ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

HELLENIC
MEDITERRANEAN
UNIVERSITY
DEPARTMENT *of* AGRICULTURE

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗΣ 3,4-DIMETHYLPYRAZOLE PHOSPHATE (DMPP) ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ»

ΕΙΡΗΝΗ ΠΑΠΑΖΟΓΛΟΥ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ, 2019

ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

ΚΑΘ. ΠΑΠΑΔΑΚΗ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

ΚΑΘ. ΑΛΥΣΣΑΝΔΡΑΚΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ

ΚΑΘ. ΤΣΟΡΑΓΛΟΣ ΠΑΝΤΕΛΕΗΜΩΝ

ΤΟ ΕΡΓΟ ΑΥΤΟ ΥΛΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή ξεκίνησε και ολοκληρώθηκε στο εργαστήριο Εδαφολογίας του τμήματος Τεχνολόγων Γεωπόνων της Σχολής Τεχνολογίας Γεωπονίας & Τεχνολογίας Τροφίμων, του ΤΕΙ Κρήτης. Αυτή τη στιγμή που το έργο έχει ολοκληρωθεί, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια Δρ. Παπαδάκη Αναστασία για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ στο εργαστήριό της και να προσπαθήσω να φέρω σε πέρας ένα, όπως αποδείχθηκε, δύσκολο έργο. Η συμβολή της στον εμπλουτισμό των γνώσεών μου στον τομέα της εδαφολογίας και της θρέψης φυτών, καθώς και η διαρκής στήριξή της και η ένδειξη εμπιστοσύνης στο πρόσωπό μου, χαίρουν σημαντικής ευγνωμοσύνης. Ταυτόχρονα, συνέβαλλε σημαντικά στην επίδειξη μεθοδικότητας σε κάθε τομέα, καθώς και στην οργάνωση και στην τάξη τόσο σε εργασιακό και αλλά και σε επιστημονικό επίπεδο.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το εκπαιδευτικό προσωπικό του τμήματος, καθώς συνέβαλλε σημαντικά στην κατάκτηση της γνώσης μου στον τομέα της Γεωπονίας, καθώς και στην περαιτέρω κίνηση του ήδη υπάρχοντος ενδιαφέροντός μου για τις θετικές επιστήμες. Ευχαριστίες οφείλονται επίσης και για την σωστή καθοδήγησή τους στους τομείς της έρευνας και της μελέτης.

Τέλος, πολλά ευχαριστώ αξίζουν στα μέλη της οικογένειάς μου καθώς και στους φίλους μου, για την διαρκή τους στήριξη από την αρχή έως το πέρας των σπουδών μου, καθώς και για τη συμπαράσταση και για την πρακτική βοήθεια που μου παρείχαν για τη διεκπεραίωση της παρούσας πτυχιακής διατριβής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ..... **V**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ..... **VI**

ΛΙΣΤΑ ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΩΝ ..... **VIII**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ..... **IX**

ABSTRACT ..... **XI**

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ **1**

1.1 Η καλλιέργεια της ελιάς 1

1.1.1 Βοτανική ταξινόμηση και μορφολογικά χαρακτηριστικά της ελιάς 2

1.1.2 Καλλιεργητικές φροντίδες και ανάγκες του ελαιοδένδρου 5

1.2 Το αζωτο στο εδαφος 9

1.2.1 Ο ρολος, οι μορφες και η απορροφηση του αζωτου στο εδαφος 9

1.2.2 Οι απωλειες του εδαφικου αζωτου 10

1.3 Λιπασματα βραδειας απελευθερωσης: Οι τυποι και η χρηση τους 11

1.3.1 Ο ρολος των παρεμποδιστων νιτροποιησης στη γεωργικη εφαρμογη 12

1.3.2 Η εξελιξη των παρεμποδιστων νιτροποιησης, η δραση τους και η δημιουργια του DMPP 13

1.3.3 Τα πλεονεκτηματα των λιπασματων με παρεμποδιστες νιτροποιησης εναντι των απλων νιτρικων 15

1.3.4 Η διαφοροποιηση του DMPP σε συγκριση με παλαιοτερους παρεμποδιστες νιτροποιησης 16

1.4 Σκοπος και περιεχομενο της εργασιας 17

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ **19**

2.1 Υλικα και δοσεις εφαρμογης 19

2.2 Εγκατασταση πειραματος 20

2.3 Δειγματοληψιες εδαφους και διαλυματος απορροης 23

2.4 Αναλυσεις εδαφους 24

2.4.1 Κοκκομετρικη αναλυση 24

2.4.2 Προσδιορισμος ελευθερου ανθρακικου ασβεστιου 26

2.4.3 Προσδιορισμος οργανικης ουσιας 27

2.4.4 Προσδιορισμος pH στο εκχυλισμα κορεσμου 28

2.4.5 Προσδιορισμος υδατοδιαλυτων αλατων στο εκχυλισμα κορεσμου 30

2.4.6 Προσδιορισμος αφομοιωσιμου φωσφορου 31

2.4.7 Προσδιορισμος NH_4^+-N 32

2.4.8 Προσδιορισμος NO_3^--N 34

2.5 Αναλυσεις διαλυματων απορροης 36

2.5.1 Προσδιορισμος pH στο διαλυμα απορροης 36

2.5.2 Προσδιορισμος υδατοδιαλυτων αλατων στο διαλυμα απορροης 36

2.5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΦΟΜΟΙΩΣΙΜΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ 36
2.5.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ NH_4^+-N....37
2.5.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ NO_3^-N....38

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ 39

3.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ....39
3.2 Η ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΑΠΟΡΡΟΗΣ 42

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ....46

4.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 46
4.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ....47

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 48

ΛΙΣΤΑ ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΩΝ

***Πίνακας 1**: Οι συντομεύσεις που χρησιμοποιούνται μέσα στο κείμενο και στις Εικόνες / Σχήματα*

Σύντμηση	**Πλήρες όνομα**
l	*Λίτρο*
ha	*Εκτάριο*
στρμ	*Στρέμμα*
tn	*Τόνοι*
min	*Λεπτό*
h	*Ώρα*
kg	*Κιλά*
mg	*Χιλιογραμμάρια*
sec	*Δευτερόλεπτο*
cm	*Εκατοστό*
mm	*Χιλιοστό*
g	*Γραμμάριο*
ml	*Μιλιλίτρ*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η καλλιέργεια της ελιάς αποτελεί μία από τις σημαντικότερες προσοδοφόρες καλλιέργειες της χώρας αλλά και της Κρήτης, καθώς η μεγαλύτερη ζήτηση και παραγωγή της φαίνεται να πραγματοποιούνται στις χώρες της Μεσογείου. Κάθε χρόνο εξαιτίας του κλαδέματος καθώς και της συγκομιδής του ελαιόκαρπου απομακρύνονται μεγάλα ποσά αζώτου από το φυτό. Αυτό το άζωτο αναπληρώνεται κάθε χρόνο με την κατάλληλη βασική λίπανση, συνήθως με τη μορφή αμμωνίας, νιτρικών ή ουρίας, καθώς είναι ένα στοιχείο με μεγάλη σημαντικότητα για την ανάπτυξη των φυτών.

Εξαιτίας της εύκολης έκπλυσης των νιτρικών ιόντων του εδάφους και της μικρής παραμονής τους στο εδαφικό διάλυμα, από τη δεκαετία του 1950 ξεκίνησε η δημιουργία των αναστολέων της νιτροποίησης, τόσο για τη μείωση της έκπλυσης όσο και για την σταδιακή απελευθέρωση των νιτρικών στο έδαφος. Τα τελευταία 20 έτη περίπου χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα ο αναστολέας νιτροποίησης 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) καθώς μετά από ελέγχους φυτοτοξικότητας και άλλων προϋποθέσεων που έπρεπε να πληροί ως αναστολέας νιτροποίησης φαίνεται να επιτυγχάνει την μείωση της ταχύτητας της μετατροπής του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικό.

Μέσω της παρούσας πτυχιακής διατριβής, αξιολογήθηκε η επίδραση του αναστολέα νιτροποίησης DMPP στον ρυθμό νιτροποίησης του εδάφους σε σύγκριση με την εφαρμογή ενός απλού λιπάσματος θειικής αμμωνίας, σε συνδυασμό με τη χρήση λεοναρδίτη ως οργανική ουσίαα σε πείραμα γλάστρας. Έγινε χρήση λιπάσματος απλής θειικής αμμωνίας και θειικής αμμωνίας με DMPP. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσα από τις κατάλληλες αναλύσεις στα δείγματα εδάφους και διαλυμάτων απορροής, εμφάνισαν σημαντικό ενδιαφέρον, καθώς παρατηρήθηκε υψηλότερη συγκέντρωση αμμωνιακών κατιόντων στις επεμβάσεις με DMPP έναντι με εκείνες με το απλό λίπασμα θειικής αμμωνίας, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάστηκε μία σταδιακή μείωση στα αμμωνιακά ανιόντα και κατ’ επέκταση συμπεραίνεται η σταδιακή απελευθέρωση των νιτρικών στο έδαφος.

Τελικά, μετά την περιγραφή των αναγκών της καλλιέργειας της ελιάς σε άζωτο και σε άλλα θρεπτικά στοιχεία, καθώς και την αναφορά στα λιπάσματα βραδείας απελευθέρωσης και πιο συγκεκριμένα στη χρήση των αναστολέων νιτροποίησης και των χαρακτηριστικών του

DMPP, παρουσιάζονται στατιστικά οι προαναφερθείσες παρατηρήσεις. Κατ' επέκταση, η δράση των αναστολέων νιτροποίησης, και συγκεκριμένα του DMPP, στην αζωτούχα λίπανση αποτελεί σημαντικό εργαλείο για την αρτιότερη αξιοποίηση του αζώτου, ενώ η περεταίρω έρευνα σχετικά με τη δράση του στις χημικές διαδικασίες του εδάφους και της αποτελεσματικότητάς του αποτελούν πολύ σημαντικό κεφάλαιο για τη μελλοντική τους χρήση.

Λέξεις-κλειδιά: Ελιά, Λίπανση, Οργανική ουσία, Έδαφος, Νιτροποίηση, Παρεμποδιστές νιτροποίησης, 3,4-dimethylpyrazole phosphate, DMPP, Αμμωνιακό άζωτο, Νιτρικό άζωτο

ABSTRACT

The olive cultivation constitutes one of the most profitable cultivations of Greece and Crete, since it appears to attain the greatest demand and production in the Meditarrenean countries. There are great annual losses of nitrogen due to the pruning and the olive fruit harvest. This nitrogen is replenished annually with the proper fertilization, usually in the form of ammonial nitrogen, nitrate or urea, since it is a nutrient of great importance in plant's growth, as it is located in proteins, synenzymes, amino acids and in many more compounds of vital importance.

Due to the easy nitrate rinsing and their short stay in the soil solution, the creation of nitrification inhibitors started in the early fifties. Over the last twenty years the nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) is being commnly used as after phytotoxicity tests and, fullifilling specific cretirias as a nitrification inhibitor, it appears to accomplish the speed reduction of ammonical nitrogen to nitrate.

The present senior thesis aims to asses the impact of nitrification inhibitor DMPP in the rate of nitrification compared to the application of an ammonium suphate fertilizer with the use of leonardite as organic matter in a pot experiment. The fertilization's and organic matter's doses determined based on the olive trees' needs, while the irrigation doses derived from the rainfall conditions in the prefecture of Heraklio in Crete. The results that emerged by proper determination methods in soil samples and soil solutions, displayed significant interest, since a higher concentration of ammonial nitrogen was noted in treatments with DMPP in contrast to those with ammonium suphate, when simultaneously a gradual reduction in nitrate occurred and therefore the gradual release of nitrate in the soil is concluded.

Finally, after the description of olive's needs in nitrogen and other nutrients, as well as the report on the slow release fertilizers and more precisely on the use of nitrification inhibitors and the characteristics of DMPP, statistical data are presented that are referred to the remarks which where mentioned above. As a consequence, the role of nitrification inhibitors, specifically DMPP, in nitrogen ferilization constitutes an important tool towards the optimum nitrogen utilization. Further research is needed to decide the future use of nitrification inhibitors, based on their effect on the chemical properties of soil and their effectiveness.

Key-words: Olive cultivation, Fertilization, Organic matter, Soil, Nitrification, Nitrification Inhibitors, 3,4-dimethylpyrazole phosphate, DMPP, Ammoniacal nitrogen, Nitrate

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 *Η καλλιέργεια της ελιάς*

Η ελιά αποτελεί μία σημαντική καλλιέργεια παγκοσμίως, με ιδιαίτερο ενδιαφέρον αλλά και παράδοση στις χώρες της Μεσογείου, στις οποίες αναφέρεται ως αυτοφυές φυτό. Η Ελλάδα είναι η τρίτη ελαιοπαραγωγός χώρα στον κόσμο (Θεριός, 2015) με έκταση ελαιώνων 670.000 εκτάρια, ενώ στην πρώτη θέση βρίσκεται η Ισπανία με έκταση 2.340.000 εκτάρια και στην δεύτερη η Ιταλία με 2.250.000 εκτάρια. Η ελιά και το ελαιόλαδο, φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη ζήτηση στις χώρες στις οποίες υπάρχει περισσότερη καλλιέργεια της ελιάς, δηλαδή στο χώρο της Μεσογείου. Η διατροφή του πληθυσμού της Μεσογείου, από την ανατολική έως και τη δυτική, καταναλώνει ελαιόλαδο για να καλύψει τις ανάγκες σε λιπαρά (Loumou and Giourga, 2002).

Στη χώρα μας η ελιά φαίνεται να καλλιεργείται από τα αρχαία χρόνια, με σφοδρή ανάπτυξη κατά τη Μινωική εποχή, καθώς ενώ πρόκειται για ένα αιωνόβιο φυτό, πολλά αρχαία δένδρα βρίσκονται σε διάφορες περιοχές της χώρας μας να έχουν πλούσια βλαστική ανάπτυξη (Εικόνα 1). Λόγω της πλούσιας περιεκτικότητας του ελαιόκαρπου σε λιπαρά, αποτέλεσε ένα από τα πρώτα καλλιεργούμενα δένδρα και έναν από τους πυλώνες της μεσογειακής διατροφής. Οι περιοχές της Ελλάδας στις οποίες καλλιεργείται περισσότερο με σειρά φθίνουσα σύμφωνα με τη χωροταξική κατανομή των ελαιώνων είναι η Πελοπόννησος, η Κρήτη, η Στερεά Ελλάδα-Εύβοια, τα νησιά του Αιγαίου, η Μακεδονία, τα νησιά του Ιονίου, η Θεσσαλία, η Ήπειρος και η Θράκη. Η διαφορά της ελαιοκαλλιέργειας στην Ελλάδα σε σύγκριση με άλλες χώρες, έγκειται στο γεγονός ότι καλλιεργούνται λίγα δένδρα ανά στρέμμα, και κατ' επέκταση ο κάθε καλλιεργητής γνωρίζει σε πολύ καλό επίπεδο τις ανάγκες του κάθε δένδρου, σε σύγκριση με χώρες όπως η Ισπανία και η Ιταλία όπου οι καλλιέργειες είναι εντατικές και ως επί το πλείστον βιομηχανοποιημένες. Παρόλα αυτά, ένα σημαντικό πρόβλημα στη χώρα μας αποτελεί ο πολυτεμαχισμός των καλλιεργειών.

Στην Κρήτη φαίνεται να παράγεται το 1/3 του εγχώριου ελαιόλαδου, με τον Νομό Ηρακλείου να έχει την μεγαλύτερη απόδοση σε τόνους (47.871 tn) στην Ελλάδα με στοιχεία του 2013 (Βασιλακάκης, 2016). Οι καλλιέργεια της ελιάς έχει πολλή μεγάλη έκταση σε όλο το

νησί, καθώς τα βοτανικά της χαρακτηριστικά και η σειρά φυσιολογικών μηχανισμών που έχει αναπτύξει -οι οποίοι μηχανισμοί έχουν παρατηρηθεί σε αρκετά φυτά της Μεσογειακής μακίας- για να ανταπεξέλθει στην ξηρασία και να αναπτύσσεται υπό δυσμενείς κλιματικές συνθήκες (Sofo *et al.*, 2008) την καθιστούν ως ένα ιδανικό φυτό για τις συνθήκες του νησιού. Ακόμη χαρακτηρίζεται ως μία κατάλληλη καλλιέργεια για επικλινή εδάφη, όπως αυτά της Κρήτης, καθώς οι ελαιοκαλλιέργειες αξιοποιούν την ελάχιστη παραγωγικότητα σε επικλινή εδάφη τα οποία διατρέχουν τον αυξημένο κίνδυνο της διάβρωσης (Loumou and Giourga, 2002).



Εικόνα 1*: Μνημειακό, αρχαίο ελαιόδενδρο στο Καβούσι Ιεράπετρας* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)

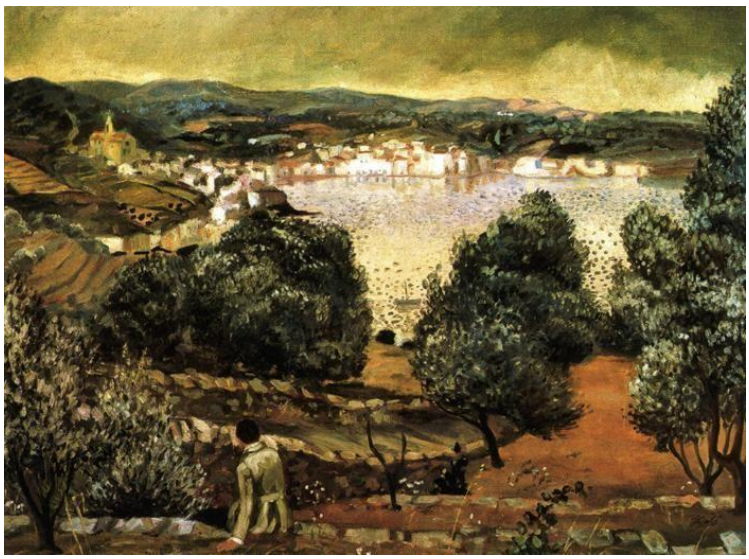
1.1.1 Βοτανική ταξινόμηση και μορφολογικά χαρακτηριστικά της ελιάς

Η ελιά ανήκει στην οικογένεια Oleaceae της τάξης Lamiales και το επιστημονικό όνομα του κοινότερου υποείδους της είναι *Olea europaea* ssp. europaea. Φαίνεται να έχουν καταγραφεί περίπου 30 διαφορετικά είδη ελιάς, ενώ σημαντικό ρόλο στην συστηματική της καλλιέργεια και παραγωγή είναι το υποείδος της αγριελιάς (*Olea europaea* var. oleaster) και της ήμερης (*Olea europaea* var. sativa). Είναι δένδρο αειθαλές, ενώ θεωρείται αιωνόβιο με παραγωγική ηλικία διάρκειας έως και 50 έτη.

Ένα από τα χαρακτηριστικά της καλλιέργειας της ελιάς, είναι το φαινόμενο της παρενιαυτοφορίας, δηλαδή της εναλλαγής του βλαστικού κύκλου της ελιάς με την καρποφορία. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι καινούριοι βλαστοί δεν παράγουν άνθη, και η

ελιά καρποφορεί σε βλαστούς της περσινής περιόδου. Η παρενιαυτοφορία επηρεάζεται και περιορίζεται από τις καλλιεργητικές φροντίδες, όπως το κλάδεμα, η άρδευση και η λίπανση. Το φαινόμενο αυτό είναι πιθανό να επηρεάζει την κατάσταση θρέψης των ελαιόδενδρων (Fernandez-Escobar *et al.,* 2004), καθώς μετά από πειράματα φάνηκε ότι οι εποχιακές «τάσεις» στη συσσώρευση μακροστοχείων (με εξαίρεση το ασβέστιο) στα φύλλα, άλλαξαν στα φυτά που παρενιαυτοφορούσαν σε σύγκριση με φυτά που δεν παρενιαυτοφορούσαν -λόγω των προαναφερθέντων καλλιεργητικών διεργασιών- (Fernández-Escobar *et al.,* 1999). Επιπρόσθετα, το ελαιόδενδρο έχει πολύ καλή προσαρμογή σε ξηρικό περιβάλλον λόγω της μορφολογίας των φύλλων του, καθώς και της ικανότητάς του να απορροφάει νερό από το έδαφος εξαιτίας του βαθέως ριζικού συστήματός του (Sofo *et al.,* 2008).

Τα **φύλλα** της ελιάς είναι επιμήκη και λογχοειδή. Η άνω επιφάνεια έχει έντονο πράσινο χρώμα και δερματώδη υφή, ενώ η κάτω επιφάνεια έχει σταχτί χρώμα και καλύπτεται από πυκνό χνούδι, όπου βρίσκονται και τα στομάτια. Αυτό το χαρακτηριστικό αποτελεί μία από τις μεθόδους προσαρμογής της ελιάς σε ξηρικές συνθήκες, καθώς περιορίζεται η διαπνοή και μειώνονται οι απώλειες υγρασίας. Επιπρόσθετα, η χαρακτηριστική αυτή διχρωμία των φύλλων αποτέλεσε πηγή έμπνευσης για πολλούς ζωγράφους ποικίλων καλλιτεχνικών ρευμάτων μέσα στα χρόνια (Εικόνα 2, Εικόνα 3). Τα φύλλα της ελιάς ζουν για 2-3 έτη, ενώ τα ελαιόδενδρα φαίνεται να αντικαθιστούν το φύλλωμά τους την άνοιξη, όπως και άλλα αείφυλλα (Sibbett and Louise, 2005).



Εικόνα 2: *Olive trees. Landscape of Cadaqués, Salvador Dali, 1999 (*Πηγή: https://www.wikiart.org/en/salvador-dali/olive-trees-landscape-at-cadaques)



Εικόνα 3: *Olive trees in a mountainous landscape, Van Gogh, 1889* (Πηγή: https://en.wikipedia.org/wiki/Olive_Trees_(Van_Gogh_series))

Τα **άνθη** της ελιάς εμφανίζονται ως βοτρυώδεις ταξιανθίες στις μασχάλες αντίθετων φύλλων και έχουν κιτρινόλευκο χρώμα. Η ελιά ανθοφορεί σε βλαστούς του προηγούμενου έτους και τα άνθη είναι ή ατελή ή ερμαφρόδιτα. Η διαφοροποίηση των ανθοφόρων οφθαλμών γίνεται τη χειμερινή περίοδο (Ιανουάριο-Μάρτιο) με την απαραίτητη επίδραση των χαμηλών θερμοκρασιών κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου ή χειμώνα (Βασιλακάκης, 2016). Η άνθηση γίνεται συνήθως Μάιο-Ιούνιο και η ανθοφορία είναι τόσο έντονη, που ικανοποιητικό ποσοστό καρπόδεσης θεωρείται ακόμα και το 1%. Κάθε ταξιανθία περιέχει 15-30 άνθη, αριθμός που εξαρτάται από τις διαδικασίες ανάπτυξης μέσα στο έτος και από την ποικιλία (Sibbett and Louise, 2005). Είναι δένδρο ανεμόφιλο και με τις άριστες θερμοκρασίες βλάστησης της γύρης να είναι 17-23^{o} C. Ακόμα, αξίζει να σημειωθεί ότι είναι πολύ σημαντικό να μην παρουσιαστεί έλλειψη νερού και αζώτου την περίοδο που αναπτύσσεται η ταξιανθία καθώς έτσι οδηγούμαστε στην εμφάνιση μεγάλου ποσοστού ατελών ανθέων.

Ο **καρπός** της ελιάς είναι δρύπη και περιέχει 22% ελαιόλαδο στο μεσοκάρπιο, 50% νερό, 1,6% πρωτεΐνες, 19,1% υδατάνθρακες, 5,8% κυτταρίνη και 1,5% μέταλλα (Doveri and Baldoni, 2007). Αναφέρεται ότι υπερβολικά υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της άνθησης σε συνδυασμό με ξηρικές συνθήκες και ζεστούς ανέμους συχνά μειώνουν την καρπόδεση. Το μέγεθος και το χρώμα του καρπού διαφέρει ανάλογα με την ποικιλία, ενώ συχνά παρατηρείται το φαινόμενο της σχινοκαρπίας, το οποίο ενισχύεται από την αυτεπικονίαση.

Επίσης όσο αφορά το μέγεθος του καρπού, μπορεί να διαφέρει ακόμα και στο ίδιο δένδρο, ανάλογα με την ποικιλία, το ποσοστό της καρπόδεσης, τη γονιμότητα του εδάφους, τη διαθεσιμότητα νερού και τις καλλιεργητικές φροντίδες που εφαρμόζονται. Κατά την ωρίμανση, πραγματοποιούνται ποικίλες μεταβολές στον καρπό που αφορούν το μέγεθός του, την ανάπτυξη της σάρκας και τη σκλήρυνση του πυρήνα, το χρώμα του και την περιεκτικότητά του σε λάδι, τέφρα και σάκχαρα.

1.1.2 Καλλιεργητικές φροντίδες και ανάγκες του ελαιόδενδρου

1.1.2.1 Κλάδεμα

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η ελιά καρποφορεί σε βλαστούς του προηγούμενου έτους και τα καρποφόρα της όργανα είναι οι καρποφόροι και οι μικτοί βλαστοί. Όταν το ελαιόδενδρο φτάσει τουλάχιστον το 2^{ο} έτος, όπου έχει αναπτυχθεί το ριζικό του σύστημα, γίνεται το κλάδεμα διαμόρφωσης για να δημιουργηθεί το επιθυμητό σχήμα του δένδρου (συνήθως το 4^{ο} – 5^{ο} έτος). Τα συνήθη σχήματα διαμόρφωσης είναι το ελεύθερο κύπελλο, το ανοιχτό κύπελλο και το ελεύθερο σφαιρικό. Σε περιπτώσεις πυκνής φύτευσης, εφαρμόζονται τα σχήματα παλμέττα, ύψιλον, θαμνώδες κύπελλο και φράκτης (Θεριός, 2015). Ωστόσο, για την επιλογή του κατάλληλου σχήματος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η ποικιλία και οι τάσεις βλάστησής της.

Στη συνέχεια, κάθε έτος πραγματοποιείται το κλάδεμα καρποφορίας. Οι στόχοι που επιδιώκεται να επιτευχθούν μέσω του κλαδέματος αυτού, είναι η διατήρηση ισορροπίας μεταξύ βλάστησης και καρποφορίας, η δημιουργία ετήσιων βλαστών μέσου μήκους, η διευκόλυνση του αερισμού και του φωτισμού και η αφαίρεση τμημάτων του δένδρου για την εξασφάλιση της καλύτερης θρέψης. Εκτός από το κλαδοκάθαρο (δηλ. την αφαίρεση των ξερών κλαδιών), πρέπει να αφαιρούνται οι εξαντλημένοι βλαστοί που καρποφόρησαν το τρέχον έτος, καθώς για 4-6 χρόνια ο ίδιος βλαστός έχει την ικανότητα να καρποφορεί και να επεκτείνεται μέχρι να εξαντληθεί. Κατά συνέπεια, το κλάδεμα θα μειώσει το φαινόμενο της παρενιαυτοφορίας και θα επάγει την ανανέωση των βλαστών. Η εποχή που γίνεται το κλάδεμα καρποφορίας είναι μετά την συγκομιδή, εφόσον δεν υπάρχουν χαμηλές θερμοκρασίες. Η «αυστηρότητα» του κλαδέματος καθορίζεται από τη γονιμότητα του εδάφους, καθώς και από το ύψος των βροχοπτώσεων.

1.1.2.2 Άρδευση και εδαφικές απαιτήσεις

Η ελιά είναι δένδρο το οποίο έχει προσαρμοστεί και αντέχει στην ξηρασία, καθώς θεωρείται ως ένα από τα πιο ανθεκτικά οπωροφόρα δένδρα στην υδατική καταπόνηση (Θεριός, 2015). Οι υδατικές της ανάγκες με ετήσια βροχόπτωση 450-650 mm το έτος καλύπτονται πλήρως. Ωστόσο είναι καλό να γίνεται συμπληρωματική άρδευση τις κρίσιμες περιόδους, οι οποίες είναι η άνθηση, η περίοδος διαφοροποίησης των οφθαλμών και η καρπόδεση (συγκεκριμένα την περίοδο σκλήρυνσης του πυρήνα). Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι μετά από πείραμα, αποδείχτηκε ότι η κατάλληλη διαχείριση της στάγδην άρδευσης θα μπορούσε να παρέχει μία ευκαιρία για να περιοριστούν οι αλλαγές του κλίματος σε ένα μεσογειακό ελαιώνα (Maris *et al.*, 2015).

Όσο αφορά τη σχέση της με τα άλατα, αντέχει σε υψηλά ποσοστά βορίου στο αρδευόμενο νερό, καθώς επίσης έχει μεγάλη ανθεκτικότητα στην υψηλή αλατότητα. Ωστόσο, η έλλειψη νερού την περίοδο ανάπτυξης της ταξιανθίας φαίνεται να οδηγεί στη δημιουργία πολλών ατελών ανθέων, οδηγώντας έτσι σε μειωμένη καρποφορία (Βασιλακάκης, 2016). Η άρδευση έχει θετική επίδραση στο ποσοστό διαφοροποίησης των ανθοφόρων οφθαλμών, στην ανάπτυξη της ετήσιας βλάστησης, στον αριθμό ανθέων/ταξιανθία και στο ποσοστό τέλειων ανθέων, καθώς και στο μέγεθος του καρπού. Έτσι, εκμεταλλευόμενοι την ανθεκτικότητα της ελιάς στην ξηρασία και γνωρίζοντας τις περιόδους μεγαλύτερης ανάγκης της σε άρδευση, μπορούμε να πετύχουμε μία καλή ετήσια παραγωγή ελαιόκαρπου καθώς και μείωση της παρενιαυτοφορίας.

Η ελιά παρουσιάζει μεγάλη προσαρμοστικότητα στους διάφορους τύπους εδαφών, καθώς μπορεί να αναπτυχθεί και να καρποφορήσει σε εδάφη μετρίως όξινα έως και αλκαλικά (5<ph<8,5). Άριστη απόδοση παρουσιάζει ωστόσο σε βαθιά αμμοπηλώδη εδάφη (Βασιλακάκης, 2016) (Θεριός, 2015). Δεν αντέχει τις συνθήκες ασφυξίας και δηλαδή έλλειψης O_2, άρα κατ' επέκταση τα εδάφη με μεγάλη ικανότητα συγκράτησης νερού θα πρέπει να αποφεύγονται (Παναγιωτόπουλος,2010).

1.1.2.3 Λίπανση

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ορθή λίπανση σε συνδυασμό με άλλες καλλιεργητικούς

χειρισμούς μπορούν να ελέγξουν το φαινόμενο της παρενιαυτοφορίας. Η λίπανση στην ελιά εφαρμόζεται κατά τους φθινοπωρινούς και τους χειμερινούς μήνες. Τα πιο σημαντικά στοιχεία για τη θρέψη της ελιάς είναι το βόριο, το κάλιο και το θείο. Η ετήσια λίπανση των ελαιόδενδρων είναι επιτακτική ανάγκη, καθώς κάθε χρόνο χάνονται σημαντικά ποσά θρεπτικών στοιχείων λόγω της συγκομιδής του ελαιόκαρπου καθώς και της απομάκρυνσης κλάδων και φύλλων μέσω του κλαδέματος. Πρέπει ωστόσο να λαμβάνεται προσοχή στις δόσεις εφαρμογής των λιπασμάτων, καθώς παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στην περιεκτικότητα των φαινολικών ενώσεων του ελαιοκάρπου με την εντατική χρήση συνθετικών λιπασμάτων (Tekaya *et al.*, 2013). Στα γεωργικά εδάφη, το ισοζύγιο του Ν συγκεκριμένα είναι πάντα αρνητικό και το έλλειμα είναι μεγαλύτερο όσο υψηλότερες είναι οι αποδόσεις των καλλιεργειών (Παναγιωτόπουλος, 2010) Είναι κατ' επέκταση σημαντικό να επέρχεται η ισορροπία στο ισοζύγιο εισροών-εκροών των θρεπτικών στοιχείων και η κατάλληλη λίπανση είναι απαραίτητη για να παρέχονται τα μέταλλα που χρειάζονται για μία νέα παραγωγή ελαιοκάρπου καθώς και για την παραγωγή του επόμενου έτους (Erel *et al.*, 2008). Η σύσταση των θρεπτικών στοιχείων στην ελιά, μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα του καρπού και των προϊόντων καθώς οι διαφορές στην απορρόφηση των θρεπτικών στοιχείων σχετίζεται με τον τύπο του εδάφους (Pošćić *et al.*, 2018).

Όσο αφορά το άζωτο, η ελιά φαίνεται να το αξιοποιεί περισσότερο από Μάρτιο μέχρι και Ιούνιο, τη περίοδο δηλαδή που λαμβάνουν χώρα η διαφοροποίηση και η καρπόδεση (Χουλιαράς, 2009). Η συνιστώμενη δόση που αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι 1,5 kg Ν/δένδρο ενώ αναφέρεται επίσης ότι για ξηρικούς ελαιώνες με βροχόπτωση μικρότερη των 400 mm προτείνεται η χορήγηση 0,4 kg Ν/δένδρο (Χουλιαράς, 2009) (Θεριός, 2005). Η εφαρμογή των αζωτούχων λιπασμάτων είναι προτιμότερο να πραγματοποιείται τέλη Δεκεμβρίου ή Ιανουαρίου, για να είναι διαθέσιμο σε μορφή αξιοποιήσιμη από τα ελαιόδενδρα την περίοδο της διαφοροποίηση και της καρπόδεσης. Συνιστώνται ευρέως τα αμμωνιακά λιπάσματα, τα οποία παρόλο την μικρή περιεκτικότητά τους σε άζωτο (21%) παρουσιάζουν χαμηλή υγροσκοπικότητα και χημική σταθερότητα (Halvin *et al.*, 1999). Αξίζει να αναφερθεί ότι ένα πείραμα υπέδειξε πως η εφαρμογή μεγάλων ποσοτήτων αζώτου σε ελαιώνες με καλή κατάσταση θρέψης, μειώνουν σημαντικά την αποδοτικότητα πρόσληψης αζώτου (Fernández-Escobar *et al.*, 2014).

Ο φώσφορος στην ελαιοκαλλιέργεια δεν παίζει τόσο σημαντικό ρόλο, καθώς αποτελέσματα πειράματος σε αγρό έδειξαν ότι η φωσφορική λίπανση δεν αύξησε την απόδοση

της καλλιέργειας (Ferreira *et al.*, 2018), ενώ η έλλειψη φωσφόρου στην καλλιέργεια της ελιάς είναι σπάνια (Fernández-Escobar, 2018). Γενικά αποτελείται στα συστατικά των φωσφορικών ενεργειακών ενώσεων (ATP, ADP) και τα εδαφικά του ανιόντα του αντιστέκονται στην έκπλυση διότι σχηματίζει αδιάλυτα ιζήματα (Evert *et al.*, 2014). Σε πείραμα με εντατική ελαιοκαλλιέργεια, φάνηκε ότι τη συνολική καρποφορία αυξήθηκε σημαντικά, όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα του φωσφόρου στα φυτά (Erel *et al.*, 2018). Φωσφορική λίπανση μπορεί να δοκιμαστεί σε εδάφη φτωχά και αβαθή και όταν απαιτείται εφαρμόζεται σε δόσεις 1/3 της δόσης του χορηγούμενου N (Θεριός, 2005).

Οι ανάγκες της ελιάς σε κάλιο είναι απαραίτητες, ιδιαίτερα επειδή παραπάνω από 60 % του καλίου του φυτού εντοπίζεται στον καρπό και αφαιρείται κάθε χρόνο από την καλλιέργεια μέσω της συγκομιδής του ελαιόκαρπου (Erel *et al.*, 2008). Ωστόσο η διαθεσιμότητα του καλίου σε συνδυασμό με αυτή του αζώτου και του φωσφόρου φαίνεται να επηρεάζουν την ένταση της ανθοφορίας σε νεαρά δενδρύλλια, ενώ η περιεκτικότητα καλίου σχετίζεται με την καλή παραγωγή και ποσότητα στις καλλιέργειες. Για να διορθωθεί το πρόβλημα της έλλειψής του, η εφαρμογή 1 kg Καλίου ανά δένδρο φαίνεται να είναι κατάλληλη δόση. Από τη στιγμή όμως που το κάλιο έχει κινείται αργά στο έδαφος, θα πρέπει να τοποθετείται σε κοντινή απόσταση από το ριζικό σύστημα (Fernández-Escobar, 2013).

Το θείο παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της ελιάς, με το μεγαλύτερο ποσοστό του εδαφικού θείου να ενσωματώνεται στην οργανική ουσία (Παναγιωτόπουλος, 2010). Αποτελεί συστατικό μερικών αμινοξέων και πρωτεϊνών (Evert *et al.*, 2014). Ωστόσο το ιόν του οξειδίου του θείου SO_4^{2-} μπορεί εύκολα να εκπλυθεί από την επιφάνεια του εδάφους όπως το η νιτρική μορφή του αζώτου NO_3^- (Halvin *et al.*, 1999). Πειραματικά φαίνεται ότι η εδαφική του προσθήκη μέσω της της χρήσης των θειικών λιπασμάτων ικανοποιεί τις ανάγκες της καλλιέργειας σε θείο.

Το βόριο είναι το μοναδικό αμέταλλο από τα ιχνοστοιχεία και είναι δυσκίνητο στο έδαφος (Θεριός, 2005). Αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά ιχνοστοιχεία για την ελιά, καθώς η περιεκτικότητά του στο ελαιόδενδρο φαίνεται να παίζει ρόλο στο μεταβολικό μονοπάτι των φαινολικών ενώσεων, καθώς και στη φυσιολογική λειτουργία των μεμβρανών των κυττάρων (Brown et al., 2008), ενώ σε πείραμα που διεξάχθηκε φαίνεται ότι ο συνδυασμός θειικού ψευδάργυρου, βορικού οξέος και ουρίας είχε θετική επίδραση στην καρποφορία και στην παραγωγικότητα της ελαιοκαλλιέργειας και αρνητική επίδραση στην εμφάνιση παρθενοκαρπίας (Sayyad-amin *et al.*, 2015). Για την κάλυψη των αναγκών της ελιάς σε βόριο,

συνιστάται η προσθήκη βόρακα ή βορικού οξέος σε δόση 300-500 g κατά δένδρο σε πλήρη παραγωγή (Θεριός, 2015).

1.2 *Το άζωτο στο έδαφος*

1.2.1 Ο ρόλος, οι μορφές και η απορρόφηση του αζώτου στο έδαφος

Το άζωτο αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά μακροστοιχεία στη θρέψη των φυτών. Στην ατμόσφαιρα συναντάται ως αέριο άζωτο (N_2) σε ποσοστό ~80% και είναι μία εξαιρετικά σταθερή ένωση από χημική άποψη καθόσον δε λαμβάνει μέρος σε χημικές αντιδράσεις στην τροπόσφαιρα και στην στρατόσφαιρα (Γεντεκάκης, 2010). Μέσα στα φυτά είναι ευκίνητο στοιχείο και αποτελεί μέρος διαφόρων ενώσεων ζωτικής σημασίας για αυτά, όπως οι πρωτεΐνες, τα αμινοξέα, διάφορα συνένζυμα, νουκλεοτίδια και πουρίνες και πυριμιδίνες της χλωροφύλλης (Θεριός, 2005). Μάλιστα από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν διαπιστώθηκε ότι από όλα τα θρεπτικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση του εδάφους, το άζωτο προκαλεί τις πιο εντυπωσιακές μεταβολές στην παραγωγικότητα (Καράταγλης, 1994).

Για να αξιοποιηθεί όμως το μοριακό άζωτο από τα φυτά, πρέπει να υποστεί κάποιες διεργασίες μέσω του κύκλου του αζώτου. Στο έδαφος διεξάγεται ένας εσωτερικός κύκλος του αζώτου που διακρίνεται από τον γενικό κύκλο και γίνεται ταυτόχρονα με αυτόν (Στυλιανίδης κ.α., 2002). Μέσα στον κύκλο του αζώτου υπάρχουν τρία βασικά στάδια, τα οποία είναι η αμμωνιοποίηση/ανοργανοποίηση του αζώτου, η νιτροποίηση και η αφομοίωση. Ανεξάρτητα από το ποια είναι η πηγή του αζώτου (ελεύθερο άζωτο ή νιτρικό ιόν) το πρώτο στάδιο του μεταβολισμού των αμινοξέων είναι η αναγωγή σε αμμωνία, που είναι το μόριο κλειδί για την είσοδο του αζώτου στα βιολογικά συστήματα (Ζιώγας και Μαρκόγλου, 2010).

Η οργανική ουσία του εδάφους παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην διαθεσιμότητα του εδαφικού αζώτου, καθώς είναι η κύρια πηγή του. Πιο συγκεκριμένα, το 2% του ολικού αζώτου βρίσκεται υπό ανόργανη μορφή, νιτρικών (NO_3^-) και αμμωνιακών (NH_4^+) ιόντων και το 98% σε οργανική μορφή (Σινάνης, 2016). Η αμμωνιοποίηση/ανοργανοποίηση του αζώτου αναφέρεται στην αποδόμηση αυτής της οργανικής ύλης, απελευθερώνει αμμωνιακό άζωτο και στη συνέχεια τα φυτά το απορροφούν μέσω των ριζών τους υπό μορφή νιτρική (συνηθέστερο) ή αμμωνιακή. Έτσι, ένα έδαφος με 2% περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, μπορεί να περιέχει 1% οργανικό άζωτο, που μπορεί να αποδίδει 4-8 kg ανόργανου N ανά στρέμμα (Χουλιαράς, 2009). Οι διαθέσιμες μορφές του αζώτου βρίσκονται κατά συνέπεια σε ανόργανη μορφή, ενώ

το άζωτο ευρίσκεται σε μορφή NO_3^-, NO_2^- και NH_4^+ ιόντων στο εδαφικό διάλυμα (Σινάνης 2016). Η αύξηση της ταχύτητας απορρόφησης NO_3^- είναι παράλληλη με το σύστημα αναγωγής NO_3^- σε NO_2^- (Θεριός, 2005).

Στη συνέχεια, το αμμωνιακό άζωτο το οποίο έχει απελευθερωθεί από την αμμωνιοποίηση του οργανικού αζώτου ή/και αυτό που προστίθεται μέσω των λιπάνσεων, υπόκειται τη διαδικασία της νιτροποίησης, δηλαδή της βιολογικής οξείδωσης των αμμωνιακών ιόντων προς νιτρικά, με ενδιάμεσο στάδιο την παραγωγή νιτρωδών (Σινάνης, 2016). Η διαδικασία της νιτροποίησης πραγματοποιείται από δύο γένη βακτηρίων, τα Nitrosomonas και τα Nitrobacter, τα οποία είναι αυτότροφοι, αερόβιοι μηχανισμοί και προτιμούν pH ουδέτερης έως ελαφρά αλκαλική αντίδρασης. Το χημειοσυνθετικό, νιτροποιητικό βακτήριο Nitrosomonas, μετατρέπει το αμμωνιακό άζωτο σε νιτρώδη ανιόντα (NO_2^-), τα οποία είναι τοξικά για τα φυτά και σπάνια συσσωρεύονται στο έδαφος λόγω της πολύς μικρής διάρκειας παραμονής τους σε αυτό και της γρήγορης μετατροπής τους. Έχει βρεθεί ότι σημαντικό ρόλο στην αντίδραση που πραγματοποιούν είναι μία ομάδα ενζύμων γνωστά ως μονοοξυγενάσες, καθώς μετά από έντονη έρευνα διαπραγματεύτηκε ότι αυτή η αντίδραση καταλύεται από μία σύνθεση πρωτεϊνών της μεμβράνης που περιλαμβάνουν την αμμωνιακή μονοοξυγενάση (AMO) (McCarty, 1999). Το Nitrobacter στη συνέχεια οξειδώνει τα νιτρώδη σε νιτρικά ανιόντα (NO_3^-) με αποδέσμευση ενέργειας (Evert *et al.,* 2014).

Η αφομοίωση του αζώτου αναφέρεται στη χρήση των ιόντων NH_4^+ από τα φυτά και από τους μικροοργανισμούς. Ενώ γενικά η νιτρική μορφή του αζώτου είναι πιο εύκολα αξιοποιήσιμη από τα φυτά, η αφομοίωση της αμμωνιακής μορφής του αζώτου παίζει σπουδαίο ρόλο για το σύστημα του εδάφους, καθώς η αμμωνιακή μορφή μπορεί να παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα στο έδαφος και να επιδράσει θετικά στην επαναφορά της χημικής ισορροπίας του εδαφικού διαλύματος σε περίπτωση έκπλυσης νιτρικών ιόντων.

1.2.2 Οι απώλειες του εδαφικού αζώτου

Τα νιτρικά και τα νιτρώδη ανιόντα είναι ιδιαίτερα επιδεκτικά στην έκπλυση από τη ζώνη των ριζών με το νερό που διηθείται μέσα από το έδαφος (Evert *et al.*, 2014), εν αντιθέσει με τα αμμωνιακά κατιόντα που συκρατούνται από τα κολλοειδή της αργίλου (Σινάνης, 2016). Η μεταφορά των νιτρικών στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους μπορεί να προκαλέσει ρύπανση στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες. Ακόμη, οι υπερβολικές λιπάνσεις με νιτρικά

λιπάσματα οδήγησαν στην είσοδο των νιτρικών στη διατροφική αλυσίδα, μίας σοβαρής και πολύ δυσμενούς επίπτωσης καθώς μπορούν να γίνουν καρκινογόνα για τον ανθρώπινο οργανισμό, με τη μετατροπή τους σε νιτρώδη, την αντίδραση αυτών με τις αμίνες και τη τελική τους μετατροπή σε νιτροσαμίνες (Θεριός, 2015). Έχει υπολογιστεί ότι περίπου το 40-70% του χορηγούμενου αζώτου χάνεται στο περιβάλλον προκαλώντας τόσο οικονομικές απώλειες όσο και περιβαλλοντική μόλυνση (Rop *et al*., 2018).

Ακόμη, πέρα των αρνητικών επιπτώσεων σε περιβαλλοντικό και ανθρώπινο επίπεδο, αποδείχτηκε ότι η εντατικές λιπάνσεις με μεγάλες συγκεντρώσεις σε άζωτο ή σε φυτά με καλή κατάσταση θρέψης μειώνει σημαντικά την ικανότητα δέσμευσης του αζώτου από τα φυτά (Fernández-Escobar *et al.,* 2014). Αυτό έχει συνεπώς το αντίθετο αποτέλεσμα από το επιθυμητό, που είναι η ενίσχυση του εδαφικού αζώτου για την καλύτερη θρέψη των φυτών.

Γενικότερα, τρεις διαδικασίες φαίνεται να έχουν τη μεγαλύτερη σημασία για την απώλεια του εδαφικού αζώτου: η απορροή των νιτρικών ιόντων σε εδάφη ελαφριάς σύστασης και σε περιοχές με έντοντη βροχόπτωση ή εντατική άρδευση, οι απώλειες μέσω εξάτμισης στην επιφάνεια του εδάφους, όπως της αμμωνίας από την επιφανειακή λίπανση με ουρία και η απονιτροποίηση του αζώτου του εδάφους (Prasad et al., 1971). Μελέτες έχουν δείξει ότι η απονιτροποίηση είναι η κύρια πηγή απώλειας αζώτου, υπολογίζοντας ότι είναι υπεύθυνη για παραπάνω από το 50% του συνολικού αζώτου που διαφεύγει από τα οικοσυστήματα (Ding *et al.,* 2019).

1.3 *Λιπάσματα βραδείας απελευθέρωσης: Οι τύποι και η χρήση τους*

Οι χρόνιες απώλειες εδαφικού αζώτου μέσω της έκπλυσής του και της διήθησής του σε βαθύτερα στρώματα, οδήγησαν στη δημιουργία μίας νέας ομάδας λιπασμάτων. Τα λιπάσματα αυτά ονομάζονται λιπάσματα βραδείας απελευθέρωσης και ο τρόπος δράσης τους είναι η σταδιακή απελευθέρωση του αζώτου σε μία μακρά περίοδο, έτσι που τα νιτρικά να απορροφούνται από το φυτό καθ' όλη την καλλιεργητική περίοδο (Θεριός, 2005). Επιπρόσθετα, οι Rop *et al.* παρατήρησαν ότι τις στις 4 πρώτες εβδομάδες του πειράματος που διεξήγαγαν βρέθηκε πολύ υψηλότερη συγκέντρωση αζώτου σε συμβατικά λιπάσματα συγκριτικά με λιπάσματα βραδείας απελευθέρωσης. Ο τρόπος με τον οποίο επιτεύχθηκε η δημιουργία των λιπασμάτων βραδείας απελευθέρωσης ήταν με την ανάπτυξη υλικών λιπασμάτων τα οποία θα επιτρέψουν ή θα περιορίσουν στο εδαφικό διάλυμα μικρές ποσότητες

αζώτου, οι οποίες θα μπορούν να αξιοποιηθούν από τα φυτά και θα περιορίσουν τις πιθανότητες των απωλειών (Prasad *et al*.,1971).

Η ταχύτητα και ο τρόπος απελευθέρωσης του αζώτου καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνθεση του λιπάσματος. Τα λιπάσματα βραδείας απελευθέρωσης ανήκουν σε τέσσερεις κατηγορίες:

- Υδατοδιαλυτά λιπάσματα που περιέχουν NH4+ ή NO3-, όπου η διαλυτοποίηση ρυθμίζεται από ένα φυσικό εμπόδιο (π.χ. επικάλυψη)
- Λιπάσματα με μικρή διαλυτότητα στο νερό, που περιέχουν διαθέσιμη μορφή αζώτου
- Λιπάσματα περιορισμένης διαλυτότητας στο νερό, στα οποία η μικροβιακή δράση απελευθερώνει το διαθέσιμο άζωτο στο φυτό (ureaform, oxamide)
- Υδατοδιαλυτά ή σχετικά υδατοδιαλυτά λιπάσματα που σταδιακά διασπώνται και απελευθερώνουν N (guanylurea). (Θεριός, 2005)

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των λιπασμάτων βραδείας απελευθέρωσης παρουσιάζει το γεγονός ότι μπορούν να εφαρμοστούν πριν την εγκατάσταση μίας καλλιέργειας και ο διαμοιρασμός των δόσεων απαλείφεται και έτσι μειώνονται τα κόστη της παραγωγής (Chen *et al*., 2013). Ως πλεονέκτημα έχει αναφερθεί ακόμη -στην περίπτωση παρεμποδιστών νιτροποίησης- η συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου και η λειτουργία του στη μείωση του pH της ριζόσφαιρας, αναπτύσσοντας έτσι τη διαθεσιμότητα άλλων θρεπτικών στοιχείων, κυρίως ιχνοστοιχείων (Pasda *et al*., 2001).Ωστόσο τα τελευταία χρόνια γίνεται εντατική έρευνα για την ένταξη της νανοτεχνολογίας στην εξέλιξη των λιπασμάτων ή στην σύνθεσή τους (Rop *et al*., 2018)

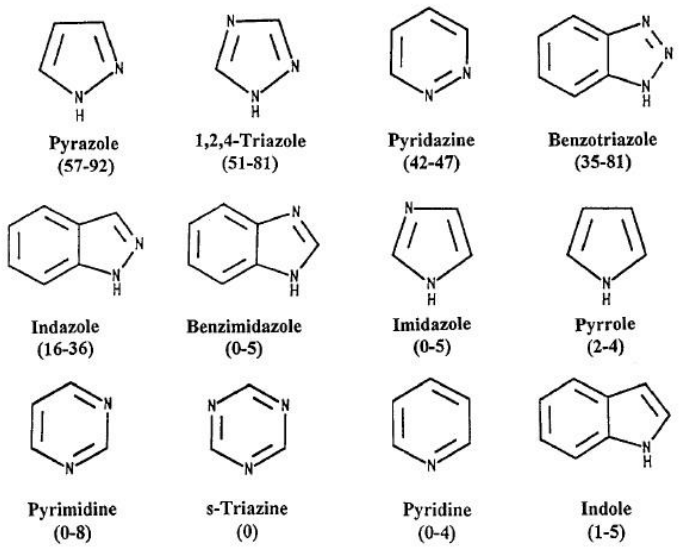
1.3.1 Ο ρόλος των παρεμποδιστών νιτροποίησης στη γεωργική εφαρμογή

Οι παρεμποδιστές νιτροποίησης αποτελούν την εξέλιξη της επιστήμης για την επίτευξη της σταδιακής απελευθέρωσης των νιτρικών ιόντων στο έδαφος. Ακόμη, έχουν αναφερθεί ως μία χρήσιμη τεχνολογική προσέγγιση για τη μείωση των εκπομπών υποξειδίου του αζώτου (N_2O) σε ποσοστά έως και 30% των συνολικών απωλειών του) (Recio *et al*.), ενός αερίου με σοβαρή επίδραση στην καταστροφή του όζοντος της ατμόσφαιρας (Γεντεκάκης, 2010). Τα λιπάσματα με παρεμποδιστές νιτροποίησης, η μείωση της εκπομπής N2O οφείλεται κυρίως στο χαμηλό περιεχόμενο σε νιτρικό άζωτο και της πιθανότητας της μείωσης του αριθμού

εφαρμογών (Linzmeier *et al.*, 2001).

Κάθε παρεμποδιστής νιτροποίησης πρέπει να πληρεί κάποιες συγκεκριμένες προϋποθέσεις για να θεωρηθεί κατάλληλος για χρήση. Συγκεκριμένα, πρέπει να μην παρουσιάζει φαινόμενα τοξικότητας στα φυτά, σε άλλους οργανισμούς του εδάφους, στα ψάρια και στα θηλαστικά, να εμποδίζει τη μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικό εμποδίζοντας συγκεκριμένα την ανάπτυξη ή την δραστηριότητα του βακτηρίου Nitrosomonas, να μην παρεμβαίνει στην μετατροπή των νιτρωδών από τα βακτήρια Nitrobacter, να είναι ικανός να μετακινείται μαζί με το λίπασμα ούτως ώστε να διανέμεται καλά και ομοιόμορφα διαμέσου του εδάφους και τέλος να είναι ικανό να διατηρεί τη παρεμποδιστική του δράση για περιόδους εβδομάδων έως μηνών (Halvin et al., 1999) (Θεριός, 2005). Σημαντικό κριτήριο για την επιλογή της χρήσης ενός παρεμποδιστή νιτροποίησης αποτελεί ακόμα η υψηλή του αποτελεσματικότητα στις μικρότερες δυνατές δόσεις εφαρμογής, για να περιοριστούν οι πιθανές επιπτώσεις (Azam *et al.*, 2001) καθώς και το χρηματικό τους κόστος.

1.3.2 Η εξέλιξη των παρεμποδιστών νιτροποίησης, η δράση τους και η δημιουργία του DMPP



***Εικόνα 4**: Η επίδραση των μη υποκατεστημένων ετεροκυκλικών αζωτούχων ενώσεων στη νιτροποίηση του εδάφους. Οι τιμές στην παρένθεση αντιπροσωπεύουν το εύρος του ποσοστού της αναστολής οξείδωσης της αμμωνίας, όπως παρατηρήθηκε σε τρία εδάφη αγρού με εφαρμογή 0,1 μmol g^{-1} κάθε ένωσης* (Πηγή: McCarty and Breamer, 1989)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μετά από αρκετή έρευνα βρέθηκε ότι μία σύνθεση

ενζύμων που περιλαμβάνει την αμμωνιακή μονοοξυγενάση (AMO) δρα ως καταλύτης για το πρώτο στάδιο της νιτροποίησης, δηλαδή της χημικής μετατροπής της αμμωνιακής μορφής αζώτου σε νιτρώδη ανιόντα από τα βακτήρια του γένους Nitrosomonas. Μία μεγάλη ομάδα παρεμποδιστών νιτροποίησης φάνηκε να οξειδώνει τα «αποτελέσματα» της αντίδρασης και να δημιουργεί προϊόντα υψηλούς αντίδρασης τα οποία μπορούν να ενώνουν μεταξύ τους πολυπεπτίδια και κατ' επέκταση να περιορίζουν την κατάλυση (McCarty, 1999). Ακόμη, μία επίσης μεγάλη κατηγορία παρεμποδιστών νιτροποίησης αποτελούν οι ετεροκυκλικές αζωτούχες ενώσεις, των οποίων η κατανόηση τρόπου δράσης είναι περιορισμένη. Σε αυτή την ομάδα παρεμποδιστών ανήκει ένας από τους πιο γνωστούς και παλαιότερους παρεμποδιστές νιτροποίησης, το nitrapyrin [2-chloro-6(trichloromethyl)pyridine)] (McCarty, 1999), ένας παρεμποδιστής με αρκετή σημαντικότητα στην πρακτική χρήση στις Η.Π.Α. και στο Ηνωμένο βασίλειο από την δεκαετία του '60. (Zerulla *et al*., 2001). Παράλληλα -σχεδόν- με τη χρήση του nitrapyrin στις Η.Π.Α., ο παρεμποδιστής DCD (Dicyandiamide) «έλκυσε» το ενδιαφέρον στην Ευρώπη, με τους δύο διαφορετικούς παρεμποδιστές να παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα στην παρεμπόδιση της νιτροποίησης, καθώς ήταν αποτελεσματικοί στη μείωση έκπλυσης των νιτρικών και στη μείωση των επιπέδων της νιτροποίησης (Xu *et al*., 2019).

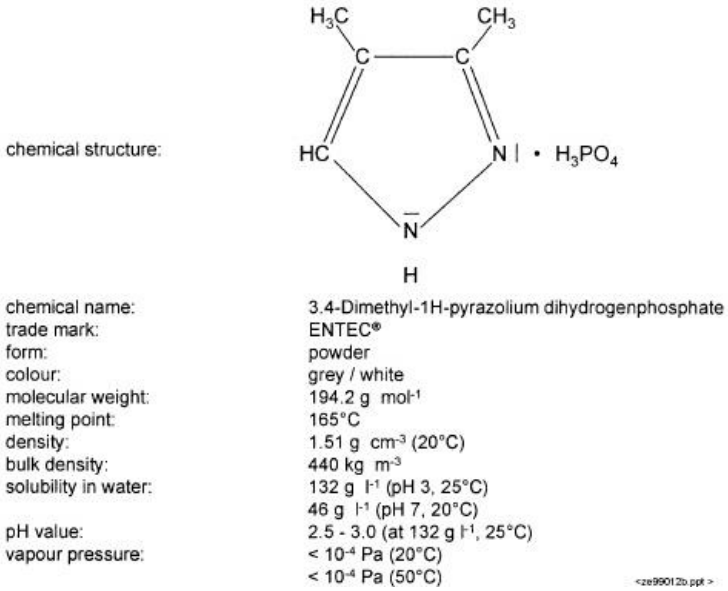
Με την πάροδο των χρόνων και την εξέλιξη της επιστήμης στον τομέα σύνθεσης λιπασμάτων με στόχο τη μείωση της απορροής των νιτρικών και της εξάτμισης νιτρικών ενώσεων, αναπτύχθηκε ο αναστολέας της νιτροποίησης 2,3-dimethylpyrazole phosphate ο οποίος φάνηκε να είναι πολύ αποτελεσματικός σε αυτούς τους τομείς (Pasda *et al*., 2001). Παράλληλα, λόγω της παρουσίασης φαινομένων φυτοτοξικότητας μετά από συνεχόμενες εφαρμογές του DCD καθώς και λόγω της εφαρμογής δεκαπλάσιας ποσότητάς DCD εν συγκρίσει με την απαιτούμενη του DMPP (Pasda *et al*., 2001), οδήγησαν στη μείωση της χρήσης του.. Επιπλέον, παρουσιάστηκαν κάποια ζητήματα κινητικότητας του DCD στο έδαφος κάτω από την ζώνη καλλιέργειας (Fettweis *et al*., 2001) και τελικά με την πάροδο των χρόνων η εφαρμογή του μειώθηκε εκθετικά και τελικά η χρήση του αντικαταστάθηκε από νέους παρεμποδιστές νιτροποίησης.

1.3.3 Τα πλεονεκτήματα των λιπασμάτων με παρεμποδιστές νιτροποίησης έναντι των απλών νιτρικών

Τα τελευταία τουλάχιστον 20 έτη, με τη διεκπεραίωση αρκετών πειραμάτων σχετικά με τον τρόπο δράσης των παρεμποδιστών νιτροποίησης, επιβεβαιώνεται όλο και περισσότερο η επίδραση των παρεμποδιστών νιτροποίησης στη μείωση των εκπομπών N_2O (Linzmeier *et al*., 2001) (Xu et al., 2019) (Huerfano *et al*., 2019) καθώς και των εκπομπών N_2, CO_2 και στην επίδρασή τους στην αύξηση της οξείδωσης του CH_4 (Zhou et al., 2019). Είναι λοιπόν εμφανές ότι οι παρεμποδιστές της νιτροποίησης συνιστώνται ως ένα δυνητικό μέσω «μετριασμού» και «ελέγχου» του φαινόμενου της κλιματικής αλλαγής (Xu *et al*., 2019). Πρόκειται συνεπώς για ένα πολύ σημαντικό περιβαλλοντικό όφελος, εάν η χρήση τους για την αζωτούχο λίπανση «καταφέρει» να επιφέρει τη μείωση των αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου, κύριοι ρύποι του οποίου αποτελούν το CH_4 και το N_2O (Γεντεκάκης, 2010).

Το πλεονέκτημα το οποίο αναλύθηκε εκτενώς και παραπάνω, αφορά τη σταδιακή αποδέσμευση του νιτρικού αζώτου στο έδαφος μέσω της σταδιακής νιτροποίησής τους, με τους παρεμποδιστές της νιτροποίησης να επιδρούν στην οξείδωση των αμμωνιακών προς νιτρώδη, μέσω των βακτηρίων Nitrosomonas. Συνοπτικά, τα πλεονεκτήματα στην εφαρμογή αυτού του τύπου λιπασμάτων, είναι η σημαντική μείωση του κινδύνου απώλειας του χορηγούμενου αζώτου εξαιτίας της απορροής των νιτρικών στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους, οι μικρότερες απώλειες αζώτου και η παραμονή του NH_4^+ στις καλλιέργειες, η οποία -όπως προαναφέρθηκε- μπορεί να επιφέρει στην αύξηση της απόδοσης της παραγωγής. Εκτός από τα σημαντικά οφέλη της στο παγκόσμιο περιβάλλον, υπάρχει καλύτερη απορρόφηση και αξιοποίηση του αζώτου από τα φυτά, καθώς και μείωση του φόρτου εργασίας των καλλιεργητών μέσω της μείωσης των εφαρμογών αζωτούχων λιπασμάτων.

1.3.4 Η διαφοροποίηση του DMPP σε σύγκριση με παλαιότερους παρεμποδιστές νιτροποίησης



Εικόνα 5*: Η χημική δομή, τα φυσικά και τα χημικά χαρακτηριστικά του 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP).* (Πηγή: Zerulla *et al.*, 2001)

Το DMPP έχει χαρακτηριστεί ως ένας από τους πιο αποτελεσματικούς παρεμποδιστές νιτροποίησης (Linzmeier *et al.*, 2001), καθώς μετά από πολυάριθμα πειράματα φαίνεται ότι παρουσιάζει πολύ καλή «συμβατότητα» με τα φυτά χωρίς να παρουσιάζει φυτοτοξικές επιπτώσεις, ενώ επιπρόσθετα συχνά παραμένει «ενεργό» για μεγαλύτερη διάρκεια, συγκριτικά με το DCD (Pasda et al., 2001). Επιπλέον, η κινητικότητά του από το λίπασμα μέσα στο έδαφος είναι μικρή (Azam *et al*., 2001) με ισχυρότερη επίδραση στα 0-2 cm του εδάφους (Xu *et al*., 2019), ενώ φαίνεται ότι περιόριζε αρκετά αποτελεσματικά την νιτροποίηση του αμμωνιακού αζώτου. Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες αποτελεσματικότητας του DMPP σαν παρεμποδιστής νιτροποίησης, αποτελεί η συγκέντρωση στην οποία είναι διαθέσιμο στους νιτροποιητικούς μικροοργανισμούς μέσα σε ένα μεγάλο βάθος χρόνου (Barth *et a*l., 2001). Αξίζει να αναφερθεί ωστόσο ότι σε πείραμα που διεξήχθη σε υδροπονική καλλιέργεια. παρατηρήθηκε απορρόφηση του DMPP από το φυτό προς τα φύλλα, όταν εφαρμόζονταν

μεγάλες δόσεις DMPP και αντίστοιχα ο παρεμποδιστής νιτροποίησης DMPSA παρέμενε στο ριζικό σύστημα.

Επιπρόσθετα, σε πειράματα που έγιναν σε εδάφη μολυσμένα από φαινανθρένιο και την εφαρμογή DMPP, η δραστηριότητα της νιτροποίησης του αζώτου στο έδαφος ίσως να περιορίστηκε από το DMPP και συγκεκριμένα εξαιτίας της άμεσης αναστολής του στη δράση των αμμωνιοοξειωτικών βακτηρίων (Zhou *et al.*, 2018). Ακόμη , στο ίδιο πείραμα παρουσιάστηκαν ενδείξεις για σημαντική ανασταλτική επίδραση του DMPP σε γονίδια του εδάφους σχετικά με την απονιτροποίηση (narG, nirS, nirK) σε έδαφος μολυσμένο από φαινανθρένιο και με εφαρμογή ουρίας (και DMPP) προστιθέμενη στο έδαφος (Zhou *et al.*, 2018).

1.4 *Σκοπός και περιεχόμενο της εργασίας*

Κατά την έναρξη και την εξέλιξη της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας, δόθηκε έμφαση στην εύρεση διαφοροποίησης των χημικών ιδιοτήτων του εδάφους με τη χρήση ενός απλού λιπάσματος θειικής αμμωνίας, συγκριτικά με τη χρήση ενός λιπάσματος με τον παρεμποδιστή νιτροποίησης 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP). Παράλληλα, παρακολουθήθηκε η επίδραση της οργανικής ουσίας στις εφαρμογές και των δύο διαφορετικών λιπάνσεων καθώς επίσης και στα δείγματα-μάρτυρες. Πιο συγκεκριμένα, μέσω των εδαφικών αναλύσεων καθώς και με αναλύσεις στο διάλυμα απορροής προσδιορίστηκαν τα ποσοστά φωσφόρου, pH, και ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ενώ στα δείγματα εδάφους έγινε προσδιορισμός και της οργανικής ουσίας. Ακόμη, σημαντική έμφαση δόθηκε στον προσδιορισμό του νιτρικού (NO_3^- -N) και του αμμωνιακού αζώτου (NH_4^+ -N) τόσο στο έδαφος, όσο και στο διάλυμα απορροής, παρατηρώντας έτσι τις διαφορές σε κάθε τύπο λιπάσματος, παρουσία οργανικής ουσίας και μη.

Συνοψίζοντας, οι στόχοι της συγκεκριμένης εργασίας είναι:

- Η μεταβολή των τιμών των χημικών παραμέτρων του εδάφους μετά από την επίδραση δύο διαφορετικών λιπαντικών επεμβάσεων.
- Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του νιτρικού και του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος και στο διάλυμα απορροής για κάθε επέμβαση και η κατάληξη σε συμπεράσματα για την επίδραση του παρεμποδιστή νιτροποίησης στην αζωτούχα λίπανση.

- Η επίδραση της οργανικής ουσίας στις χημικές ιδιότητες του εδάφους σε συνδυασμό με τις εκάστοτε λιπάνσεις και μη.
- Ο ρυθμός νιτροποίησης του αζώτου σε κάθε εφαρμογή λιπάσματος.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 *Υλικά και δόσεις εφαρμογής*

Για τη διεκπεραίωση του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν 108 γλάστρες (διαστάσεων που παρουσιάζονται παρακάτω) με τα αντίστοιχα πιατάκια για να συσσωρεύεται το διάλυμα απορροής και να συλλέγεται στις δειγματοληψίες. Ακόμη, χρησιμοποιήθηκαν 108 ταμπελάκια με τους αριθμούς των επεμβάσεων αναγραμμένους επάνω τους, τα οποία βυθίστηκαν σε κάθε αντίστοιχη γλάστρα.

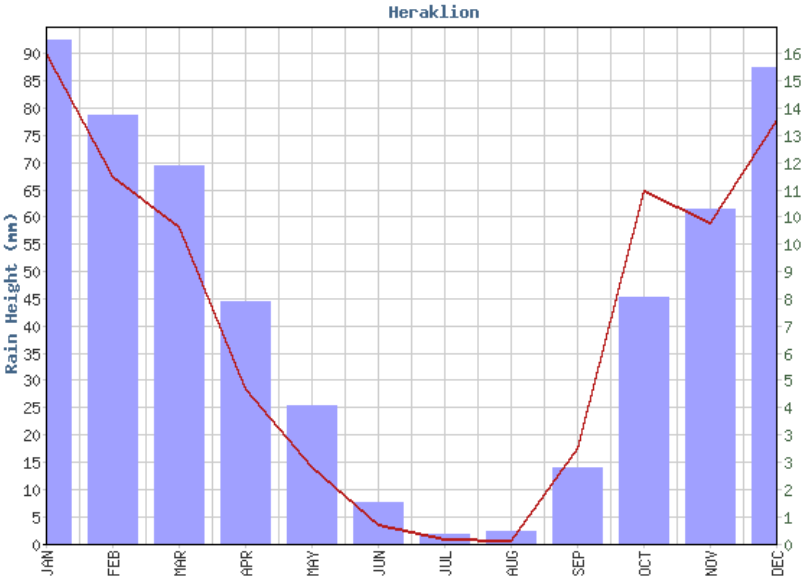
Όσο αφορά τη λίπανση, έγινε χρήση απλού αζωτούχου λιπάσματος θειικής αμμωνίας ((21-0-0) +24% S) και σταθεροποιημένου αζωτούχου λιπάσματος θειικής αμμωνίας ((21-0-0) + 24% S) με τον παρεμποδιστή νιτροποίησης 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP). Επίσης, έγινε χρήση οργανικής ουσίας λεοναρδίτη (εδαφοβελτιωτικό πλούσιο σε χουμικά και φουλβικά οξέα, 10-12%) για τον εμπλουτισμό του εδάφους σε οργανικό υλικό. Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε λήφθηκε από τον εκπαιδευτικό αγρό του αγροκτήματος του Τ.Ε.Ι., όπου παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσής του.

Οι αρδεύσεις που έγιναν προσαρμόστηκαν με βάση τα στατιστικά δεδομένα τα οποία αφορούν τον μέσο όρο των βροχοπτώσεων στον νομό Ηρακλείου (Διάγραμμα 1) όπως τα δημοσίευεσε η Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία, καθώς στόχος ήταν να μελετηθούν οι χημικές ιδιότητες του εδάφους και, πιο συγκεκριμένα η κινητικότητα του αζώτου, μέσα σε ένα βάθος χρόνου με την επίδραση των κατακρημνίσεων στην περιοχή του νομού Ηρακλείου. Στη συνέχεια, αφού υπολογίστηκαν τα συνολικά mm νερού (483,18 mm) και διαιρέθηκαν διά του αριθμού των **επαναλήψεων** (483,18/**6**=80,53 mm) , υπολογίστηκε το εμβαδόν της γλάστρας της επιφάνειας της γλάστρας (h= 22,5 cm, r=9,5 cm) και το αποτέλεσμα βρέθηκε 28338 mm^2. Άρα αφού το έδαφος σε κάθε γλάστρα χρειάζεται 80,53 mm νερό, προέκυψε ότι η δόση κάθε άρδευσης είναι 80,53 mm *28338mm^2 = 2273557,54 mm^3 = 2273,55754 cm^3 = 2,274 l ≈ 2 l.

Για τον υπολογισμό των λιπαντικών δόσεων μελετήθηκε η συνιστώμενη δόση αζωτούχας λίπανσης για την καλλιέργεια της ελιάς, η οποία είναι 1,5 kg N/δένδρο (Θεριός, 2015). Δεδομένου του ότι ανά 1 στρέμμα παραδοσιακά φυτεύονται περίπου 20 δένδρα, προκύπτει ότι χρειάζονται 30 kg N/στρέμμα. Με υπολογισμούς και αναγωγές βάση -πάλι- του

εμβαδού της γλάστρας, υπολογίστηκε ότι τα απαραίτητα 0,85 g N περιέχονται στα 4,05 g λιπάσματος (21-0-0), τόσο στην περίπτωση του απλού λιπάσματος θειικής αμμωνίας, όσο και σε αυτή του λιπάσματος με DMPP. Οι ποσότητες αυτές μετρήθηκαν στο εργαστήριο σε ζυγό ακριβείας και τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια Falcon με τις κατάλληλες ετικέτες, για τη μεταφορά τους στο θερμοκήπιο και τον διασκορπισμό τους στις γλάστρες.

Ακόμη, η απαραίτητη χρησιμοποιούμενη ποσότητα του λεοναρδίτη για την καλλιέργεια της ελιάς αναφέρεται να κυμαίνεται από 100 έως 200 kg/στρμ. Έτσι, μέσω των αναγωγών στις διαστάσεις των γλαστρών, υπολογίστηκε ότι δόση είναι 3 g σε κάθε γλάστρα.



Διάγραμμα 1: *Μέσος όρος των κατακρημνίσεων στο νομό Ηρακλείου (πηγή: Ε.Μ.Υ.)*

2.2 *Εγκατάσταση πειράματος*

Μετά από τη συλλογή του εδάφους από τον αγρό και τη μεταφορά του για ανάλυση στο εργαστήριο εδαφολογίας, προέκυψε ότι πρόκειται για αμμοαργιλοπηλώδες έδαφος (Άμμος: 63,28%, Ιλύς:0,16%, Άργιλος: 36,56%), με ελεύθερο ανθρακικό ασβέστιο 10,086%. Το ποσοστό της οργανικής ουσίας υπολογίστηκε 1,834 %, το pH 7,41, η ηλεκτρική αγωγιμότητα 1,37 mS, και ο αφομοιώσιμος Φώσφορος 74,69 ppm. Όσο αφορά την περιεκτικότητά του σε NO_3^- -N και NH_4^+ -N πριν τη λίπανση, βρέθηκαν 19,468 mg/kg εδάφους και 16,941 mg/kg εδάφους αντίστοιχα.

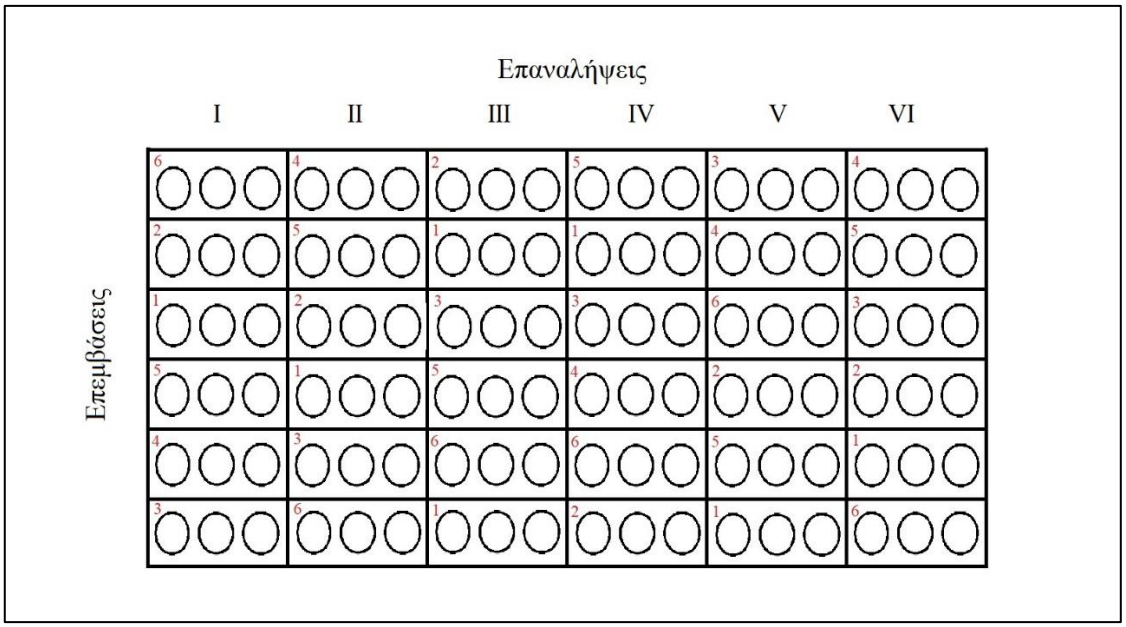
Αφού έγιναν οι παραπάνω αναλύσεις, οι γλάστρες γεμίστηκαν και το πείραμα

καταστρώθηκε στις 05/02/19 και ολοκληρώθηκε στις 21/05/19 στο γυάλινο θερμοκήπιο του αγροκτήματος του Τ.Ε.Ι.. Στο πείραμα λίπανσης υπήρχαν 6 επεμβάσεις (Πίνακας 1) με 3 γλάστρες η κάθε μία και 6 επαναλήψεις όλων των επεμβάσεων. Ο συνολικός αριθμός των γλαστρών ήταν 6*3*6 = 108 γλάστρες.

Η κάθε γλάστρα είχε ύψος (h) 22,5 cm, διάμετρο (d) 19 cm και όγκο (V) 4 L. Ο χώρος του θερμοκηπίου που χρησιμοποιήθηκε ισοπεδώθηκε με τη χρήση διάφορων εργαλείων (φτυάρι, τσάπα), ενώ έγινε τυχαιοποίηση σε online ιστοσελίδα, με βάση τη μέθοδο του πλήρως τυχαιοποιημένου συστήματος (complete randomization) (Τσικαλάς, 2003). Από τις 108 γλάστρες, οι 54 γεμίστηκαν με έδαφος ενώ οι υπόλοιπες 54 γεμίστηκαν με έδαφος και στην επιφάνειά τους τοποθετήθηκε η οργανική ουσία και ενσωματώθηκε ελαφρά (Εικόνα 6). Στη συνέχεια, με βάση του σχεδίου τυχαιοποίησης η κάθε τριάδα γλαστρών τοποθετήθηκε στο χώρο, αφήνοντας μία μικρή απόσταση ανά επέμβαση και ανά επανάληψη, για τον περιορισμό των σφαλμάτων. Το σχέδιο των τυχαιοποιημένων ομάδων παρουσιάζεται στην εικόνα 7.



Εικόνα 6: *Η ισοπέδωση του χώρου του θερμοκηπίου που χρησιμοποιήθηκε, το γέμισμα των γλαστρών και το στήσιμο του πειράματος στον χώρο του θερμοκηπίου* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)



***Εικόνα 7**: Σχέδιο πλήρων τυχαιοποιημένων ομάδων*

***Πίνακας 2:** Οι επεμβάσεις του πειράματος και οι ποσότητες λιπασμάτων και οργανικής ουσίας που χρησιμοποιήθηκαν.*

Επεμβάσεις	Λίπανση	Δόσεις
1	$(NH_4)_2SO_4$ με DMPP	4,05 g/m^2
2	$(NH_4)_2SO_4$	4,05 g/m^2
3	Έδαφος	-
4	$(NH_4)_2SO_4$ με DMPP + Οργανική Ουσία	4,05 g/m^2 + 3 g/m^2
5	$(NH_4)_2SO_4$ + Οργανική ουσία	4,05 g/m^2 + 3 g/m^2
6	Έδαφος + οργανική ουσία	3 g/m^2

Η λίπανση έγινε στις 5/2 με το 1 l νερού να εφαρμόζεται απευθείας μετά τη λίπανση και το υπόλοιπο 1 l να εφαρμόζεται την επόμενη ημέρα, όπου είχε απορροφηθεί η 1^η μισή δόση. Οι υπόλοιπες 5 αρδεύσεις εφαρμόστηκαν σε διαστήματα μεταξύ 13-20 ημερών και αμέσως μετά ακολουθούσαν οι αντίστοιχες δειγματοληψίες.

2.3 *Δειγματοληψίες εδάφους και διαλύματος απορροής*

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μετά την εφαρμογή της κάθε αρδευτικής δόσης ακολουθούσε η αντίστοιχη δειγματοληψία εδάφους και διαλύματος απορροής. Το χρονικό διάστημα που έπρεπε να μεσολαβήσει κυμαινόταν μεταξύ λεπτών έως και μίας ημέρας, καθώς έπρεπε το διάλυμα απορροής να εμποτιστεί στο έδαφος και τελικά να στραγγίξει και να συσσωρευτεί στο πιατάκι της κάθε γλάστρας.

Για τη δειγματοληψία των δειγμάτων εδάφους, χρησιμοποιήθηκε δειγματολήπτης τύπου καρότο. Τοποθετήθηκε 5 φορές σε κάθε γλάστρα κάθε επέμβασης για να επιτευχθεί η κατάλληλη αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος. Το έδαφος για κάθε επέμβαση φυλασσόταν σε μία σακούλα στην οποία είχε σημειωθεί ο αντίστοιχος αριθμός δειγματοληψίας και επέμβασης.

Στη συνέχεια έγινε μεταφορά των δειγμάτων στο εργαστήριο εδαφολογίας πάνω σε διηθητικό χαρτί για να πραγματοποιηθεί η αεροξήρανση των δειγμάτων (Εικόνα 8). Τις πρώτες 2 μέρες πραγματοποιούταν θραύση του εδάφους σε μικρότερα κομμάτια, καθώς λόγω της μεγάλης υδατικής συγκέντρωσης μετά τη δειγματοληψία, το δείγμα εμφανιζόταν σαν μία ενιαία μάζα μετά την αεροξήρανση. Το κάθε δείγμα ανακατευόταν συχνά και μετά από περίπου 20 μέρες πραγματοποιούταν η αφαίρεση τυχόν υπολειμμάτων και πετρών, ο κατάλληλος κοπανισμός του με γουδί και γουδοχέρι πορσελάνης και το κοσκίνισμα σε με κόσκινο με διάμετρο πλέγματος 2 mm για την δημιουργία «λεπτής γης». Τα δείγματα φυλάσσονταν σε σκιερό μέρος μέσο στο εργαστήριο, μέχρι να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις προσδιορισμού.

Όσο αφορά τα διαλύματα απορροής, η συλλογή τους γινόταν μετά τη δειγματοληψία του εδάφους, με τη βοήθεια ενός χωνιού. Το διάλυμα απορροής μεταφερόταν προσεκτικά από κάθε πιατάκι της κάθε επέμβασης σε πλαστικό μπουκάλι 1,5 l με τον αναγραφόμενους επάνω τον αντίστοιχο αριθμό επέμβασης και δειγματοληψίας. Κατά τη μεταφορά τους στο εργαστήριο, γινόταν καλή ανάδευση όλων των δειγμάτων και φυλάσσονταν 200-500 ml από το κάθε διάλυμα σε μικρότερα μπουκάλια αποθήκευσης. Τελικά, τα μπουκάλια τοποθετήθηκαν στο ψυγείο του εργαστηρίου, μέχρι να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις προσδιορισμού όπου και γινόταν αφαίρεσή τους λίγο πριν από το ψυγείο, για να επέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικόνα 8: *Δείγματα εδάφους κατά τη διάρκεια της αεροξήρανσης, πριν και μετά από τη θράυση σε μικρότερα τμήματα* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)



Εικόνα 9: *Οι γλάστρες της επέμβασης 6 πριν και μετά την προσθήκη της αρδευτικής δόσης 2 l* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)

2.4 *Αναλύσεις εδάφους*

2.4.1 Κοκκομετρική ανάλυση

Ο προσδιορισμός των τριών κλασμάτων του εδάφους (άμμος, ιλύς και άργιλος) του δείγματος εδάφους από τον εκπαιδευτικό αγρό του αγροκτήματος του Τ.Ε.Ι. πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά με τη μέθοδο Βουγιούκου. Αρχικά ζυγίστηκαν 50 g από το έδαφος (λεπτή γη) και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στο μεταλλικό δοχείο του μηχανικού αναδευτήρα εδάφους (ELE). Μέσα στο δοχείο προστέθηκαν 50 ml εξαμεταφωσφορικού νατρίου 0,1 Ν καθώς και 250 ml απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάδευση για 10 min με στόχο τον μηχανικό διαμερισμό. Ακολούθησε μεταφορά του σχηματιζόμενου αιωρήματος στον κύλινδρο μηχανικής ανάλυσης, όπου προστέθηκε λίγο απιονισμένο νερό για να τοποθετηθεί το υδρόμετρο, και τελικά συμπληρώθηκε νερό μέχρι την κάτω χαραγή.

Κατόπιν, αφαιρέθηκε το υδρόμετρο και το αιώρημα ανακινήθηκε ζωηρά, με μικρές περιστροφικές κινήσεις από κάτω προς τα επάνω με τη χρήση ειδικού αναδευτήρα. Όταν διαλύθηκαν τα περισσότερα τεμαχίδια και είχε επιτευχθεί η αιώρησή τους στον κύλινδρο, η ανάδευση σταμάτησε και τέθηκε σε λειτουργία το χροονόμετρο. Με το πέρας των 20 sec βυθίστηκε το υδρόμετρο και λήφθηκε η 1^{η} ένδειξη μόλις πέρασαν 40 sec. Βυθίστηκε επίσης το θερμόμετρο για τη λήψη θερμοκρασίας (απαραίτητη για τη «διόρθωση» της μέτρησης) και στη συνέχεια επαναλήφθηκε ανάδευση. Μόλις συμπληρώθηκαν 2 ώρες από την τελευταία ανάδευση, βυθίστηκε εκ νέου το υδρόμετρο στο αιώρημα και το θερμόμετρο αντίστοιχα, παίρνοντας έτσι τη 2^{η} ένδειξη και τη λήψη θερμοκρασίας.

Ταυτόχρονα παρασκευάζεται ένα τυφλό δείγμα (χωρίς έδαφος) με 100 ml διαμεριστικού σε κύλινδρο αναλύσεως και συμπληρώνεται μέχρι όγκου 1 l με απεσταγμένο νερό. Ο κύλινδρος με το αιώρημα και ο κύλινδρος με το τυφλό δείγμα αναδεύονται καλά προς επίτευξη ομοιογενείας (με τη βοήθεια του αναδευτήρα ή πωματίζοντάς τους και ανακινώντας) και στη συνέχεια αφήνονται επί μισή έως μία ώρα προς εξισορρόπηση με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Οι αντίστοιχες ενδείξεις στα 40 δευτερόλεπτα και στις 2 ώρες λαμβάνονται και στο τυφλό δείγμα.

Τα αποτελέσματα από τις παραπάνω μετρήσεις τοποθετούνται στους τύπους:

$$(\text{Άργιλος + Ιλύς}) \text{ σε g \%} = n^*(X_{υδρ1} +/ X_{θ1})$$

$$\text{Άργιλος σε g \%} = n^*(X_{υδρ2} +/- X_{θ2})$$

$$\text{Άμμος σε g \%} = 100- (X_{υδρ1} +/- X_{θ1})$$

$$\text{Ιλύς σε g\%} = 100- (\text{Άργιλος + Άμμος})$$

Όπου:

$X_{υδρ1}$ = Η ένδειξη του υδρόμετρου στα 40 sec

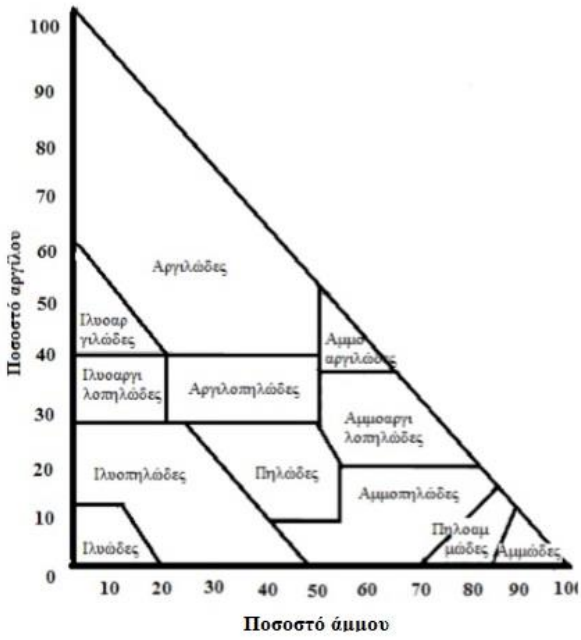
$X_{θ1}$ = Η διόρθωση της θερμοκρασίας στα 40 sec

$X_{υδρ2}$ = Η ένδειξη του υδρόμετρου στις 2 ώρες

$X_{θ2}$ = Η διόρθωση της θερμοκρασίας στις 2 ώρες

n = Συντελεστής με τιμή 1 όταν χρησιμοποιηθούν 100 g εδάφους και 2 αν χρησιμοποιηθούν 50 g .

Τοποθετώντας τα ποσοστά που υπολογίστηκαν με τους παραπάνω τύπους στο τρίγωνο της μηχανικής ανάλυσης (Εικόνα 10), υποδεικνύεται ο τύπος εδάφους του δείγματος.



Εικόνα 10: *Τρίγωνο κοκκομετρικής σύστασης για την κατάταξη των εδαφών σε κατηγορίες* (Σινάνης, 2015)

2.4.2 Προσδιορισμός ελεύθερου ανθρακικού ασβεστίου

Ο προσδιορισμός του ελεύθερου ανθρακικού ασβεστίου του δείγματος εδάφους από τον εκπαιδευτικό αγρό του αγροκτήματος του Τ.Ε.Ι., πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά με τη μέθοδο ασβεστόμετρου. Αρχικά έγινε ο έλεγχος του δείγματος (protest) για να γίνει εκτίμηση της ποσότητας εδάφους που θα χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση, μέσω μίας κατά προσέγγισης εκτίμησης της περιεκτικότητας σε $CaCO_3$. Έτσι, τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα εδάφους σε μία κάψα πορσελάνης και προστέθηκαν 2-3 σταγόνες διαλύματος HCl 4N. Λόγω της διαφυγής CO_2 στο δείγμα μας προκαλείται σχετικά έντονος αφρισμός, που σημαίνει ότι το δείγμα είναι σχετικά πλούσιο σε $CaCO_3$ και κατά συνέπεια θα ληφθεί 1 g εδάφους. Αν ο αφρισμός ήταν πολύ έντονος θα χρησιμοποιούνταν 0,5 g εδάφους, ενώ αν ήταν μηδαμινός θα χρησιμοποιούνταν 10 g εδάφους.

Κατόπιν, μετά τη ζύγιση του 1 g εδάφους που προέκυψε από το protest, η ποσότητα αυτή μεταφέρθηκε στη κωνική φιάλη της συσκευής του Bernard. Το πλαστικό φιαλίδιο της συσκευής γεμίστηκε κατά τα 2/3 του με HCl 4N και με τη χρήση λαβίδας τοποθετήθηκε προσεκτικά όρθιο μέσα στην κωνική φιάλη. Στη συνέχεια, η φιάλη πωματίστηκε και

ανακινήθηκε για λίγα λεπτά, κρατώντας το πώμα καλά με το δάχτυλο για να μην υπάρξει διαρροή του εκλυόμενου αερίου. Με την ανακίνηση και την επαφή του οξέος με όλο το δείγμα, εκλύεται CO_2 σύμφωνα με την εξίσωση:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Το παραγόμενο CO_2 συμπιέζει το υγρό στον βαθμονομημένο σωλήνα του οργάνου, συνεπώς κατέβαινε και η στάθμη του, την οποία ακολουθούσε προσεκτικά το απιοειδές δοχείο της συσκευής ούτως ώστε οι 2 αυτές στάθμες να βρίσκονται σε ισορροπία. Μόλις πραγματοποιήθηκε η σταθεροποίηση της στάθμης του υγρού, έγινε λήψη της ένδειξης, η οποία αντιστοιχούσε στον όγκο του εκλυόμενου CO_2 κατά την αντίδραση.

Για τη μεγαλύτερη αξιοπιστία του αποτελέσματος και τη μείωση του σφάλματος, η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε 3 φορές και λήφθηκε υπόψη ο μέσος όρος των μετρήσεων. Με την εύρεση των παραπάνω δεδομένων, ακολούθησε η τοποθέτησή τους στον τύπο:

$$\text{Ολικό } CaCO_3 \text{ σε g \%} = V_{CO_2} / B * K$$

Όπου:

V_{CO_2} = Ο όγκος του εκλυόμενου CO_2

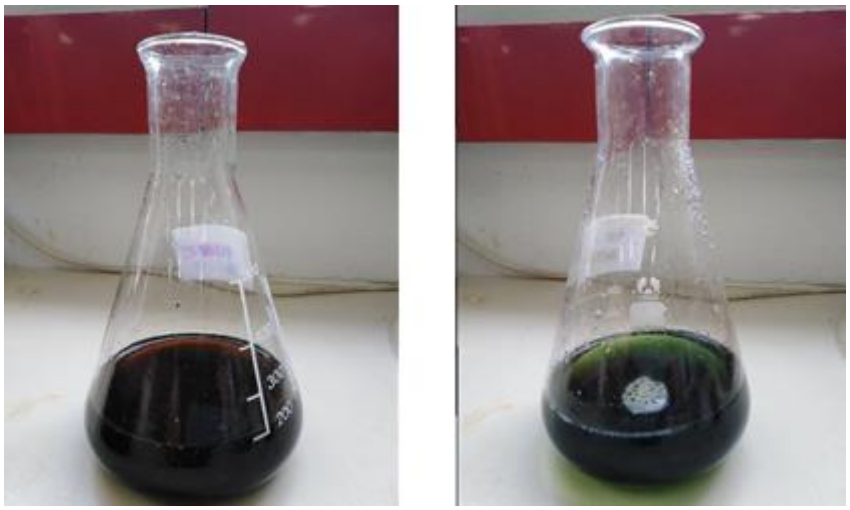
B = Βάρος σε g του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε

K = Συντελεστής μετατροπής του ενός ml CO_2 σε $CaCO_3$ ανά 100 g εδάφους (Σινάνης, 2015)

2.4.3 Προσδιορισμός οργανικής ουσίας

Για τον προσδιορισμό της οργανικής ουσίας των εδαφικών δειγμάτων, καθώς και του αρχικού δείγματος εδάφους από τον αγρό του αγροκτήματος του Τ.Ε.Ι., χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος υγρής οξείδωσης κατά Walkley-Black. Αρχικά, ζυγίστηκε 1 g εδάφους και μεταφέρθηκε προσεκτικά σε κωνική φιάλη των 500 ml. Στη συνέχεια προστέθηκαν 10 ml $K_2Cr_2O_7$ 1N και 20 ml πυκνού H_2SO_4, με το διάλυμα να αναδεύεται ήπια με το χέρι. Παράλληλα ξεκίνησε η διαδικασία δημιουργίας του τυφλού δείγματος, το οποίο περιείχε τα ίδια αντιδραστήρια, απουσία εδάφους, για τον έλεγχο της κανονικότητας του διαλύματος του δισθενούς σιδήρου (Σινάνης, 2003). Τα δείγματα αφέθηκαν σε ηρεμία για 30 min. Μετά το πέρας του χρόνου αυτού, ακολούθησε η προσθήκη 200 ml H_2O, 10 ml πυκνού H_3PO_4 και 2 ml δείκτη διφαινυλαμίνης. Τα διαλύματα απέκτησαν ένα σκούρο μπλε χρώμα (Εικόνα 11). Τελικά,

τα διαλύματα ογκομετρήθηκαν με $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ $6H_2O$ 0,5 N με ταυτόχρονη ανάδευση με τη χρήση πλάκας θέρμανσης και μαγνήτη μέσα στο διάλυμα. Η εξουδετέρωση πραγματοποιούταν με την αιφνίδια αλλαγή του σκούρου μπλε χρώματος σε πράσινο.



Εικόνα 11: *Δείγματα πριν και μετά την ογκομέτρηση. Η χαρακτηριστική μεταβολή σε πράσινο χρώμα που σηματοδοτεί το πέρας της ογκομέτρησης.* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)

Το αποτέλεσμα της ογκομέτρησης τοποθετήθηκε στον τύπο:

$$\text{Οργανική ουσία (g\% εδάφους)} = 10*(1-V_{\Delta}/V_T)*(0,3*1,3*2/B)$$

Όπου:

V_{Δ}= Ο όγκος σε ml του διαλύματος $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ $6H_2O$ 0,5 N που καταναλώθηκε για την ογκομέτρηση των 10 ml διχρωμικού καλίου 1 N στο τυφλό δείγμα

V_T= Ο όγκος σε ml του διαλύματος $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ $6H_2O$ 0,5 N που καταναλώθηκε για την ογκομέτρηση της περίσσειας του διχρωμικού καλίου στο δείγμα

Β= Τα g εδάφους που χρησιμοποιήθηκαν

0,3= Συντελεστής μετατροπής του 1 ml $K_2Cr_2O_7$ 1 N σε g C %

1,3= Συντελεστής που ανάγει στο εκατό το ποσοστό του C της οργανικής ουσίας που οξειδώνεται με τη συγκεκριμένη μέθοδο

2= Συντελεστής για τη μετατροπή του ποσοστού του C σε ποσοστό οργανικής ουσίας

2.4.4 Προσδιορισμός pH στο εκχύλισμα κορεσμού

Το pH ορίζεται ως η συγκέντρωση των κατιόντων υδροξωνίου (H_3O^+) ενός διαλύματος.

Βάση του τύπου pH=-log[H_3O^+] υπολογίζεται μαθηματικά η τιμή του pH. Για τον προσδιορισμό του pH στα δείγματα εδάφους, ακολούθησε η διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω. Ζυγίστηκαν 100 g εδάφους από κάθε δείγμα και μεταφέρθηκαν σε πλαστικά ποτήρια. Εν συνεχεία, κάθε ποτήρι μεταφέρθηκε κάτω από προχοΐδα των 50 ml που περιείχε απιονισμένο νερό. Γινόταν σταδιακά η προσθήκη νερού μέσα στο δείγμα εδάφους και ακολούθησε ανάδευση με τη χρήση σπάτουλας, επιδιώκοντας να φτάσει σε σημείο κορεσμού (Εικόνα 12). Η διαδικασία συνεχιζόταν μέχρι η «πάστα εδάφους» που σχηματιζόταν, να αποκτήσει τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Η επιφάνεια της πάστας να γυαλίζει, χωρίς να περιέχει περίσσεια νερού
- Η πάστα όταν βρεθεί στη σπάτουλα υπό γωνία 45^o να γλιστρά ελεύθερα και να πέφτει αργά από αυτή.
- Ανοίγοντας ένα αυλάκι με τη σπάτουλα, να κλείνει ομοιόμορφα με τη μετακίνηση της πάστας του εδάφους.



Εικόνα 12: *Οι πάστες εδάφους σε ηρεμία* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)

Οι πάστες εδάφους αφέθηκαν σε ηρεμία για 2 ώρες. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε πλαστικά δοχεία για να πραγματοποιηθεί η φυγοκέντρησή τους για 5 min. Το εκχύλισμα που προέκυψε διηθήθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 25 ml και μεταφέρθηκε στο pHμετρο για την πραγματοποίηση της μέτρησής του (Εικόνα 13).

Προηγήθηκε η βαθμονόμηση του οργάνου με τη χρήση standard διαλυμάτων με pH=4, pH=7 και pH=9. Το ηλεκτρόδιο ξεπλύθηκε καλά με απιονισμένο νερό για να ακολουθήσει η

μέτρηση του κάθε δείγματος, καθώς ξεπλενόταν και ανάμεσα σε κάθε μέτρηση. Η ένδειξη του οργάνου απέδιδε το pH που υπάρχει στο έδαφος.



Εικόνα 13: *Προσδιορισμός του pH του εδαφικού διαλύματος με το pHμετρο SensION™ + pH3* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)

2.4.5 Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών αλάτων στο εκχύλισμα κορεσμού

Ο εργαστηριακός προσδιορισμός της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα δείγματα εδάφους, έγινε με τη χρήση των αντίστοιχων διαλυμάτων κορεσμού, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.4.4. Τα διαλύματα μεταφέρθηκαν στο αγωγιμόμετρο (Εικόνα 14) μετά που το ηλεκτρόδιο ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό. Ξέπλυμα με απιονισμένο νερό γινόταν μετά από τη μέτρηση του κάθε δείγματος. Το ποτήρι ζέσεως με το διάλυμα ανακινούταν ελαφρά με το χέρι, μέχρι η τιμή στο όργανο να σταθεροποιηθεί. Η ένδειξη που λήφθηκε μετράται σε μS/cm στο εδαφικό διάλυμα.



Εικόνα 14: *Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε εκχύλισμα κορεσμού με το αγωγιμόμετρο Consort C830* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)

2.4.6 Προσδιορισμός αφομοιώσιμου φωσφόρου

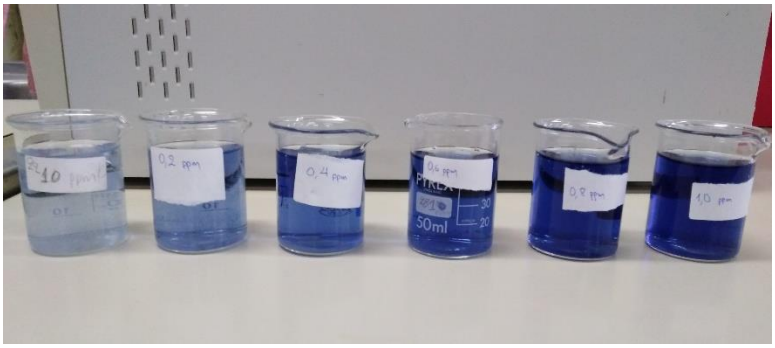
Για τον προσδιορισμό του αφομοιώσιμου φωσφόρου στα δείγματα εδάφους (ελεύθερος φώσφορος στο εδαφικό διάλυμα και προσροφημένος στα τεμαχίδια της αργίλου), χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακά η μέθοδος Olsen. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η εκχύλιση του φωσφόρου, τοποθετώντας 5g δείγματος εδάφους σε μπουκάλια φυγόκεντρου και προσθέτοντας 100 ml $NaHCO_3$ 0,5 M με pH 8,5 και τοποθετώντας το για μηχανική ανακίνηση για 30 min. Με το πέρας του χρόνου, ακολούθησε η διήθηση των δειγμάτων. Μόλις ολοκληρώθηκαν οι διηθήσεις, σειρά είχε η ανάπτυξη χρώματος. Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml προστέθηκαν 10 ml του εκχυλίσματος, καθώς και προσεκτικά προστέθηκαν 0,95 H_2SO_4 0,95 N και 8 ml αντιδραστηρίου Β. Στο τέλος προστέθηκε απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή. Το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία για 10 min, για την ανάπτυξη του μπλε χρώματος (Εικόνα 15). Παράλληλα, παρασκευάστηκαν τα standard διαλύματα περιεκτικότητας 0- 0,2- 0,4- 0,8- 1 ppm P τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του οργάνου και τη δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης (Εικόνα 16).

Μόλις αναπτύχθηκε το μπλε χρώματα, τα δείγματα μεταφέρθηκαν από τις ογκομετρικές φιάλες σε ποτήρια ζέσεως, ούτως ώστε να ανακατευτούν και να τοποθετηθούν στις κυψελίδες για τη μέτρηση της απορρόφησής τους στο φασματοφωτόμετρο (Hitachi U-2000 Spectrophotometer) σε μήκος κύματος 882 nm. Οι συγκεντρώσεις του P στα άγνωστα δείγματα προκύπτουν από την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης από τα standard διαλύματα, οι

οποίες ερμηνεύτηκαν ως ppm P στο έδαφος.



***Εικόνα 15**: Η εκχύλιση και η ανάπτυξη μπλε χρώματος στα δείγματα εδάφους με την μέθοδο Olsen* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)



***Εικόνα 16:** Τα standard διαλύματα για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)

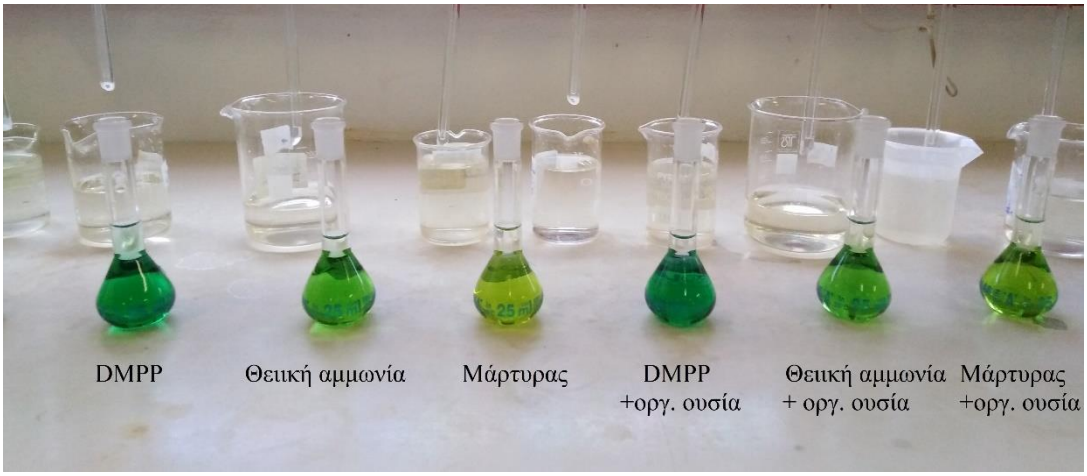
2.4.7 Προσδιορισμός NH_4^+-N

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του NH_4^+ -N στα δείγματα εδάφους, πραγματοποιήθηκε φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός (Σινάνης, 2015). Το πρώτο βήμα για την επίτευξη του προσδιορισμού είναι η εκχύλιση του εδάφους. Ζυγίστηκαν 10 g εδάφους από κάθε δείγμα, μεταφέρθηκαν στα μπουκάλια της φυγόκεντρου και προστέθηκαν 100 ml διαλύματος KCl 1 M. Ανακινήθηκαν για 1 ώρα με παλινδρομικό αναδευτήρα και στη συνέχεια έγινε η διήθηση των δειγμάτων χρησιμοποιώντας ηθμούς Whatman No. 40. Έγινε έλεγχος της διαύγειας των δειγμάτων, και σε όποιο παρουσιάστηκε «θολό» διήθημα, πραγματοποιήθηκε

ξανά διήθηση. Λήφθηκαν 5 ml από το διαυγές διήθημα και προστέθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml. Προστέθηκαν επίσης 1 ml διαλύματος EDTA 6%, 4 ml διαλύματος Σαλικυλικού Νατρίου-σιδηροκυανιούχου Νατρίου και έγινε ανάμειξη του περιεχομένου. Ακόμη, προστέθηκε απιονισμένο νερό μέχρι τα 20 ml περίπου, 2 ml ρυθμιστικού διαλύματος υποχλωριώδους Νατρίου με pH=13 και τελικά συμπληρώθηκε ο όγκος με απιονισμένο νερό έως τη χαραγή. Το διάλυμα αφού ανακινήθηκε ελαφρά, αφέθηκε σε ηρεμία για 1 h για να επέλθει η ανάπτυξη πράσινου χρώματος (Εικόνα 17).



Εικόνα 17: *Η ανάπτυξη χρώματος στα διαλύματα εδάφους κατά τη μέθοδο προσδιορισμού της συγκέντρωσης $NH4^+$ - N* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)



Εικόνα 18: *Η διαφορά στην ανάπτυξη χρώματος ανά επέμβαση κατά τη μέθοδο προσδιορισμού της συγκέντρωσης $NH4^+$ - N* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)

Ταυτόχρονα με τις παραπάνω διαδικασίες, παρασκευάστηκαν τα standard διαλύματα συγκεντρώσεων 0- 0,08,- 0,16- 0,24- 0,4- 0,8 mg/L NH_4^+ - N, λαμβάνοντας με τη μηχανική πιπέτα 0- 1- 2- 3- 5- 10 ml αντίστοιχα, από το διάλυμα 2 mg NH_4^+ - N/L και μεταφέροντας τις

ποσότητες αυτές σε ογκομετρικές φιάλες των 25 ml. Έγινε προσθήκη 5 ml διαλύματος KCl 1 M και ακολούθησε η ίδια διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω για την παρασκευή των διαλυμάτων των δειγμάτων για την ανάπτυξη χρώματος (Εικόνα 19). Το φασματοφωτόμετρο (Hitachi U-2000 Spectrophotometer) ρυθμίστηκε στα 760 nm και καταγράφηκαν οι απορροφήσεις των δειγμάτων. Ακόμη, κατασκευάστηκε καμπύλη αναφοράς με βάση τις απορροφήσεις των standard και για την απόκτηση αποτελέσματος χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση y= αx + γ. Το αποτέλεσμα της εξίσωσης προστέθηκε στον τύπο:

$$NH_4^+ \text{-N} = A*25*10/V_1 \text{ mg/kg εδάφους}$$

Όπου:

A= mg NH_4^+ -N/L στη φιάλη των 25 ml

V_1= Ο όγκος του δείγματος που λήφθηκε από την εκχύλιση



Εικόνα 19: *Τα standard διαλύματα και η διαβάθμιση χρωματισμού για τη μέθοδο προσδιορισμού της συγκέντρωσης του NH_4^+ -N* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)

2.4.8 Προσδιορισμός NO_3^--N

Η συγκέντρωση του NO_3^- -N στο έδαφος προσδιορίστηκε φασματοφωτομετρικά (Σινάνης, 2015). Αρχικά παρασκευάστηκε το «τυφλό/λευκό» δείγμα, τοποθετώντας 5 ml εκχυλιστικού διαλύματος KCl 1 M σε όγκο 25 ml με απιονισμένο νερό. Από την εκχύλιση που προέκυψε και περιγράφθηκε αναλυτικά στην παράγραφο 2.4.7, λήφθηκαν 5 ml και μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 25 ml και συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό

μέχρι την χαραγή (Εικόνα 20). Κατόπιν, παρασκευάστηκαν τα standard διαλύματα με την παραλαβή 10 ml από το μητρικό διάλυμα NO_3^- -N 100 ppm σε όγκο 100 ml με απιονισμένο νερό, για τη δημιουργία του διαλύματος εργασίας NO_3^- -N 10 ppm. Από το διάλυμα εργασίας λήφθηκαν με μηχανική πιπέτα οι ποσότητες: 2- 4- 6- 8- 10- 12- 14 ml και συμπληρώθηκε ο όγκος έως τα 50 ml και κατ' επέκταση δημιουργήθηκαν οι συγκεντρώσεις: 0,4- 0,8- 1,2- 1,6- 2- 2,4- 2,8 mg/L NO_3^- -N. Τα δείγματα ανακινήθηκαν για να αναμειχθούν πριν τη πραγματοποίηση της μέτρησης. Το φασματοφωτόμετρο μηδενίστηκε με απιονισμένο νερό στα 210 nm και στα 270 nm. Μετρήθηκε αρχικά η απορρόφηση του «τυφλού/λευκού» δείγματος και στα 2 μήκη κύματος. Στη συνέχεια μετρήθηκε η απορρόφηση των standard διαλυμάτων για τη δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης. Τελικά, μετρήθηκαν οι απορροφήσεις των δειγμάτων στα 2 αυτά μήκη κύματος και καταγράφηκαν οι τιμές.



Εικόνα 20: *Διαλύματα εδάφους έτοιμα για μέτρηση κατά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του NO_3^- -N* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)

Ο υπολογισμός του NO_3^- -N σε mg ανά kg εδάφους υπολογίστηκε με τον τύπο:

$$NO_3^- - N = K*(A_3-A_1)/S-R*(A_4-A_2)$$

Όπου:

K= Συντελεστής αραίωσης (50) για τις συνθήκες που περιγράφονται παραπάνω

A_3= Απορρόφηση του δείγματος στα 210 nm

A_1= Απορρόφηση του «τυφλού/λευκού» δείγματος στα 210 nm

S= Η κλίση της πρότυπης καμπύλης NO_3^- -N στα 210 nm και οπτική διαδρομή 1 cm (0,555)

R= Μέσος όρος εμπειρικού διορθωτικού συντελεστή που ισχύει για τα ελληνικά εδάφη (2,9)

A_4= Απορρόφηση του δείγματος στα 270 nm

A_2= Απορρόφηση του «τυφλού/λευκού» δείγματος στα 270 nm

2.5 *Αναλύσεις διαλυμάτων απορροής*

2.5.1 Προσδιορισμός pH στο διάλυμα απορροής

Τα δείγματα των διαλυμάτων απορροής τοποθετήθηκαν από το ψυγείο στον χώρο του εργαστηρίου, για να έλθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Έγινε καλή ανάδευση μέσα στα μπουκάλια αποθήκευσής τους και στη συνέχεια έγινε μεταφορά μίας ποσότητάς τους σε ποτήρια ζέσεως των 50 ml. Πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του pHμετρου με τη χρήση standard διαλυμάτων με ph=4, ph=7 και ph=9. Το ηλεκτρόδιο ξεπλύθηκε πριν την έναρξη των μετρήσεων με απιονισμένο νερό, καθώς ξεπλενόταν και ανάμεσα στις μετρήσεις των δειγμάτων. Η τελική τιμή του οργάνου αναφερόταν στο pH του διαλύματος απορροής που είχε συγκεντρωθεί στα πιατάκια των γλαστρών.

2.5.2 Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών αλάτων στο διάλυμα απορροής

Τα ποτήρια ζέσεως με τα δείγματα των διαλυμάτων απορροής που τοποθετήθηκαν παραπάνω, μεταφέρθηκαν στο αγωγιμόμετρο για τον προσδιορισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Το ηλεκτρόδιο ξεπλύθηκε καλά με απιονισμένο νερό, καθώς ξεπλενόταν και αυτό επίσης ανάμεσα στις μετρήσεις των δειγμάτων. Το ποτήρι ζέσεως με το διάλυμα ανακινούταν ελαφρά με το χέρι, μέχρι να επέλθει η σταθεροποίηση της τιμής του οργάνου. Η ένδειξη που λήφθηκε μετράται σε μS/cm στο διάλυμα απορροής.

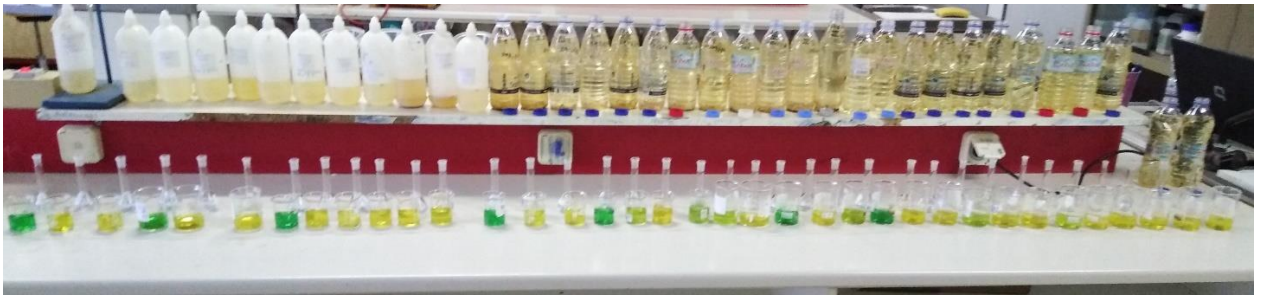
2.5.3 Προσδιορισμός αφομοιώσιμου Φωσφόρου

Για τον προσδιορισμό του αφομοιώσιμου φωσφόρου στα διαλύματα απορροής, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Olsen όπως περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.4.6 όπου χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του αφομοιώσιμου φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα.

Στην περίπτωση των διαλυμάτων απορροής, όλα τα μπουκάλια στα οποία ήταν αποθηκευμένα τα διαλύματα ανακινήθηκαν καλά, και προστέθηκαν 5 ml διαλύματος με τη χρήση μηχανικής πιπέτας μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Ακόμα, μέσα στη φιάλη προστέθηκαν 10 ml εκχυλιστικού $NaHCO_3$ 0,5 M. Ακολούθησε η προσθήκη των υπόλοιπων αντιδραστηρίων, δηλαδή 0,95 H_2SO_4 0,95 N και 8 ml αντιδραστηρίου Β. Ο όγκος συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό και το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία για την ανάπτυξη του μπλε χρώματος. Η διαδικασία της δημιουργίας πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης με τα standard διαλύματα, καθώς και η δημιουργία των διαλυμάτων αυτών, ήταν η ίδια που περιγράφθηκε παραπάνω στην παράγραφο 2.4.6.

2.5.4 Προσδιορισμός NH_4^+-N

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του NH_4^+ - N στα διαλύματα απορροής, πραγματοποιήθηκε φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός όπως περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.4.7. Με τη χρήση της μηχανικής πιπέτας και μετά από καλή ανακίνηση των μπουκαλιών στα οποία ήταν αποθηκευμένα τα διαλύματα, λήφθηκαν 2 ml από το διάλυμα απορροής και προστέθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml. Στη συνέχεια προστέθηκαν 5 ml από το εκχυλιστικό KCl 1 M και ακολούθησε η προσθήκη των υπόλοιπων αντιδραστηρίων: 1 ml διαλύματος EDTA 6%, 4 ml διαλύματος Σαλικυλικού Νατρίου-σιδηροκυανιούχου Νατρίου και προσθήκη νερού μέχρι τα 20 ml περίπου. Ακόμη προστέθηκαν 2 ml ρυθμιστικού διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου με pH=13 και τελικά συμπληρώθηκε ο όγκος με απιονισμένο νερό έως τα 25 ml. Τα διαλύματα μεταφέρθηκαν σε ποτήρια ζέσεως για να επιτευχθεί καλή ανάδευση και αφέθηκαν σε ηρεμία για 1 h ούτως ώστε να επέλθει η ανάπτυξη πράσινου χρώματος (Εικόνα 21).



Εικόνα 21: *Η ανάπτυξη χρώματος στα διαλύματα απορροής κατά τη μέθοδο προσδιορισμού της συγκέντρωσης $NH4^+$ - N* (Φωτο: Ε. Παπάζογλου)

Παράλληλα έγινε η Παρασκευή των standard διαλυμάτων για τη κατασκευή της καμπύλης αναφοράς, όπως περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.4.7. Μετρήθηκε η απορρόφηση των δειγμάτων στα 760 nm στο φασματοφωτόμετρο και με τη χρήση της εξίσωσης που αναφέρεται παραπάνω υπολογίστηκαν τα mg NH_4^+ -N/kg.

2.5.5 Προσδιορισμός NO_3^-N

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του NO_3^- -N στα διαλύματα απορροής έγινε φασματοφωτομετρικά (Σινάνης, 2015). Οι διαδικασίες που ακολούθησαν για τη δημιουργία του «τυφλού/λευκού» δείγματος καθώς και των standard διαλυμάτων είναι οι ίδιες που έγιναν και για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του εδαφικού NO_3^- -N και περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.4.8. Μετά από καλή ανακίνηση των μπουκαλιών αποθήκευσης των διαλυμάτων απορροής, λήφθηκαν 5 ml από το κάθε διάλυμα και μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 25 ml. Στη συνέχεια συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Μετά από τη δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης με τα standard διαλύματα καθώς και της απορρόφησης του «τυφλού» δείγματος στα 210 nm και στα 270 nm, διαδικασίες που περιγράφονται αναλυτικά παραπάνω, ακολούθησαν οι μετρήσεις των απορροφήσεων των δειγμάτων στα 2 αυτά μήκη κύματος. Ο υπολογισμός του NO_3^- -N στα διαλύματα απορροής έγινε με τη χρήση του τύπου που αναφέρθηκε επίσης παραπάνω και έτσι καταλήξαμε σε αποτελέσματα για τα mg NO_3^- -N/kg.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 *Χημικές ιδιότητες εδάφους και διαλυμάτων*

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3) παρουσιάζονται συνολικά όλες οι επεμβάσεις που διεξάχθηκαν στο πείραμα και το επίπεδο σημαντικότητάς τους. Έγινε μέτρηση της οργανικής ουσίας του εδάφους, καθώς και του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της συγκέντρωσης αμμωνιακών, της συγκέντρωσης νιτρικών καθώς και της συγκέντρωσης φωσφόρου τόσο στο έδαφος όσο και στο διάλυμα απορροής σε κάθε επέμβαση.

Πίνακας 3: *Έλεγχος σημαντικότητας στις χημικές ιδιότητες του εδάφους και των διαλυμάτων και έλεγχος προσαρμογής του μοντέλου παλινδρόμησης (F)*

	Mean Square	F	Sig.
Οργανική ουσία εδάφους	0,078 0,172	0,454	n.s.
pH εδάφους	0,189 0,374	0,507	n.s.
E.C. Εδάφους	0,544 0,1	5,444	***
P εδάφους	710,856 712,179	0,998	n.s.
NO_3^- N εδάφους	49,69 30,078	1,652	n.s.
NH_4^+- N εδάφους	1703,727 376,376	4,527	***
pH δ/τος απορροής	0,189 0,52	0,364	n.s.
E.C. δ/τος απορροής	13,246 2,622	5,052	***
NO_3^- -N δ/τος απορροής	14,847 95,776	0,155	n.s.

Από ότι παρατηρούμε, στατιστικά σημαντικές διαφορές παρατηρούνται στις ιδιότητες της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο έδαφος και στο διάλυμα απορροής καθώς επίσης και στην συγκέντρωση αμμωνιακών στο έδαφος. Ωστόσο δεν παρουσιάζονται αποτελέσματα σχετικά

με τη συγκέντρωση φωσφόρου στο διάλυμα απορροής καθώς σε όλα τα δείγματα μετρήθηκαν «ίχνη» της συγκέντρωσής του, πιθανότατα εξαιτίας της αντίστασης του φωσφορικού ανιόντος στο έδαφος εξαιτίας του σχηματισμού αδιάλυτων ενώσεων και της προσρόφησης ή κατακράτησής του στα εδαφικά τεμαχίδια από ενώσεις που περιέχουν σίδηρο, αργίλιο και ασβέστιο (Evert *et al.*, 2014). Δεν παρουσιάζεται αντίστοιχα στήλη σχετικα με την συγκέντρωση των αμμωνιακών στο έδαφος καθώς σε όλα τα δείγματα μετρήθηκαν επίσης «ίχνη». Το γεγονός αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην συγκράτηση των αμμωνιακών κατιόντων από τα κολλοειδή της αργίλου και συνεπώς τη μείωση της έκπλυσής τους (Σινάνης, 2016) και της ικανότητας της μετακίνησής του στο έδαφος σε μερικά μόνο εκατοστά (Παναγιωτόπουλος, 2010). Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι πίνακες που παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των επιδράσεων των 6 διαφορετικών επεμβάσεων στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους καθώς και στη συγκέντρωση νιτρικού και αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος.

Πίνακας 4: *Οι συγκεντρώσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, των νιτρικών ιόντων και των αμμωνιακών ιόντων στις γλάστρες που περιείχαν τα διάφορα υλικά του πειράματος.*

Επεμβάσεις	E.C. (mS/cm)	NO_3^- -N (mg/kg)	NH_4^+ -N (mg/kg)
DMPP	1,113bc[1]	12,408ab	63,305b
Θ. Αμμωνία	1,204c	14,356ab	39,104a
Μάρτυρας	0,647a	9,231ab	23,839a
DMPP+οργ.	1,299c	11,081ab	65,114b
Θ. Αμμωνία+ οργ.	1,399c	15,718b	41,118ab
Μάρτυρας+ οργ.	0,763ab	8,327a	31,250a

1 Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά κατά Duncan.

Φαίνεται ότι όσο αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους, παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στον μάρτυρα και στις επεμβάσεις με DMPP, με την παρουσία της οργανικής ουσίας να προκαλεί μία μικρή αύξηση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα (Φουντάς κ.α., 2015) χωρίς ωστόσο να παρουσιάζει μεγάλη στατιστική σημασία. Ακόμη, η διαφορά μεταξύ της εφαρμογής του απλού λιπάσματος θειικής αμμωνίας -τόσο παρουσία οργανικής ουσίας όσο και μη- παρουσιάζει στατιστικά σημαντική διαφορά σε σχέση με τους μάρτυρες στους οποίους δεν είχε προστεθεί κάποιο λιπαντικό υλικό. Σαν γενική παρατήρηση

όσο αφορά την επίδραση της οργανικής ουσίας στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του εδάφους θα μπορούσε να αναφερθεί η τάση αύξησης της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας όταν προστίθεται στο έδαφος, χωρίς να πρόκειται ωστόσο για μία στατιστικά σημαντική διαφορά.

Επιπρόσθετα, η προσθήκη του λιπάσματος θειικής αμμωνίας σε συνδυασμό με οργανική ουσία φαίνεται να παρουσιάζει στατιστικά σημαντική διαφορά στην περιεκτικότητα των νιτρικών ανιόντων του εδάφους σε σχέση με το έδαφος στο οποίο προστέθηκε οργανική ουσία, καθώς εμφανίζεται σχεδόν η διπλάσια περίπου συγκέντρωση νιτρικών ιόντων. Ακόμη παρουσιάζεται μία μικρή αύξηση των νιτρικών στις δύο επεμβάσεις με θειική αμμωνία έναντι αυτών με το DMPP, επιβεβαιώνοντας την υπόθεση της «αναστολής» της νιτροποίησης λόγω του DMPP, χωρίς όμως να εμφανίζεται υψηλή στατιστική σημαντικότητα.

Αρκετό ενδιαφέρουν παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης του αμμωνιακού εδαφικού αζώτου, με το DMPP να επηρεάζει σημαντικά την αύξηση της συγκέντρωσης των αμμωνιακών κατιόντων (Xu *et al*., 2019), επιτυγχάνοντας έτσι την σταδιακή απελευθέρωση νιτρικών ανιόντων μέσω της νιτροποίησης, ενώ ωστόσο το ίδιο γεγονός είναι πιθανό να αυξήσει τις απώλειες αζώτου που σχετίζονται με την εξάτμιση της αμμωνίας (Shao-Fu *et al*., 2007). Η συγκέντρωση των αμμωνιακών με τη δράση του DMPP φαίνεται να παρουσιάζει σημαντική αύξηση εν αντιθέσει με τη δράση της απλής θειικής αμμωνίας, ενώ τα ποσοστά συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου στις επεμβάσεις με το DMPP ήταν σχεδόν διπλάσια από εκείνα στις επεμβάσεις με τους μάρτυρες, παρουσιάζοντας στατιστικά μία πολύ σημαντική διαφορά.

Στον πίνακα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης των 6 διαφορετικών επεμβάσεων στην ηλεκτρική αγωγιμότητα στα διαλύματα απορροής.

Πίνακας 5: *Η συγκέντρωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα διαλύματα απορροής που συσσωρεύτηκαν στα πιατάκια των γλαστρών οι οποίες περιείχαν τα διαφορετικά υλικά του πειράματος.*

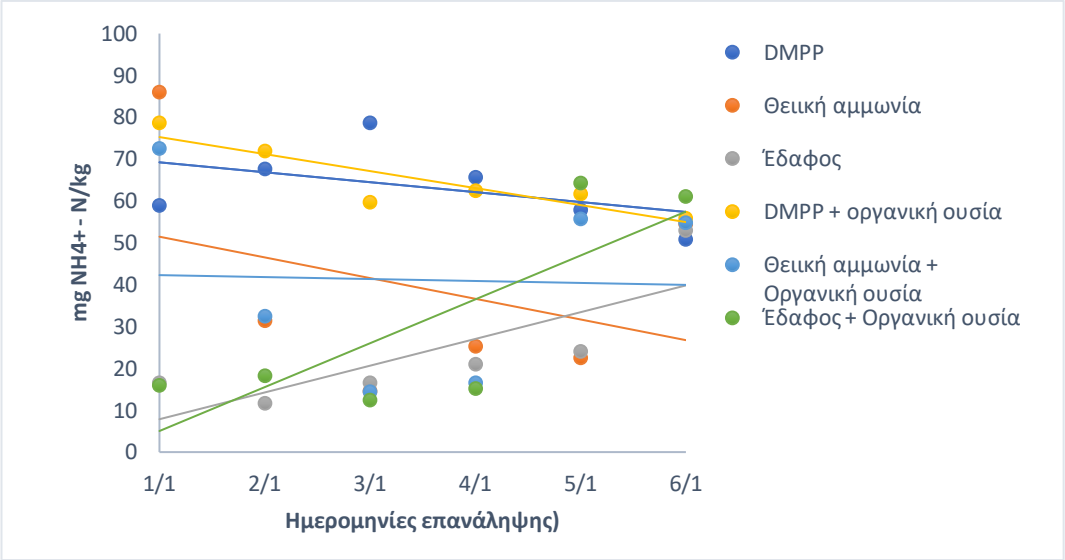
Επεμβάσεις	E.C. (mS/cm)
DMPP	3,833bc
Θ. Αμμωνία	4,362c
Μάρτυρας	1,800a
DMPP+οργ.	4,608c
Θ. Αμμωνία+ οργ.	5,602c
Μάρτυρας+ οργ.	2,108ab

1 Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά κατά Duncan.

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, σημαντικές στατιστικά διαφορές παρουσιάζονται στη σύγκριση των επεμβάσεων με λιπαντικά υλικά (τόσο DMPP όσο και απλής θειικής αμμωνίας) παρουσία οργανικής ουσίας και μη σε σχέση με τους δύο μάρτυρες που χρησιμοποιήθηκαν. Αξίζει να αναφερθεί ότι στην περίπτωση του εδάφους στο οποίο είχε προστεθεί οργανικό υλικό, η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσίασε μία αύξηση -εν αντιθέσει με το «σκέτο» έδαφος, σχεδόν διπλάσια, χωρίς να αποτελέι ωστόσο μία σημαντική στατιστικά διαφορά. Ακόμη παρατηρείται μικρή αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στις επεμβάσεις με DMPP σε σχέση με τις επεμβάσεις με απλή θειική αμμωνία.

3.2 *Η μεταβολή των χημικών ιδιοτήτων του εδάφους και των διαλυμάτων απορροής*

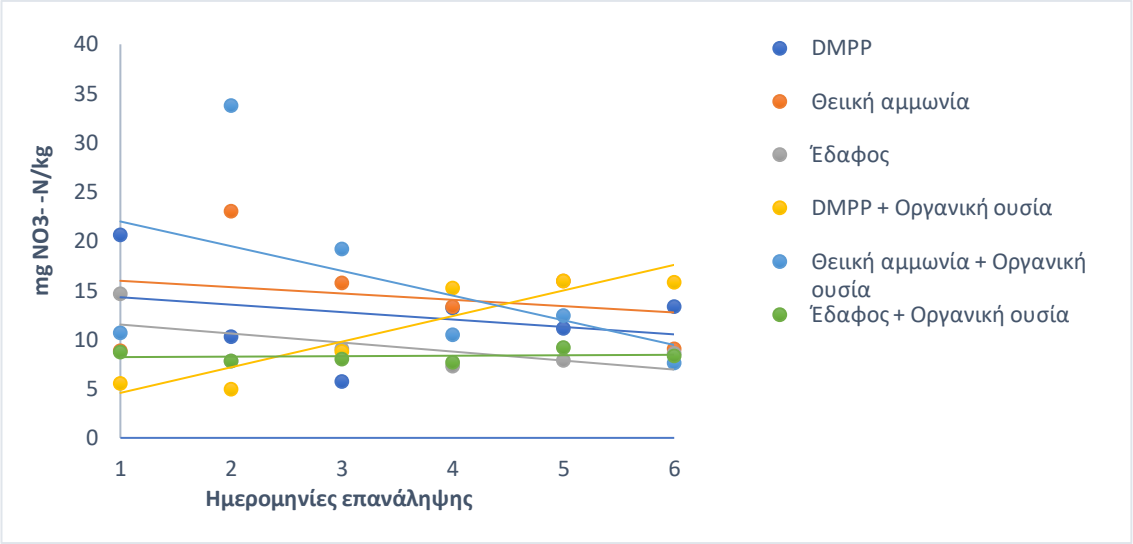
Στο διάγραμμα 2 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η μεταβολή του αμμωνιακού αζώτου στο έδαφος σε διάστημα 103 ημερών



Διάγραμμα 2: *Η μεταβολή των αμμωνιακών κατιόντων στο έδαφος σε διάστημα 103 ημερών, μετά από 6 επαναλήψεις για κάθε επέμβαση. Στον οριζόντιο άξονα οι ημερομηνίες αναφέρονται κατά αύξουσα σειρά στις 21/02, 18/03, 29/03, 19/04, 07/05, 21/05.*

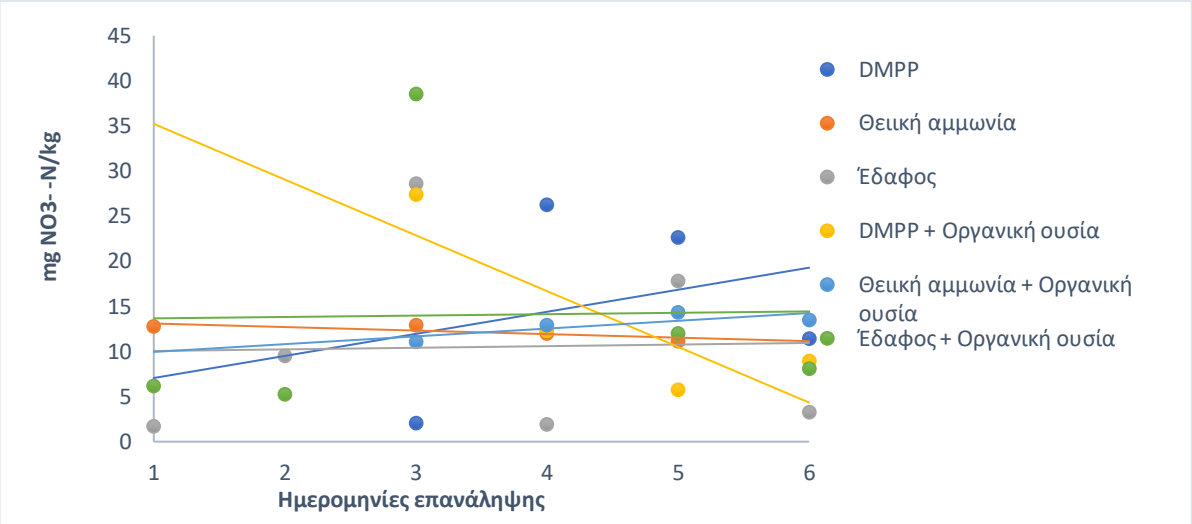
Μέσα στη διάρκεια περιόδου των 103 ημερών που διήρκησε το πείραμα, παρατηρείται μία βραδεία μείωση της περιεκτικότητας των αμμωνιακών ιόντων στις δύο επεμβάσεις με το DMPP βλέποντας τη γραμμή τάσης για κάθε επέμβαση (Διάγραμμα 2). Έτσι συμπεραίνεται ότι το DMPP είχε σημαντική αποτελεσματικότητα στην αναστολή της διαδικασίας της νιτροποίησης, «καθυστερώντας» και επιτρέποντας την σταδιακή οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου (Xu *et al.*, 2019)

Επιπλέον, παρατηρώντας την κλίση της γραμμής τάσης στην επέμβαση της απλής θειικής αμμωνίας μαζί με οργανική ουσία, φαίνεται ότι η μείωση της συγκέντρωσης των αμμωνιακών ιόντων και κατ' επέκταση η ταχύτητα της νιτροποίησης στο έδαφος έγινε ταχύτερα καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος σε σύγκριση με τις επεμβάσεις με DMPP όπου η μείωση των αμμωνιακών ιόντων ήταν πιο «ομαλή».



Διάγραμμα 3: *Η μεταβολή των νιτρικών ανιόντων στο έδαφος σε διάστημα 103 ημερών μετά από 6 επαναλήψεις για κάθε επέμβαση. Στον οριζόντιο άξονα οι ημερομηνίες αναφέρονται κατά αύξουσα σειρά στις 21/02, 18/03, 29/03, 19/04, 07/05, 21/05.*

Στο διάγραμμα 3 φαίνεται ότι το DMPP επιδρά θετικά στην σταδιακή απελευθέρωση των νιτρικών ιόντων, λόγω του τρόπου με τον οποίο αναστέλλει την διαδικασία της νιτροποίησης στο έδαφος. Επιπρόσθετα, σε άλλα πειράματα έχει αναφερθεί και η μείωση των εκπομπών των νιτρωδών με τη χρήση του DMPP. Το φαινόμενο αυτό συνδέεται άμεσα με την μειωμένη απελευθέρωση των νιτρικών ιόντων, καθώς τα νιτρώδη αποτελούν την πρόδρομη ένωση για τη δημιουργία των νιτρικών με τη δράση των βακτηρίων Nitrobacter.



Διάγραμμα 4: *Η μεταβολή των νιτρικών ανιόντων στο διάλυμα απορροής των γλαστρών σε διάστημα 103 ημερών μετά από 6 επαναλήψεις για κάθε εβδομάδα Στον οριζόντιο άξονα οι ημερομηνίες αναφέρονται κατά αύξουσα σειρά στις 21/02, 18/03, 29/03, 19/04, 07/05, 21/05.*

Στο διάγραμμα 4 παρατηρείται ότι στην περίπτωση της θειικής αμμωνίας μαζί με οργανική ουσία υπάρχει μία σταδιακή αύξηση των νιτρικών στο διάλυμα απορροής που συσσωρεύτηκε στις γλάστρες, ενώ στην περίπτωση της θειικής αμμωνίας χωρίς την προσθήκη οργανικού υλικού, η έκπλυση μειωνόταν αρκετά αργά. Όσο αφορά την επίδραση του DMPP στην έκπλυση των νιτρικών ανιόντων, η δραστικότητά του φαίνεται ότι επηρεάζεται από την προσθήκη οργανικής ουσίας. Στο πείραμα φαίνεται ότι η έκπλυση των νιτρικών αυξήθηκε στην περίπτωση δράσης του DMPP, ένα αποτέλεσμα αντικρουόμενο με το ότι η εφαρμογή του DMPP σε άλλα πειράματα φάνηκε να μειώνει την συγκέντρωση των NO_3^- - N (Qiaogang *et al.*, 2018). Η αντίφαση αυτή είναι πιθανό να οφείλεται στις συνθήκες που παρουσιάζονταν στο εκάστοτε πείραμα (π.χ. θερμοκρασία) καθώς και στον διαφορετικό τύπο του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε, καθώς η επίδραση του DMPP στη μείωση των νιτρικών φαίνεται να είναι αυξημένη σε αμμώδη εδάφη, συγκριτικά με τα πηλώδη και τα αργιλώδη εδάφη (Xu *et al.*, 2019) (Barth *et al.*, 2019). Ωστόσο, μετά από την διεξαγωγή ενός πειράματος με τη χρήση DMPP σε αγρό, δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στην απόδοση της παραγωγής ή στην αξιοποίηση του αζώτου (Kong *et al.*, 2018).

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

4.1 *Συμπεράσματα*

Στην παρούσα μελέτη έγινε η προσπάθεια της μελέτης της επίδρασης του αναστολέα νιτροποίησης 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) στις χημικές ιδιότητες του εδάφους, μέσω εδαφολογικών αναλύσεων οι οποίες θα μας οδηγούσαν σε συμπεράσματα σχετικά με τον ρυθμό νιτροποίησης του αζώτου. Μέσα από τις αναλύσεις εδάφους που διεκπεραιώθηκαν στα πλαίσια του συγκεκριμένου πειράματος, επιβεβαιώθηκε η αρχική αυτή υπόθεση. Τα λιπάσματα απλής θειικής αμμωνίας και σταθεροποιημένης θειικής αμμωνίας με DMPP τοποθετήθηκαν σε γλάστρες, σε δόσεις οι οποίες προέκυψαν ύστερα από τις συνήθεις εφαρμοζόμενες δόσεις λίπανσης για την καλλιέργεια της ελιάς. Οι αρδευτικές δόσεις προσαρμόστηκαν αντίστοιχα με βάση τα βροχομετρικά δεδομένα του νομού Ηρακλείου Κρήτης. Επιπρόσθετα έγινε προσθήκη οργανικού υλικού για την παρατήρηση της επίδρασής του στις χημικές ιδιότητες του εδάφους καθώς και στον ρυθμό της νιτροποίησης.

Με την ολοκλήρωση του πειράματος και των προσδιορισμών που αναλύθηκαν παραπάνω, προέκυψαν ενδιαφέροντα συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση του DMPP στη νιτροποίηση. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε υψηλότερη συγκέντρωση αμμωνιακών κατιόντων στα δείγματα του εδάφους στις επεμβάσεις με το DMPP σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους στα δείγματα όπου είχε εφαρμοστεί λίπανση με απλή θειική αμμωνία. Αυτό θα μπορούσε να αποτελέσει μία σημαντική ένδειξη της επιτυχημένης αναστολής στην ταχύτητα της νιτροποίησης που επιτυγχάνεται με τη χρήση του DMPP. Μία περεταίρω σημαντική ένδειξη για την συγκεκριμένη υπόθεση, αποτελεί η σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης των αμμωνιακών ανιόντων, και συνεπώς της σταδιακής απελευθέρωσης νιτρικών ιόντων στο έδαφος.

4.2 *Μελλοντικές εργασίες*

Μετά από έρευνα για την επίδραση του DMPP στις ιδιότητες του εδάφους καθώς και του διαλύματος απορροής, παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχουν καταγεγραμμένες πολλές λεπτομέρειες από εργαστηριακά πειράματα σχετικά με τον εντοπισμό του DMPP τόσο στο έδαφος όσο και σε διαλύματα απορροής, παρά το γενικότερο μικρό ρίσκο του συγκεκριμένου παρεμποδιστή να εκπλυθεί. Παράλληλα, η ακριβής δράση των ετεροκυκλικών αζωτούχων ενώσεων όπως του DMPP δεν έχει αποκρυπτογραφηθεί ακόμα επιστημονικά. Αποτελεί συνεπώς επιτακτική ανάγκη η περεταίρω έρευνα για την αποσαφήνιση των πολλαπλών ιδιοτήτων των παρεμποδιστών νιτροποίησης στην πορεία του αζώτου στο έδαφος και κατ' επέκταση και στη θρέψη των φυτών. Πιο συγκεκριμένα, οι επιπτώσεις και τα επίπεδα πιθανούς τοξικότητας τόσο στα φυτά όσο και στην ανθρώπινη υγεία μετά από συνεχόμενες εφαρμογές του DMPP αποτελούν ένα αναπάντητο ερώτημα. Συνεπώς ένας απαραίτητος μελλοντικός στόχος είναι η περεταίρω έρευνα σχετικά με τη διερεύνηση του μηχανισμού που υπόκειται την επίδραση του DMPP στην παρεμπόδιση της νιτροποίησης σε συνθήκες αγρού, καθώς οι επιπτώσεις του DMPP στις δραστηριότητες νιτροποίησης και απονιτροποίησης σε έδαφος με εντατικές καλλιέργειες οπωροκηπευτικών είναι ακόμη άγνωστες, ενώ ένας επιπλέων λόγος για τη διερεύνηση του συγκεκριμένου παρεμποδιστή νιτροποίησης είναι η ικανότητα απορρόφησής του από τα φυτά και μετακίνησής του προς τα φύλλα, όταν εφαρμόστηκε βέβαια σε πολύ μεγάλης δόσης στα πλαίσια πειράματος. Τα αποτελέσματα αυτών των ερευνών θα οδηγήσουν στην εύρεση βέλτιστων μεθόδων εφαρμογής των αζωτούχων λιπασμάτων βραδείας αποδέσμευσης με παρεμποδιστές νιτροποίησης για τον περιορισμό των απωλειών του αζώτου.

Επιπρόσθετα, η συνεισφορά του DMPP στη μείωση της συγκέντρωσης εκπομπών N_2O από το έδαφος καθώς και η μικρή απαιτούμενη δόση χορήγησής του, αυξάνουν τις πιθανότητές του να αποτελέσει έναν καλό μελλοντικό παρεμποδιστή νιτροποίησης για την ολοκληρωμένη διαχείριση της γεωργίας. Ακόμη, η μείωση της έντασης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου με την χρήση του DMPP τον καθιστούν ως ένα πιθανό εργαλείο μετριασμού των -δυστυχώς- επίκαιρων φαινομένων της κλιματικής αλλαγής, πέρα από τα προαναφερθέντα του χαρακτηριστικά που θα μπορούσαν να επιφέρουν μία περιβαλλοντική σταθερότητα του αγροοικοσυστήματος μέσω της επίτευξης της αναστολής της νιτροποίησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Azam F., Benckiser G., Muller C., Ottow J. C. G., 2001. 'Release, movement and recovery of 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP), ammonium, and nitrate from stable fertilizer granules in a silty clay soil under laboratory', Biology and Fertility of Soils, 34, pp. 118-125. doi: https://doi.org/10.1007/s003740100384.

Barth G., Von Tucher S., Schmidhalter U., 2001. 'Influence of soil parameters on the effect of 3,4-dimethylpyrazole phosphate as a nitrification inhibitor', Biology and Fertility of Soils, 34, pp. 98-102. doi: https://doi.org/0.1007/s003740100382.

Barth G., Von Tucher S., Schmidhalter U., Otto R., Motavalli P., Ferraz-Almeida R., Schmiedt Sattolo T. M., Cantarella H., Cesar Vitti G., 2019. 'Performance of nitrification inhibitors with different nitrogen fertilizers and soil textures', Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 000, pp. 4-7. doi: https://doi.org/10.1002/jpln.201800594.

Brown. P. H., Bellaloui N., Wimmer M. A., Bassil E. S., Ruiz J., Hu H., Pfeffer H., Dannel F., RomHeld V., 2008. 'Boron in Plant Biology', Plant Biology, 4, pp. 205-223. doi: https://doi.org/10.1055/s-2002-25740.

Doveri S., Baldoni L., 2007. 'Olive. Fruits and Nuts'. in Εκδόσεις Springer, Berlin. Διαθέσιμο online: https://doi.org/10.1007/978-3-540-34533-6.

Erel R., Dag A., Ben-Gal A., Schwartz A., Yermiyahu U., 2008. 'Flowering and Fruit Set of Olive Trees in Response to Nitrogen, Phosphorus, and Potassium', Journal of the American Society for Horticultural Science, 133, pp. 639-647. doi: https://doi.org/10.21273/JASHS.133.5.639.

Erel R., Yermiyhu Y., Ben-Gal A., Dag A., 2018. 'Olive fertilization under intensive cultivation management', In: *'VIII International Symposium on Mineral Nutrition of Fruit Crops'*, edited by Mimmo T., Pii Y., Scandellari F., ISHS Acta Horticulturae, Belgium. pp. 207-224. Available online: https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2018.1217.27.

Evert R.F., Eichchorn, S.E., 2014. *Βιολογία των φυτών*, 8η αμερικάνικη έκδοση-1η ελληνική έκδοση. Εκδόσεις Utopia, Αθήνα.

Ding B., Chen Z., Li Z., Qin Y., Chen S., 2019. 'Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation coupled to Iron reduction from ecosystem habitats in the Taihu estuary region',

Science of the Total Environment, 20, pp. 600-606. doi: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.231.

Fernández-Escobar R., Moreno R., García-Creus M., 1999. 'Seasonal changes of mineral nutrients in olive leaves during the alternate-bearing cycle', Scientia Horticulturae, 82. pp. 25-45. doi: https://doi.org/10.1016/S0304-4238(99)00045-X.

Fernandez-Escobar R., Moreno R., Sánchez-Zamora M.A., 2004. 'Nitrogen Dynamics in the Olive Bearing Shoot', HortScience, 39, pp. 1406-1411. doi: https://doi.org/10.21273/HORTSCI.39.6.1406.

Fernández-Escobar R., Antonaya-Baena M. F., Sánchez-Zamora M. A., Molina-Soria C., 2014. 'The amount of nitrogen applied and nutritional status of olive plants affect nitrogen uptake efficiency', Scientia Horticulturae, 167, pp. 1-4. doi: https://doi.org/10.1016/j.scienta.2013.12.026.

Fernández-Escobar R, 2018. 'Trends in olive nutrition' In: *'VIII Internationa Olive Symposium'*, edited by Perica S., Selak G., Klepo T., Ferguson, L. Sebastiani L, ISHS Acta Holticulturae, Belgium, pp. 215-224. Available online: https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2018.1199.35.

Ferreira I.Q., Rodrigues M. Â, Moutinho-Pereirab J. M., Correiab C. M., Arrobasa M., 2018. 'Olive tree response to applied phosphorus in field pot experiments', Scientia Horticulturae, 234, pp. 236-244. doi: https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.02.050.

Fettweis U, Mittelstaedt W, Schimansky C, Führ F., 2001. 'Lysimeter studies on the translocation of the 14C-labelled nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate in a gleyic ambisol', Biology and Fertility of Soils, 34, pp. 126-130. doi: https://doi.org/10.21273/HORTSCI.39.6.1406 .

Halvin J.L., Beaton J.D., Tisdale S.L, Nelson W.L., 1999. *Soil fertility and fertilizers,* 6η έκδοση. Εκδόσεις Prentice-Hall, New Jersey.

Huerfano X., Menendez S., Bolanos-Benavides M. M., Gonzalez-Murua C., Estavillo J. M., 2019. '3.4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) reduces N_2O emissions from a tilled grassland int the Bogota Savanna', Agronomy, 9, pp. 102-115 .doi: https://doi.org/10.3390/agronomy9020102.

Kong X., Eriksen J., Petersen O., 2018. 'Evaluation of the nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) for mitigating soil N2O emissions after grassland

cultivation', Agriculture Ecosystems and Environment, 259, pp. 174-183. doi: https://doi.org/10.1016/j.agee.2018.02.029.

Linzmeier W., Gutser R., Schmidhalter U., 2001. 'Nitrous oxide emission from soil and from a nitrogen-15-labelled fertilizer with the new nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP)', Biology and Fertility of Soils, 34, pp. 103-108. doi: https://doi.org/s003740100383.

Loumou A., Giourga C., 2003. 'Olive groves: "The life and identity of the Mediterranean"', Agriculture and Human Values, 20, pp. 87-95. doi: https://doi.org/10.1023/A:1022444005336.

Maris S., Teira-Esmagates M., Abrones A., Rufat J., 2015. 'Effect of irrigation, nitrogen application, and a nitrification inhibitor on nitrous oxide, carbon dioxide and methane emissions from an olive (*Olea europaea L.*) orchard', Science of the Total Environment, 538, pp. 966-978. doi: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.040.

McCarty G., 1999. 'Modes of action of nitrification inhibitors', Biology and Fertility of Soils, 29, pp. 1-9. doi: https://doi.org/10.1007/s003740050518.

Mengel K., Kirkby E.A., 1987. *Principles of plant nutrition*,4th edition. Publisher: International Potash Institute, Switzerland.

Pasda G., Hahndel R., Zerulla W., 2001. 'Effect of fertilizers with the new nitrification inhibitor DMPP (3,4-dimethylpyrazole phosphate) on yield and quality of agricultural and horticultural crops', Biology and Fertility of Soils, 34, pp. 85-97. doi: https://doi.org/10.1007/s003740100381.

Pošćić F, Runjić M, Jukić Špika M., Mikac N., Rengel Z., Romić M., Urlić B., Bačić N, Lučić M, Bakić H, Fiket Z., Strikić F., Klepo T., Perica S., 2018. 'Nutrient deficiencies in olives grown on typical Mediterranean soils (Terra rossa, Rendzina, Lithsol)', Archives of Agronomy and Soil Science, 64, pp. 1777-1790. doi:,https://doi.org/10.1080/03650340.2018.1457785.

Prasad R., Rajale G.B., Lakhdive B. A., 1971. 'Nitrification retarders and Slow-Release Nitrogen fertilizers', Advances in Agronomy, 23, pp. 337-383. doi: https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60156-X.

Qiaogang Y., Junwei M., Wanchun S., Ping Z., Hui L., Changhuan F., Jianrong F., 2018. 'Evaluations of the DMPP on organic and inorganic nitrogen mineralization,and plant

heavy metals absorption', Geoderma,, 312, pp. 45-51. doi: https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.007.

Recio J., Vallejo A., Le-Noe J., Garnier J., Garcia-Marco S., Alvarez J. M., Sanz-Cobena A., 2018. 'The effect of nitrification inhibitors on NH3 and N2O emissions in highly N fertilized irrigated Mediterranean cropping systems', Science of the Total Environment, 363, pp. 427-436. doi: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.294.

Rop K., KarukuG.N., Mbui D., Michira I., Njomo N., 2018. 'Formulation of slow release NPK fertilizer (cellulose-graft-poly(acrylamide)/nano-hydroxyapatite/soluble fertilizer) composite and evaluating its N mineralization potential', Annals of Agricultural Sciences, 63, pp. 163-172. doi: https://doi.org/10.1016/j.aoas.2018.11.001.

Sayyad-amin P., Shahsavar A. R., Aslmoshtaghi E., 2015. 'Study on foliar application nitrogen, boron and zinc on olive tree', Trakia Journal of Sciences, 13, pp. 131-136. doi: https://doi.org/10.15547/tjs.2015.02.004.

Sibbett., Louise F., 2005. Olive production manual, 2nd edition. Publicer: UCANR Publications, California. Available online: https://books.google.gr/books?id=_dVOn_bdr2sC&lpg=PP7&ots=Yj-mRQ-PLo&dq=sibbett%20louise&hl=el&pg=PP1#v=onepage&q&f=false.

Sofo A., Manfreda S., Fiorentino M., Dichio B., Xiloyannis C., 2008. 'The olive tree: a paradigm for drought tolerance in Mediterranean climates', Hydrology and Earth System Sciences, 12, pp. 293-301. doi: https://doi.org/10.5194/hessd-4-2811-2007.

Tekaya M., Mechri B., Bchir A., Attia F., Chehab H., Daassa M, Hammami M, 2013. 'Effect of nutrient-based fertilisers of olive trees on olive oil quality', Journal of the Science of Food and Agriculture, 93, pp. 2045-2052, doi: https://doi.org/10.1002/jsfa.6015.

Wu S. F, Wu L. H., Shi Q. W., Wang Z. Q., 2007. 'Effects of a new nitrification inhibitor 3.4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) on nitrate and potassium leaching'. Journal of Environmental Sciences, 19, pp. 841-847. doi: https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60140-5.

Xu J., Zhu T., Xue W., Ni D., Sun Y., Yang J., Xu L., Chen X., Li H., Liu M., 2019. 'Influences of nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) application method on nitrogen dynamics at the centimeter-scale', European Journal of Soil Biology, 90, pp. 44-50. doi: https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2018.12.004.

Zerulla W., Barth T, Dressel J., Erhardt K., Horchler von Locquenghien H., Pasda G., Radle M., Wissmeier A. H., 2001. '3.4-Dimethylpyrazole phosphate (DMPP) – a new nitrification inhibitor for agriculture and horticulture', Biology and Fertility of Soils, 2001, 34, pp. 79-84. doi: https://doi.org/10.1007/s003740100380.

Zhou Z. F., Zhang Z. Y., Wang M. X., Liu Y. M., Dai J. S., 2018. 'Effect of the nitrification inhibitor (3, 4-dimethylpyrazole phosphate) on the activities and abundances of ammonia-oxidizers and denitrifiers in a phenanthrene polluted and waterlogged soil', Ecotoxicology and Environmental Safety, 161, pp. 474-481. doi: https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.030.

Βασιλακάκης Μ., 2016. *Γενική και Ειδική Δενδροκομία*. Εκδόσεις Α. Δ. Γαρταγάνη.

Γεντεκάκης Ι., 2010. *Ατμοσφαιρική ρύπανση: Επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες*, 2η έκδοση. Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Αθήνα.

Ε.Μ.Υ., 2018. Διαθέσιμο online: http://www.hnms.gr/emy/el/climatology/climatology_city?perifereia=Crete&poli=Heraklion.

Ζιώγας Β., Μαρκόγλου, 2010. *Γεωργική Φαρμακολογία*, 2η έκδοση. Εκδόσεις Έμβρυο, Αθήνα.

Θεριός Ι., 2005. *Ανόργανη θρέψη και λιπάσματα.* Εκδόσεις Α.Δ. Γαρταγάνης, Θεσσαλονίκη.

Θεριός Ι., 2015. *Ελαιοκομία*, 3η έκδοση. Εκδόσεις Α.Δ. Γαρταγάνης, Θεσσαλονίκη.

Καράταγλης Σ., 1994. *Φυσιολογία φυτών*, 3η έκδοση. Εκδόσεις Art of text, Θεσσαλονίκη.

Παναγιωτόπουλος Κ., 2010. *Εδαφολογία*, 2η έκδοση. Εκδόσεις Α.Δ. Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη.

Σινάνης Κ., 2003. *Εργαστηριακές ασκήσεις εδαφολογίας*. Αυτοέκδοση, Ηράκλειο.

Σινάνης Κ., 2016. *Έδαφος - Διαχείριση - Περιβάλλον*. Εκδόσεις Ψύχαλου, Αθήνα.

Σινάνης Κ., 2015. *Εργαστηριακές ασκήσεις εδαφολογίας*. Αυτοέκδοση, Ηράκλειο.

Στυλιανίδης Δ.Κ., Σιμώνης Α.Δ., Συργιαννίδης Γ.Δ.,2002. *Θρέψη – Λίπανση φυλλοβόλων οπωροφόρων δένδρων*. Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε, Αθήνα.

Τσικαλάς Π., 2003. *Αντικείμενα εργαστηρίου θρέψης φυτών - γονιμότητας εδαφών*. Αυτοέκδοση, Ηράκλειο.

Φουντάς Σ., Γέμτος Θ., 2015. *Αισθητήρες για μέτρηση παραμέτρων εδάφους και καλλιεργειών*. Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Αθήνα. Διαθέσιμο online: http://hdl.handle.net/11419/2674

Χουλιαράς Ν., 2009. *Λίπανση των καλλιεργειών και μέθοδοι προσδιορισμού*. Εκδόσεις Ίων, Αθήνα.