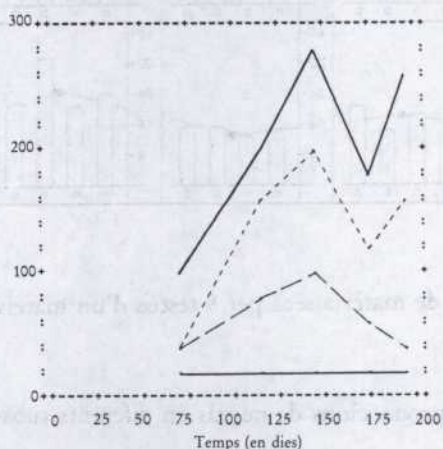
Evolució dels rendiments parcials del Raigràs.
Dades expressades en grams m.s./8 testos.



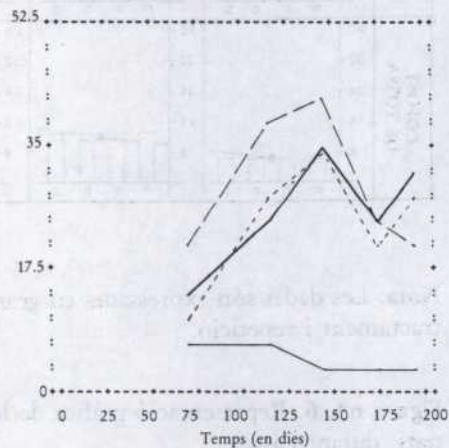
Evolució del contingut en fòsfor del Raigràs.
Dades expressades en % P₂O₅



Evolució de les extraccions de fòsfor
Dades expressades en mg P₂O₅/8 testos



Evolució de les extraccions de fòsfor.
Dades expressades en mg P₂O₅/Kg. substrat.



Identificació:

- [—————] Substrat N-K
- [-----] Substrat N-P-K
- [.....] Compost de Blanes
- [— · — · —] Compost de Tossa

Figura n^o. 7. Evolució dels Rendiments parcials, del Contingut en fòsfor i de les Extraccions parcials del Raigràs durant les Proves de Creixement.

BIBLIOGRAFIA

1. AMER, F. i ALTRES. 1955. «*Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and P^{32} equilibration*» Plant and Soil VI, nº. 4.
2. BUNT, A.C. 1986. «*Problems in the Analysis of Organic and lightweight potting substrates*». *Simposium Interpretation of extraction and nutrient determination procedures for organic potting substrates*. Hortscience Vol. 21 (2).
3. COOKE, I. J., HISLOP, J. 1962. «*Use of anion-exchange resin for the assessment of available soil phosphate*». Soil Science Vol. 96, p. 308-312.
4. COTTENIE, A., KIEKENS, L. 1980. «*Phosphorus analysis in soils*», *Phosphorus in sewage sludge and animal waste slurries*. Proceedings EEC Seminar.
5. DALAL, R.C. 1985. «*Comparative prediction of yield response and phosphorus uptake from soil using anion and anion-cation exchange resins*». Soil Science Vol. 139, nº. 3.
6. GIRÓ, F. 1987. «*Estudi d'alguns mètodes de determinació de fòsfor assimilable en diversos composts utilitzables com a substrats*». Treball Final de Carrera. Àrea de Química. Escola Superior d'Agricultura de Barcelona.
7. GRACEY, H.I. 1984. «*Availability of phosphorus in organic manures compared with monoammonium phosphate*». Agricultural Wastes Vol. 11, p. 133-141.
8. KANEHIRO, Y., SHERMAN, G. D. 1979. «*Fusion with sodium carbonate for total elemental analysis*». Methods of soil analysis. Wisconsin (USA).
9. OJALA, J.C., i altres. 1983. «*Comparison of soil phosphorus extractants as predictors of mycorrhizal dependency*». Soil Science Soc. Amer. J. Vol. 47 p. 958-962.
10. OLSEN, S.R., DEAN, L.A. 1979. «*Phosphorus*». Methods of soil analysis. Wisconsin (USA).
11. PRABHAKARAN, K.P., MENGEL, K. 1984. «*Importance of phosphate buffer power for phosphate uptake by rye*». Soil Science Soc. Amer. J. Vol. 48. p. 92-95.
12. SIBBESEN, E. 1977. «*A Simple ion-exchange resin procedure for extracting plant-available elements from soil*». Plant and Soil Vol. 46 p. 665-669.
13. SIBBESEN, E. 1978. «*An investigation of the anion-exchange resin method for soil phosphate extraction*». Plant and Soil Vol. 50 p. 305-325.
14. SIBBESEN, E. 1983. «*Phosphate soil tests and their suitability to assess the phosphate status of soil*». Department of Soil Fertility and Plant Nutrition. The Royal Veterinary and Agricultural University.
15. STAHLBERG, S. 1980. «*A new extraction method for estimation of plant-available P, K and Mg*». Acta Agriculturae Scandinavica, Vol. 30 (1) p. 93-107.
16. VAN DER PAAUW, F. 1971. «*An effective water extraction method for the determination of plant-available soil phosphorus*». Plant and Soil Vol. 34 p. 467-481.
17. WARNCKE, D.D. 1983. «*Analyzing greenhouse media by the saturation extraction method*». Preprint.
18. YUFERA, P. 1973. «*Química Agrícola*». Vol. 1, Ed. Alhambra. Madrid.