

**Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Τμήμα Επιστήμης Φυτικής Παραγωγής
Εργαστήριο Φυσιολογίας και Μορφολογίας Φυτών
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Αγρο-Βιοτεχνολογία Φυτών και Μικροοργανισμών Γεωργικής Σημασίας»**

Μεταπτυχιακή Εργασία

**Επίδραση του στοιχειακού θείου στην κινητοποίηση σιδήρου
από την οργανική ουσία ασβεστούχου εδάφους
καλλιεργούμενου με σιτάρι**

Μιλτιάδης Χ. Μαργέτης

Επιβλέπων καθηγητής: Δημήτριος Μπουράνης

ΑΘΗΝΑ 2016

**Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Τμήμα Επιστήμης Φυτικής Παραγωγής
Εργαστήριο Φυσιολογίας και Μορφολογίας Φυτών
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Αγρο-Βιοτεχνολογία Φυτών και Μικροοργανισμών Γεωργικής Σημασίας»**

Μεταπτυχιακή Εργασία

**Επίδραση του στοιχειακού θείου στην κινητοποίηση σιδήρου
από την οργανική ουσία ασβεστούχου εδάφους
καλλιεργούμενου με σιτάρι**

Μιλτιάδης Χ. Μαργέτης

Επιβλέπων καθηγητής: Δημήτριος Μπουράνης

ΑΘΗΝΑ 2016

Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Τμήμα Επιστήμης Φυτικής Παραγωγής
Εργαστήριο Φυσιολογίας και Μορφολογίας Φυτών
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Αγρο-Βιοτεχνολογία Φυτών και Μικροοργανισμών Γεωργικής Σημασίας»

Μεταπτυχιακή Εργασία

Επίδραση του στοιχειακού θείου στην κινητοποίηση σιδήρου
από την οργανική ουσία ασβεστούχου εδάφους
καλλιεργούμενου με σιτάρι

Μιλτιάδης Χ. Μαργέτης

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μπουράνης Δημήτριος	Καθηγητής	Επιβλέπων
Κατινάκης Παναγιώτης	Καθηγητής	Μέλος
Χωριανοπούλου Στυλιανή	Επ. Καθηγήτρια	Μέλος

Περίληψη

Το θέμα της εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης του στοιχειακού θείου στην κινητοποίηση του σιδήρου από την οργανική ουσία ασβεστούχου εδάφους καλλιεργούμενου με σιτάρι. Το στοιχειακό θείο προστέθηκε με την βασική λίπανση ως υλικό επικάλυψης του κόκκου του λιπάσματος με εφαρμογή λιπάσματος ειδικού τύπου με την επωνυμία «Sulfogrow®», της εταιρείας Sulphur Ελλάς, σε εμπορική καλλιέργεια σκληρού σίτου. Με αυτή την τεχνολογία οι κόκκοι του συμβατικού λιπάσματος, φέρουν εξωτερικά μια συγκολλητική ύλη οργανικής φύσης και S⁰ σε ποσοστό 2%. Αυτό σημαίνει ότι στα 100 kg συμβατικού λιπάσματος προστίθενται δύο κιλά σκόνης στοιχειακού θείου. Αυτή η ποσότητα είναι πολύ μικρή για να θεωρηθεί ότι το προστιθέμενο στοιχειακό θείο θα λειτουργήσει ως εδαφοβελτιωτικό.

Προσδιορίζοντας τη συγκέντρωση του σιδήρου στο υπέργειο μέρος της φυτείας κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας, αυτή βρέθηκε να είναι υψηλότερη στην καλλιέργεια που εφαρμόστηκε Sulfogrow σε ορισμένα χρονικά αναπτυξιακά σημεία. Για να ερμηνεύσουμε το εύρημα και να κατανοήσουμε αν το στοιχειακό θείο του Sulfogrow λειτουργεί ως εδαφοβελτιωτικό, ως λίπασμα ή αλλιώς επικεντρωθήκαμε στο ενεργό ριζόστρωμα και προσδιορίσαμε τις χρονικές διακυμάνσεις του pH, της οργανικής ύλης, των χουμικών και του σιδήρου σε αυτό. Στη συνέχεια διακρίναμε την ποσότητα του σιδήρου σε κλάσματα ανάλογα με τα εδαφικά συστατικά στα οποία βρίσκεται. Για το σκοπό αυτό εφαρμόσαμε διαδικασία σειριακής εκχύλισης του σιδήρου από το ριζόστρωμα, και μελετήσαμε τις χρονικές διακυμάνσεις αυτών των κλασμάτων.

Η καλλιέργεια που λιπάνθηκε με Sulfogrow παρουσίασε συνοπτικά τις παρακάτω διαφοροποιήσεις ως προς την καλλιέργεια αναφοράς:

Την ημέρα 60 η συγκέντρωση του σιδήρου στο κύριο στέλεχος ήταν αυξημένη κατά 75%. Η συγκέντρωση των χουμικών ήταν μειωμένη κατά 15%, τόσο ανά μονάδα μάζας ριζοστρώματος, όσο και ανά μονάδα μάζας της οργανικής ύλης του ριζοστρώματος. Η συγκέντρωση του σιδήρου του προσροφημένου στην οργανική ύλη του ριζοστρώματος ήταν μειωμένη κατά 20%. Η συγκέντρωση του σιδήρου που σχετίζεται με τα σωματίδια της αργίλου ήταν μειωμένη κατά 60%. Ο λόγος σιδήρου προς χουμικά παρέμεινε σταθερός.

Μεταξύ των ημερών 60 – 110 το pH διατηρήθηκε σταθερό στο 7,8 έναντι του μάρτυρα που παρουσίασε ευρεία διακύμανση. Τα χουμικά ήταν χαμηλότερα κατά -15% έως -10% με τάση μείωσης της διαφοράς με το μάρτυρα. Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με τα οξείδια ήταν αυξημένη προοδευτικά έως και -30%. Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με την οργανική ύλη αυξήθηκε προοδευτικά από -20% σε +20%. Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με την άργιλο από -60% ανήλθε στα επίπεδα του μάρτυρα. Ο λόγος σιδήρου προς χουμικά αυξήθηκε προοδευτικά μέχρι και 30% (δηλαδή αυξανόταν ο σίδηρος ανά μονάδα μάζας χουμικών).

Κατά τις αγρονομικές επεμβάσεις (ημέρες 146-167) τα χουμικά του ριζοχώματος αυξήθηκαν προοδευτικά μέχρι και 40%. Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με τα οξείδια ήταν μειωμένη κατά περίπου 25%. Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που

σχετίζεται με την οργανική ύλη ήταν μειωμένη μέχρι και 70%. Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με την άργιλο ήταν αυξημένη κατά 70%. Ο λόγος σιδήρου προς χουμικά ήταν μειωμένος μέχρι και 80%.

Κατά τις ημέρες 170 – 230 η συγκέντρωση του σιδήρου στο κύριο στέλεχος ήταν αυξημένη κατά 110% και στα αδέρφια κατά 60%. Το pH επανήλθε στο 7,8 έναντι του μάρτυρα που παρέμεινε στο 7,9. Η οργανική ύλη ήταν σε χαμηλότερα επίπεδα, αλλά μειώθηκε με πιο αργό ρυθμό με αποτέλεσμα να είναι αυξημένη κατά 20% στο τέλος της καλλιέργειας. Τα χουμικά ήταν σε υψηλότερα επίπεδα από 10% έως και 20%. Λόγω των μεταβολών της περιεκτικότητας της οργανικής ύλης στο ριζόστρωμα το τέλος της καλλιεργητικής περιόδου χαρακτηρίστηκε από δραματική μείωση της περιεκτικότητας της οργανικής ύλης σε χουμικά από το +65% στο -15%. Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με τα οξείδια από -20% επανήλθε στα επίπεδα του μάρτυρα. Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με την οργανική ύλη από -70% αυξήθηκε στα επίπεδα του μάρτυρα (ημέρα 190) και ξαναμειώθηκε κατά 50% στο τέλος της καλλιέργειας. Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με την άργιλο μειώθηκε δραματικά και μετά την ημέρα 190 διατηρήθηκε μειωμένη κατά 30%. Ο λόγος σιδήρου προς χουμικά διατηρήθηκε μειωμένος περί το 30% μετά την ημέρα 190.

Το σενάριο που προκύπτει από αυτά τα δεδομένα είναι ότι η ενσωμάτωση στοιχειακού θείου σε ποσοστό μέχρι 2% στην ποσότητα του συμβατικού λιπάσματος, δεν λειτούργησε μεν ως εδαφοβελτιωτικό κατά την παραδοσιακή έννοια της μείωσης του pH, αλλά επέδρασε στα κλάσματα του σιδήρου του ριζοστρώματος καθώς και στο λόγο σιδήρου προς χουμικά. Η δυναμική των μεταβολών του λόγου δείχνει να αποτελεί μέρος της ερμηνείας της δυναμικής συμπεριφοράς του σιδήρου στο υπέργειο μέρος της καλλιέργειας. Το στοιχειακό θείο μετατρέπεται σε θειικά, ένα μέρος από τα οποία ενδεχομένως να ξαναμετατρέπεται σε στοιχειακό θείο με τη συμμετοχή του σιδήρου και των χουμικών. Επειδή όμως το περιβάλλον του ριζοστρώματος είναι οξειδωτικό, ενδεχομένως στις διεπιφάνειες να υπάρχουν τοπικά αναγωγικές συνθήκες δημιουργούμενες από το ριζικό σύστημα. Ένα τέτοιο σενάριο μηχανισμού θα εξηγούσε την παρατεταμένη δράση του Sulfogrow στην αύξηση της ξηρής μάζας του υπέργειου (όπως έχει δειχθεί από άλλη εργασία), οπότε το στοιχειακό θείο φαίνεται ότι μάλλον ενεργεί ως βιοδιεργέρτης άμεσα ή μέσω των χουμικών.

Λέξεις κλειδιά: στοιχειακό θείο, κινητοποίηση σιδήρου, ασβεστούχο έδαφος, σιτάρι

Abstract

The subject of this dissertation was to study the effect of elemental Sulphur on the iron mobilization from organic matter in calcareous soil cultivated with wheat. The elemental Sulphur was added with the basic fertilizer as a coating material of the fertilizer's grain with application of special type fertilizer named «Sulfogrow®», of the company Sulphur ΕΛΛΑΣ, in a commercial cultivation of durum wheat. With this technology the grains of the conventional fertilizer, have externally a binder material of organic nature and S⁰ in 2% percentage. Which means that in 100 kg of conventional fertilizer, 2 kilos of elemental Sulphur powder are added. That quantity is very small to consider that the added elemental Sulphur will work as a conditioner.

Defining the iron concentration of the over ground part of the plantation during the cultivation, it was found to be higher on the cultivation where «Sulfogrow®» was applied on certain development points. In order to interpret this finding and to understand whether the elemental Sulphur of «Sulfogrow®» act as a conditioner, a fertilizer, or otherwise we concentrated on the active root zone and we defined the time fluctuations of pH, organic matter, humic substances and the iron on that. Afterwards, we discerned the iron quantity in fractions based on the soil ingredients on which they are found. For this purpose we applied the sequential extraction procedure of iron from root zone, and we studied the time fluctuations of these fractions.

The cultivation which had «Sulfogrow®» fertilizer briefly showed the below differentiations over the control cultivation:

On day 60, the iron concentration on the main stem was increased by 75%. The humic concentration was decreased by 15%, as much for unit weight of the root zone, as for unit weight of organic matter of the root zone. The iron concentration of adsorbed organic matter of the root zone was decreased by 20%. The concentration of iron which is appertained to the clay particles was decreased by 60%. The ratio of iron to humic substances remained stable.

During days 60-110 pH remained stable to 7,8 over the control which showed a wide fluctuation. The humic were lower by -15% to -10% with a proclivity to decrease the difference with control. The iron concentration appertained to oxides was increased over time up to -30%. The iron concentration of the fraction which is appertained to organic matter was increased over time form -20% to +20%. The iron concentration of the fraction which is appertained to clay from -60% increased to the same levels as the control. The ration of iron to humic increased over time up to 30% (meaning the iron was increased per humic unit weight).

During the agronomic treatments (days 146-167), the root zone humics increased over time up to 40%. The iron concentration of the fraction which is appertained to oxides was

decreased by approximately 25%. The iron concentration of the fraction which is appertained to organic matter was decreased for up to 70%. The iron concentration of the fraction which is appertained to clay was increased by 70%. The iron ratio of humics was decreased for up to 80%.

During days 170-230 the iron concentration of the main stem was increased by 110% and on the siblings by 60%. The pH reverted to 7,8 over control which remained to 7,9. The organic matter was on lower levels, but decreased with a slower ratio which resulted to being increased by 20% in the end of the cultivation. The humics were on higher levels from 10% up to 20%. Because of the changes in the concentration of organic matter in the root zone, the end of the cultivation season was defined by drastic decrease of the concentration of the organic matter in humics from +65% to -15%. The iron concentration of the fraction which is appertained to oxides came from -20% to the same levels as the control. The iron concentration of the fraction which is appertained to organic matter from -70% increased on the same levels as the control (day 190) and decreased again by 50% by the end of the cultivation. The iron concentration of the fraction which is appertained to clay decreased critically and by day 190 remained decreased by 30%. The iron ration to humics remained decreased to 30% after day 190.

The scenario which ensues from this data is that the absorption of elemental Sulphur in a up to 2% percentage, in the quantity of the conventional fertilizer, did not work as conditioner by the traditional meaning of decreasing pH, but acted on the iron fractions of root zone and on the iron ration to humics. The dynamic of ratio changes shows to be part of the interpretations of the dynamic behavior of iron on the over ground part of the cultivation. The elemental Sulphur turns to sulphates, a part of which may be turned back into elemental Sulphur with the involvement of iron and humics. Because the root zone environment is oxidizing, on the interfaces may be locally reducing conditions created by the root system. One such procedure scenario may explain the extended action of «Sulfogrow®» on the increase of the dry weight of the over ground part (as shown in another dissertation), so the elemental Sulphur seems to work directly as a biostimulant or through humics.

Keywords: elemental Sulphur, iron mobilization, calcareous soil, wheat

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Αγρο-Βιοτεχνολογία Φυτών και Μικροοργανισμών Γεωργικής Σημασίας» του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Δημητρίου Μπουράνη.

Θα ήθελα λοιπόν να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ. Μπουράνη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον αντικείμενο που ανταποκρίνεται πλήρως στα επιστημονικά μου ενδιαφέροντα και για τις συμβουλές του σε ουσιαστικά θέματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της μεταπτυχιακής εργασίας. Ευχαριστώ επίσης και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον καθηγητή κ. Παναγιώτη Κατινάκη και την επίκουρη καθηγήτρια κ. Στυλιανή Χωριανοπούλου, για τη συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Ακόμη θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς τους γονείς μου και τον αδερφό μου για τη διαχρονική συμπαράστασή τους και για την υλική και ηθική στήριξη των επιλογών μου. Τελειώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους τους φίλους μου, που πίστεψαν σε μένα και με ενθάρρυναν σε κάθε στάδιο των σπουδών μου.

Πίνακας περιεχομένων

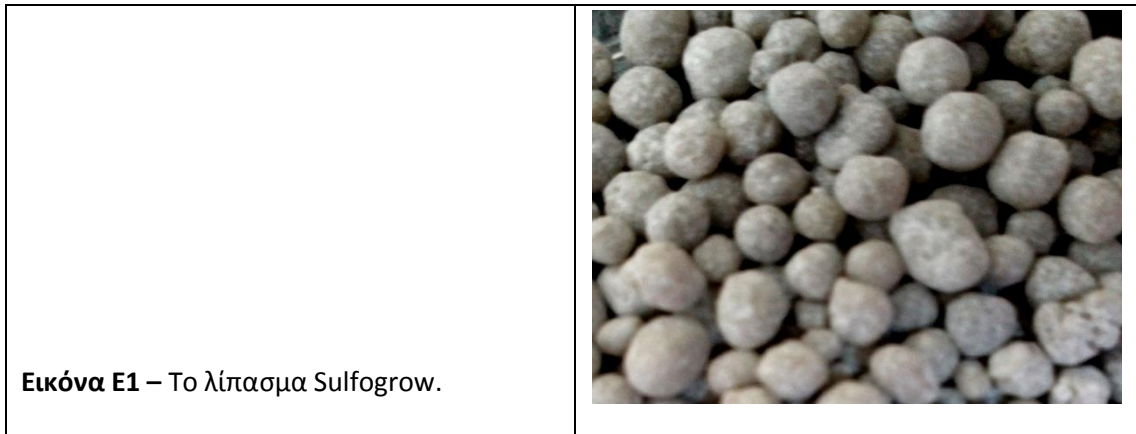
Περίληψη.....	4
Abstract	6
Πρόλογος.....	8
Εισαγωγή	11
1. Η τεχνολογία και τα λιπάσματα «Sulfogrow».....	11
2. Το στοιχειακό θείο και οι γεωπονικές ιδιότητές του	11
Η οξείδωση του στοιχειακού θείου	12
Παράγοντες που επηρεάζουν την οξείδωση του στοιχειακού θείου	13
Η επίδραση του στοιχειακού θείου στα χαρακτηριστικά του εδάφους.....	16
Πόσο θείο πρέπει να προστεθεί σε συγκεκριμένο έδαφος;	17
3. Η καλλιέργεια του σιταριού	17
Βοτανική περιγραφή σιταριού	17
Αναπτυξιακά στάδια του σιταριού	19
Βλαστικό στάδιο.....	19
Αναπαραγωγικό στάδιο.....	21
4. Τα χουμικά του εδάφους που αξιοποιείται από το ριζικό σύστημα.....	22
Επιδράσεις των χουμικών ουσιών στα φυτά	23
5. Πετρώματα πλούσια σε σίδηρο	25
Περιβάλλον εναπόθεσης	27
Χημικές αντιδράσεις	27
Ορυκτά σιδήρου.....	28
6. Η διάκριση του εδαφικού σιδήρου σε κλάσματα	28
7. Η μεθοδολογική προσέγγιση της εργασίας	30
Πειραματικό μέρος	31
1. Η εγκατάσταση των πειραματικών αγρών	31
2. Δειγματοληψίες.....	31
3. Προεργασία των δειγμάτων φυτών για προσδιορισμούς	32
Προσδιορισμός της περιεκτικότητας του υπέργειου μέρους της καλλιέργειας σε σίδηρο.....	32
Προσδιορισμός του pH του ριζοστρώματος.....	32
Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας του ριζοστρώματος.....	33
Προσδιορισμός των χουμικών του ριζοστρώματος.....	33
Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των κλασμάτων σε σίδηρο	35
Αποτελέσματα	36

1. Σιδήρος στο υπέργειο μέρος της καλλιέργειας.....	36
2. Παράμετροι του ενεργού ριζοστρώματος που επηρεάζονται από το ριζικό σύστημα	37
2.1 pH.....	37
2.2 Οργανική ουσία	39
2.3 Χουμικά	42
2.4 Η ποσοστιαία συμμετοχή των χουμικών στην οργανική ύλη του ριζοστρώματος	44
3. Η δυναμική των κλασμάτων του σιδήρου του ριζοστρώματος	45
3.1 1 ^ο κλάσμα	45
3.2 2 ^ο κλάσμα	45
3.3 3 ^ο κλάσμα	48
3.5 4 ^ο κλάσμα	51
3.5 Συγκέντρωση ολικού σιδήρου στη ριζόσφαιρα	54
4. Το ποσοστό του σιδήρου που είναι προσαρτημένος στην οργανική ύλη του ριζοστρώματος.....	55
5. Ο λόγος του σιδήρου προς τα χουμικά της οργανικής ύλης του ριζοστρώματος	56
Συζήτηση	60
Συμπεράσματα	66
Βιβλιογραφία.....	68

Εισαγωγή

1. Η τεχνολογία και τα λιπάσματα «Sulfogrow»

Πρόσφατα, η εταιρεία Sulphur ΕΛΛΑΣ παρασκεύασε ένα λίπασμα ειδικού τύπου με την επωνυμία «Sulfogrow®». Πρόκειται για κόκκους συμβατικού λιπάσματος, οι οποίοι φέρουν εξωτερικά μια συγκολλητική ύλη οργανικής φύσης και στοιχειακό θείο σε ποσοστό 2%.



Αυτή η νέα τεχνολογική προσέγγιση επαναφέρει τη χρήση του στοιχειακού θείου ως επικαλυπτικού υλικού στην τεχνολογία των λιπασμάτων. Προκειμένου να κατανοήσουμε τον τρόπο δράσης του στοιχειακού θείου με αυτή την προσέγγιση, σε αυτή την εργασία εστιάζουμε στη επίπτωση που έχει αυτή η περιορισμένη ποσότητα στη δυναμική του σιδήρου του εδάφους, αν έχει, σε εμπορική καλλιέργεια σκληρού σίτου. Ξεκινώντας θα δώσουμε ένα περίγραμμα της χρήσης του στοιχειακού θείου ως εδαφοβελτιωτικού και των σταδίων ανάπτυξης της καλλιέργειας του σιταριού, ως υπόβαθρο προκειμένου να απαντήσουμε αν αυτό το 2% του στοιχειακού θείου συμπεριφέρεται ως εδαφοβελτιωτικό ή αλλιώς.

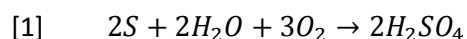
2. Το στοιχειακό θείο και οι γεωπονικές ιδιότητές του

Το θείο είναι ίσως το πιο σημαντικό χημικό ορυκτό και ένα από τα πιο ευρέως διαδεδομένα φυσικά στοιχεία. Βρίσκεται ως φυσικό στοιχειακό θείο, αλλά και με τη μορφή σουλφιδίων και θειϊκών. Το στοιχειακό θείο (S^0) μπορεί να αποτελέσει πηγή θείου για τα φυτά και συγχρόνως να λειτουργήσει ως μέσο μείωσης της αλκαλικότητας του εδάφους που περιέχει ανθρακικά. Όμως, για να μειώσει την αλκαλικότητα του εδάφους, αλλά και να προσληφθεί από το φυτό πρέπει πρώτα να μετατραπεί σε θειϊκό. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται συνοπτικά οι μηχανισμοί της οξειδωσης και οι παράγοντες που την επηρεάζουν, καθώς και η χημεία της μείωσης της αλκαλικότητας του εδάφους (Somani and Totawat 1998, Jansen 1990, Grayston and Germida 1990, Hu et al. 2002, Yang et al. 2010).

Η οξείδωση του στοιχειακού θείου

Η οξείδωση του στοιχειακού θείου μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε χημικά (αβιοτικά), είτε βιολογικά.

Η χημική οξείδωση – Η αβιοτική οξείδωση του στοιχειακού θείου σε θειικά γίνεται κατά τη μετατροπή:



Η οξείδωση του στοιχειακού θείου μπορεί να συμβεί ακόμη και σε αποστειρωμένο έδαφος με την παραπάνω αντίδραση. Όμως είναι πολύ πιο αργή και επομένως συνεισφέρει πολύ λιγότερο σε σχέση με την οξείδωση που πραγματοποιείται από μικροοργανισμούς.

Η βιολογική οξείδωση – Πολλοί αυτοτροφικοί και ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί είναι συνήθως διαθέσιμοι για να οξειδώσουν το θείο στο έδαφος. Γενικά, οι μικροοργανισμοί που οξειδώνουν θείο παρευρίσκονται όπου υπάρχουν ανηγμένες μορφές θείου κάτω από ευνοϊκές οξειδωτικές συνθήκες. Όταν προστίθενται ανηγμένες μορφές θείου στο έδαφος πραγματοποιείται γρήγορη αύξηση των αριθμών των μικροοργανισμών που οξειδώνουν το θείο. Οι πιο γνωστοί μικροοργανισμοί και συνήθως θεωρούμενοι ως η πιο σημαντική ομάδα μικροοργανισμών οξείδωσης του στοιχειακού θείου είναι τα αυτοτροφικά βακτήρια του γένους *Thiobacillus* (Germida and Jansen 1993). Ο εμβολιασμός με θειοβακίλους φαίνεται να είναι μία λογική επιλογή για επαύξηση της οξείδωσης του στοιχειακού θείου, καθόσον βακτήρια όπως ο *Thiobacillus thiooxidans*, προσλαμβάνουν ενέργεια αποκλειστικά από την οξείδωση του στοιχειακού θείου. Υπάρχουν αρκετά αποδεικτικά στοιχεία ότι το στοιχειακό θείο οξειδώνεται γρηγορότερα στα εδάφη που αφθονούν αυτά τα βακτήρια, συγκριτικά με τα ίδια εδάφη στα οποία απουσιάζουν αυτά τα βακτήρια. Είδη θειοβακίλων λεπτομερώς μελετημένα είναι τα *T. thiooxidans*, *T. thioparus*, *T. denitrificans*, *T. ferrooxidans* και *T. intermedius*.

Η ενεργοποίηση της οξείδωσης του θείου σε έδαφος εμβολιασμένο με *T. thiooxidans* (που είναι υποχρεωτικά χημειολιθότροφο βακτήριο, δηλαδή μικροοργανισμός ικανός να οξειδώσει ανόργανες ενώσεις ως πηγή ενέργειας) παρουσία οργανικής ουσίας δηλώνει ένα είδος συνεργιστικής οξείδωσης του θείου μεταξύ αυτών των βακτηρίων και ετεροτροφικών μικροοργανισμών. Εδάφη τα οποία δεν έχουν θειοβακίλους έχει βρεθεί ότι μπορούν να οξειδώσουν θείο. Οι ετεροτροφικές ζύμες και αρκετά γένη ετερότροφων και προαιρετικά αυτοτροφικών βακτηρίων ήταν πολύ περισσότερα σε αριθμούς σε σχέση με τα αυστηρώς αυτότροφα και μπορούσαν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην οξείδωση του θείου σε πολλά εδάφη. Όμως, τα αυτοτροφικά ήταν πιο αποτελεσματικά από τα ετεροτροφικά όταν οι συνθήκες ήταν κατάλληλες γι'αυτά. Τα ετεροτροφικά λόγω της εξάρτησής τους από την οργανική ύλη αποκρίνονται ποικιλοτρόπως όσον αφορά την οξείδωση του θείου. Επιπλέον, για τα ετεροτροφικά, η οξείδωση του θείου δεν έχει τόσο καθοριστική σημασία για τον κύκλο της ζωής τους και για την ύπαρξή τους όπως ισχύει για συγκεκριμένα από τα αυτοτροφικά. Ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί που δυνητικά οξειδώνουν στοιχειακό θείο

θεωρούνται τα είδη *Fusarium solani*, *Aureobasidium pullulans*, *Aspergillus niger*, *Trichoderma harzianum* και *Pseudomonas sp* (Germida and Jansen 1993)

Παράγοντες που επηρεάζουν την οξείδωση του στοιχειακού θείου

Θερμοκρασία - Η μικροβιακή οξείδωση του θείου πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 5 °C μέχρι περίπου 55 °C. Η διεργασία της οξείδωσης είναι πολύ αργή στα θερμοκρασιακά όρια ή κοντά σε αυτά. Υπάρχει αξιοσημείωτη αύξηση της δραστηριότητας των μικροοργανισμών που οξειδώνουν το θείο μεταξύ 23 °C και 40 °C. Σε θερμοκρασίες πάνω από 55 °C έως 60 °C οι μικροοργανισμοί αυτοί θανατώνονται. Οι άριστες θερμοκρασίες για την οξείδωση του θείου δεν είναι ίδιες για όλους τους μικροοργανισμούς, αλλά οι θερμοκρασίες μεταξύ 30 °C και 40 °C περιλαμβάνουν τους περισσότερους μικροοργανισμούς (Burns 1967, Germida and Jansen 1993).

Υγρασία και αερισμός του εδάφους - Η γενική εξίσωση που εκφράζει την οξείδωση του στοιχειακού θείου από τους μικροοργανισμούς είναι η [1]. Αυτή η αντίδραση απαιτεί μοριακό οξυγόνο και νερό. Σε εδάφη με υψηλά επίπεδα υγρασίας η απουσία οξυγόνου μπορεί να είναι περιοριστικός παράγοντας, ενώ η έλλειψη νερού μπορεί να περιορίσει την οξείδωση του θείου σε εδάφη με χαμηλά επίπεδα υγρασίας. Τα βακτήρια που οξειδώνουν θείο είναι κατά κύριο λόγο αερόβια και η δραστηριότητά τους θα μειωθεί αν λείπει το οξυγόνο λόγω της κατάκλισης με νερό. Γενικά, το θείο οξειδώνεται αρκετά γρήγορα σε έδαφος με εύρος υγρασίας 50-75% της ικανότητας συγκράτησης νερού που είναι και η άριστη για την αύξηση των φυτών. Η οξείδωση του στοιχειακού θείου είναι πιο γρήγορη σε επίπεδα υγρασίας εδάφους κοντά στην υδατοϊκανότητα (Burns 1967, Germida and Jansen 1993). Η οξείδωση του θείου σχετίζεται επίσης με το βάθος τοποθέτησης. Ακόμα και σε εδάφη που είναι συνεχώς πλημμυρισμένα (π.χ. ορυζώνες) συνυπάρχουν αερόβιες ζώνες μαζί με τις αναερόβιες. Στο πάνω μέρος του πλημμυρισμένου ορίζοντα αναπτύσσεται οξειδωτική στιβάδα, διότι η τροφοδοσία με οξυγόνο από τα φύκη και τα ζιζάνια υπερτερεί της κατανάλωσης οξυγόνου. Ως αποτέλεσμα, το θείο μπορεί να βρεθεί σε αυτά τα εδάφη σε όλες τις οξειδωτικές καταστάσεις του. Τόσο οι αυτοτροφικοί θειοβάκτιλοι όσο και οι ετεροτροφικοί *Beggiatoa*, οι οποίοι επίσης οξειδώνουν θείο, έχουν απομονωθεί από πλημμυρισμένα εδάφη.

Το pH του εδάφους - Αν και οι θειοβάκτιλοι μπορούν να λειτουργήσουν σε ένα εύρος pH από λιγότερο από 2.0 μέχρι 9.6, τόσο ο *T. ferrooxidans* όσο και ο *T. thiooxidans* έχουν άριστο pH κάτω από 5.0 για τη δραστηριότητά τους. Έτσι δημιουργήθηκαν αμφιβολίες για την αποτελεσματικότητα αυτών των μικροοργανισμών κάτω από αλκαλικές συνθήκες. Υπό αυτές τις συνθήκες η οξείδωση του θείου πραγματοποιείται με τη χημική διαδικασία που εξελίσσεται με πολύ αργό ρυθμό. Επομένως η προσθήκη θείου ως βελτιωτικού του αλκαλικού εδάφους δεν αναμένεται να επιφέρει αλλαγές στο pH του εδάφους σε άριστο εύρος ή έστω αρεστό για τη δραστηριότητα των θειοβακίλων. Όμως, έχει παρατηρηθεί αρκετά γρήγορη οξείδωση του θείου σε αλκαλικά εδάφη, οπότε ενδεχομένως το pH να μην είναι κρίσιμη παράμετρος για τη δραστηριότητα των θειοβακίλων. Μέσα σε αυτό το γένος, ο *Thiobacillus thiooxidans* καλύπτει το εύρος pH από 2.0 έως 9.0. Επίσης αναφέρθηκε ότι ο

Thiobacillus novellus μπορεί να ανέχεται πολύ υψηλή συγκέντρωση νατρίου στο περιβάλλον του. Η πιθανότητα να υπάρχουν είδη θειοβακίλων ανεκτικά σε αλκαλικές συνθήκες και σε αλατούχα εδάφη έχει αναφερθεί από αρκετούς ερευνητές. Επιπλέον, το pH μέσα στο μικροπεριβάλλον που περιβάλλει ένα σωματίδιο στοιχειακού θείου που οξειδώνεται μπορεί να είναι αξιοσημείωτα πιο όξινο από το pH που μετρήθηκε στη μάζα του εδαφικού δείγματος. Ένα τέτοιο λιγότερο αλκαλικό pH στο μικροπεριβάλλον επιταχύνει την οξείδωση του θείου. Η όλη διαδικασία από τη στιγμή που θα ξεκινήσει επιταχύνεται όλο και περισσότερο. Συνεπώς, κάτω από φυσικές συνθήκες είναι πάντοτε εξασφαλισμένη μία αρκετά γρήγορη οξείδωση του θείου ακόμα και σε αλκαλικό έδαφος με την προϋπόθεση ότι αερίζεται επαρκώς. Ο ρόλος των θειοβακίλων εντοπίζεται στην επιτάχυνση της οξείδωσης του θείου η οποία χωρίς αυτούς είναι πολύ αργή. Ακόμα και αν το έδαφος έχει πολύ αραιό πληθυσμό θειοβακίλων, αυτοί οι λίγοι που υπάρχουν συνήθως πολλαπλασιάζονται γρήγορα μετά την εφαρμογή υλικών που περιέχουν στοιχειακό θείο. Παρόλα αυτά συστήνεται ο εμπλουτισμός του εδάφους με καλλιέργειες αποτελεσματικών θειοβακίλων, εφόσον διατίθενται, για γρήγορη αποκατάσταση με εφαρμογή θείου. Πολλοί άλλοι αυτοτροφικοί και ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί που είναι ικανοί να οξειδώσουν θείο μπορεί επίσης να είναι ενεργοί μέσα σε αυτό το εύρος.

Επίδραση των αλάτων - Ένας αριθμός μελετών έχει εστιάσει στις επιδράσεις του χλωριούχου νατρίου στην οξείδωση του στοιχειακού θείου κυρίως σε σχέση με τις υψηλές συγκεντρώσεις του που βρίσκονται στα νατριούχα εδάφη που μπορούν να αναταχθούν με προσθήκη στοιχειακού θείου. Η περιεκτικότητα σε NaCl 9% μείωσε το ρυθμό της οξείδωσης του θείου και παρεμπόδισε πλήρως την οξείδωση όταν προστέθηκε σε συγκέντρωση 11%. Οξείδωση του θείου σε εδάφη Terra Rosa και Rendzina παρατηρήθηκε επίσης μετά από προσθήκη NaCl 8% αλλά παρεμποδίστηκε πλήρως με 10% NaCl. Η σχετικά υψηλή ανεκτικότητα των μικροοργανισμών οξείδωσης του θείου στα υψηλά επίπεδα ελευθέρων αλάτων και ανταλλάξιμου νατρίου είναι μια σημαντική παράμετρος.

Παροχή θρεπτικών - Οι μικροοργανισμοί που οξειδώνουν το στοιχειακό θείο χρειάζονται τα περισσότερα από τα θρεπτικά στοιχεία που χρειάζονται και τα φυτά, καθώς επίσης και μερικά άλλα όπως το κοβάλτιο και το βανάδιο. Οι θρεπτικές ανάγκες των μικροοργανισμών που οξειδώνουν το στοιχειακό θείο φαίνεται να ικανοποιούνται στα περισσότερα εδάφη που είναι κατάλληλα για την ανάπτυξη φυτών. Η ενεργοποίηση της δραστηριότητας των μικροοργανισμών που οξειδώνουν το θείο μπορεί να οδηγήσει σε προσωρινή μείωση του διαθέσιμου αζώτου για τα φυτά μετά την ενσωμάτωση του θείου στο έδαφος. Γενικά, τα αμμωνιακά άλατα είναι αναγκαία για την ανάπτυξη των θειοβακίλων. Η ουρία και τα αμινοξέα δεν φαίνεται να είναι πηγές διαθέσιμου αζώτου για τους θειοβακίλους. Τα νιτρικά ασκούν σαφώς ζημιογόνο επίδραση στην αύξηση όσο και στην αναπνευστική δραστηριότητα των μικροοργανισμών που οξειδώνουν θείο, αλλά τα θειοβακτήρια είναι σχετικά ανεκτικά σε άλλα ανιόντα και ιδιαίτερα στα θειϊκά. Αυτό είναι θετικό καθ'όσον η οξείδωση του θείου ιδιαίτερα στα αλκαλικά εδάφη έχει ως αποτέλεσμα την αξιοσημείωτη αύξηση του διαλυτού ασβεστίου, των θειϊκών, του καλίου, του φωσφόρου και άλλων θρεπτικών. Παρομοίως το στοιχειακό θείο δεν είναι τοξικό για τους θειοβακίλους. Υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας, όταν εφαρμόστηκε σε άνυδρη μορφή, δεν κατέστειλαν την οξείδωση του θείου. Σε κάποια έκταση το ανιόν χλωρίου επιβραδύνει την οξείδωση του θείου. Αν και τα βαριά μέταλλα είναι πολύ τοξικά για αρκετούς μικροοργανισμούς, μερικά

στελέχη θειοβακτηρίων δείχνουν πολύ μεγάλη ανεκτικότητα στην οξείδωση των θειούχων ενώσεων μεταλλευμάτων.

Οργανική ουσία - Η οργανική ουσία δεν είναι θεμελιώδης για την δραστηριότητα των αυτοτροφικών μικροοργανισμών, αλλά οι ετεροτροφικοί χρειάζονται πηγή οργανικού άνθρακα. Τα οργανικά υλικά χρησιμεύουν ως πηγή ενέργειας για τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς (Grayston and Germida 1990) και σε πολλές περιπτώσεις παρέχουν συγκεκριμένους παράγοντες ανάπτυξης. Το γιβερελινικό οξύ έχει βρεθεί ότι αυξάνει το ρυθμό της οξείδωσης του θείου σε συγκεκριμένα εδάφη μέχρι και 50% ταυτόχρονα με τους αυξανόμενους αριθμούς των μικροοργανισμών του εδάφους. Όμως, γενικά το θείο οξειδώνεται εύκολα στα εδάφη με ή χωρίς την προσθήκη οργανικών υλικών.

Μικροβιακοί πληθυσμοί - Τα περισσότερα καλλιεργήσιμα εδάφη περιέχουν μικροοργανισμούς που οξειδώνουν θείο, αλλά ο ρυθμός της οξείδωσης του θείου μπορεί να μεταβάλλεται αρκετά μεταξύ των εδαφών, γεγονός που συνήθως αποδίδεται σε διαφορές μεταξύ των μικροβιακών πληθυσμών. Υψηλός αριθμός *T. thiooxidans* συμπίπτει με μεγαλύτερη ικανότητα του εδάφους να οξειδώσει το στοιχειακό θείο. Εμβολιασμός με *T. thiooxidans*, καθώς επίσης και με ετερότροφους μικροοργανισμούς, συνήθως επιταχύνει τη διαδικασία της οξείδωσης, αλλά τέτοιες αποκρίσεις πιθανόν να δώσουν βραχυπρόθεσμο πλεονέκτημα κατά τη διάρκεια του πρώτου μήνα. Όμως, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες χωρίς εμβολιασμό έχει παρατηρηθεί πιο γρήγορη οξείδωση του θείου παρά με εμβολιασμό. Η προσθήκη θείου στο έδαφος συνήθως έχει ως αποτέλεσμα ένα γρήγορο σχηματισμό πληθυσμού μικροοργανισμών που οξειδώνουν το θείο, η προσθήκη αυτή βελτιώνει και την οξειδωτική ισχύ του εδάφους (Germida and Jansen 1993, Yang et al. 2010). Επιπροσθέτως, οι μικροοργανισμοί κανονικά δεν θα επιζήσουν πολύ σε ξηρό θείο καθιστώντας έτσι δύσκολο τον εμβολιασμό σε κλίμακα αγρού. Το γεγονός αυτό και οι επιδράσεις των περιβαλλοντικών παραγόντων που συχνά υπερσχύουν μπορεί να ευθύνονται για την γενική έλλειψη απόκρισης στον εμβολιασμό σε δοκιμές αγρού.

Τα αλκαλικά εδάφη φέρουν χαμηλούς πληθυσμούς θειοβακίλων. Για να υπάρξει γρήγορη ανάταξη αυτών των εδαφών αυτή θα πρέπει να γίνει με εμπλουτισμό με αποτελεσματικά βακτήρια που οξειδώνουν θείο. Ο εμβολιασμός των εδαφών με θειοβακίλους δεν έχει γίνει καθιερωμένη πρακτική. Μία εναλλακτική προσέγγιση αντί του εμβολιασμού με μικροοργανισμούς που οξειδώνουν θείο είναι να προστεθεί έδαφος πλούσιο σε αυτούς τους μικροοργανισμούς στο έδαφος που δεν τους έχει, αποτελώντας έτσι έναν έμμεσο εμβολιασμό. Αυτή η πρακτική έχει επιφέρει αύξηση του ρυθμού οξείδωσης του θείου μέχρι και 10 φορές.

Η προηγούμενη παράθεση των παραγόντων που επηρεάζουν την οξείδωση του θείου δείχνει ότι κάτω από ξηρά και ημίξηρα περιβάλλοντα αλκαλικών περιοχών, το θείο μπορεί να οξειδωθεί αρκετά γρήγορα αν χρησιμοποιηθεί εμβολιασμός. Η οξείδωση του θείου στο έδαφος μπορεί να επισπευσθεί μέχρι ένα βαθμό με χειρισμό των συνθηκών του εδάφους μαζί με το μέγεθος των σωματιδίων του στοιχειακού θείου, τη δόση, τον τρόπο και τον χρόνο της εφαρμογής του θείου.

Η εφαρμογή του στοιχειακού θείου στο έδαφος - Όταν οι δόσεις εφαρμογής είναι μέτριες, το ποσοστό του θείου που οξειδώνεται συνήθως δεν επηρεάζεται από την ποσότητα που

εφαρμόστηκε. Σε υψηλότερες δόσεις που είναι συνηθισμένες όταν το θείο χρησιμοποιείται ως βελτιωτικό στην ανάταξη αλκαλικών εδαφών, το ποσοστό του θείου που οξειδώνεται γενικά μειώνεται με αυξανόμενες δόσεις εφαρμογής. Παρά το γεγονός αυτό, αυξανόμενη δόση εφαρμογής θείου αυξάνει την επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για οξείδωση, το οποίο οδηγεί σε γραμμική αύξηση του ολικού θειϊκού που παράγεται. Σε κάποιο βαθμό μπορεί να επιτευχθεί έλεγχος πάνω στο ρυθμό της οξείδωσης, αλλά με προσαρμογή του εύρους του μεγέθους των σωματιδίων.

Η ανάμειξη του στοιχειακού θείου με το έδαφος συνήθως οδηγεί σε πιο αποτελεσματική χρήση του εφαρμοζόμενου θείου (Jansen 1990). Ωστόσο, η τοποθέτηση κατά ζώνη ή η επιφανειακή απόθεση μπορεί να είναι αρκετά αποτελεσματικοί τρόποι εφαρμογής κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Η ανάμειξη του θείου με το έδαφος μεγιστοποιεί την επαφή των δύο, μειώνει τις πιθανές επιδράσεις της ενσωμάτωσης των προϊόντων της οξείδωσης και συχνά βελτιώνει τις σχέσεις υγρασίας και θείου και όλα αυτά προάγουν την οξείδωση του θείου. Όταν το θείο εφαρμόζεται επιφανειακά οι σχέσεις υγρασίας και εδάφους μπορεί να ευνοήσουν την πλήρη ανάμειξη του θείου με το έδαφος, ιδιαίτερα στον αγρό. Όμως, παρατηρήθηκαν φτωχά αποτελέσματα με την επιφανειακή εφαρμογή του θείου, που οφείλοντο κυρίως στις ανεπαρκείς συνθήκες υγρασίας στην επιφάνεια του εδάφους. Η τοποθέτηση κατά ζώνη αυξάνει τη συγκέντρωση του θείου μέσα στη ζώνη οξείδωσης και μπορεί να μειώσει την οξείδωση. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε περιορισμένη επαφή μεταξύ του θείου και των μικροοργανισμών ή μεταξύ του θείου και του εδάφους με τις ρυθμιστικές επιδράσεις του.

Μέγεθος και σχήμα σωματιδίου θείου - Το στοιχειακό θείο μπορεί να υπάρξει σε μεγάλη ποικιλία φυσικών σχημάτων και μορφών, αλλά αυτές οι διαφορές μεταξύ των στερεών μορφών του θείου φαίνεται ότι έχουν περιορισμένη επίδραση στο ρυθμό οξείδωσης. Αυτό που έχει σημασία είναι η διαθέσιμη επιφάνεια, δηλαδή το μέγεθος του σωματιδίου, παρά το σχήμα του. Όταν το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνει, μειώνεται η επιφάνεια ανά μονάδα μάζας θείου και γενικά μειώνεται και ο ρυθμός παραγωγής θειϊκού ανά μονάδα μάζας. Η σχέση μεταξύ της επιφάνειας των σωματιδίων του θείου και του ρυθμού της παραγωγής θειϊκού είναι γραμμική. Αν και ο ρυθμός οξείδωσης του στοιχειακού θείου σχετίζεται με το μέγεθος του σωματιδίου, φαίνεται να υπάρχει όριο πέρα από το οποίο δεν είναι επιθυμητή η παραπέρα μείωση του μεγέθους του σωματιδίου.

Η επίδραση του στοιχειακού θείου στα χαρακτηριστικά του εδάφους

Ο κύριος στόχος της εφαρμογής χημικών βελτιωτικών είναι να εξασφαλίσουν διαλυτό ασβέστιο για να αντικαταστήσει το προσροφημένο νάτριο. Τα χημικά βελτιωτικά που χρησιμοποιούνται στη μείωση της αλκαλικότητας μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες, (1) σε εκείνα που βασίζονται σε διαλυτά άλατα ασβεστίου (π.χ. γύψος) και (2) σε οξέα ή υλικά που παράγουν οξέα όπως το θειϊκό οξύ, το στοιχειακό θείο και ο πυρίτης. Η επιλογή του βελτιωτικού βασίζεται στο κόστος, στη διαθεσιμότητα και στα χαρακτηριστικά του εδάφους. Το στοιχειακό θείο μπορεί να αποτελέσει πηγή θείου για τα φυτά και μέσο μείωσης της αλκαλικότητας του εδάφους. Εμφανίζει μερικές πολύτιμες ιδιότητες, όπως

αντίσταση στην έκπλυση που μπορεί να είναι πλεονέκτημα σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, αλλά ο κύριος παράγοντας είναι η υψηλή περιεκτικότητά του σε θείο. Η αποτελεσματικότητα του θείου ως βελτιωτικού εξαρτάται από την οξειδωσή του σε θειϊκό οξύ και από την παρουσία του ανθρακικού ασβεστίου. Το ανθρακικό ασβέστιο αντιδρά με το θειϊκό οξύ και αποδεσμεύει ασβέστιο στο εδαφικό διάλυμα.

Πόσο θείο πρέπει να προστεθεί σε συγκεκριμένο έδαφος;

Δεν υπάρχει άμεση μέθοδος για να εκτιμηθεί η ποσότητα του θείου που θα πρέπει να προστεθεί στο έδαφος. Αυτή γίνεται έμμεσα από τον υπολογισμό της ποσότητας γύψου που θα πρέπει να προστεθεί στο έδαφος. Το θείο είναι αποτελεσματικό μόνο αφού οξειδωθεί σε θειϊκό οξύ από τους μικροοργανισμούς και χρειάζεται μία περίοδος από 2 έως 3 μήνες για την οξειδωσή του και για να φθάσει σε χημικά επίπεδα συγκρίσιμα με αυτά της γύψου. Η βραδύτητα του θείου ως βελτιωτικού μείωσης της αλκαλικότητας μπορεί να αντισταθμιστεί αν εφαρμοστεί νωρίτερα για να επιτευχθεί οξειδωση. Η βελτιωτική αποτελεσματικότητα του θείου βελτιώνεται αξιοσημείωτα αν χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με οργανική ουσία, πιθανώς επειδή η οργανική ουσία επισπεύδει την δραστηριότητα των ετεροτροφικών μικροοργανισμών που οξειδώνουν το θείο στο έδαφος, εκτός από την βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων του εδάφους.

3. Η καλλιέργεια του σιταριού

Το σιτάρι αποτελεί το πλέον διαδεδομένο καλλιεργούμενο σιτηρό στον κόσμο και όσον αφορά την χώρα μας ανήκει στην κατηγορία των χειμερινών σιτηρών. Το σιτάρι ανήκει στο γένος *Triticum* και η κατάταξη των ειδών γίνεται με βάση τις ομάδες των χρωμοσωμάτων που περιέχουν. Υπάρχουν είδη διπλοειδή, τετραπλοειδή και εξαπλοειδή. Από τα είδη τα οποία καλλιεργούνται μέχρι και σήμερα το πιο διαδεδομένο παγκοσμίως είναι το μαλακό σιτάρι *T.aestivum* L. subsp. *aestivum*, η κύρια χρήση του οποίου είναι η παρασκευή ψωμιού. Επίσης διαδεδομένο είναι και το σκληρό σιτάρι *T.turgidum* L.subsp *durum*, από το οποίο παράγεται το σιμιγδάλι που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των μακαρονιών. Οι καλλιεργούμενες εκτάσεις τόσο στη χώρα μας όσο και παγκοσμίως έχουν παραμείνει σταθερές τις τελευταίες δεκαετίες. Οι μέσες αποδόσεις ωστόσο έχουν αυξηθεί κυρίως λόγω της χρησιμοποίησης λιπασμάτων και βελτιωμένων ποικιλιών, της βελτίωσης των τεχνικών καλλιέργειας και της εκμηχάνισης. Ενδεικτικά στη χώρα μας οι μέσες αποδόσεις αυξήθηκαν από το 1940 που ήταν 100kg/στρ στα 281kg/στρ το 2013 (FAOSTAT 2013). Στην Ελλάδα το σιτάρι καλλιεργείται κυρίως σε μη αρδευόμενος αγρούς και μόνο σε λίγες περιπτώσεις σε αρδευόμενους αγρούς για λόγους αμειψισποράς.

Βοτανική περιγραφή σιταριού

Ριζικό σύστημα – Το ριζικό σύστημα του σιταριού, είναι θυσσανώδες και αποτελείται από 2 κατηγορίες ριζών: τις εμβρυακές και τις βλαστογενείς. Οι εμβρυακές βγαίνουν από το σπόρο κατά το φύτεμα, ενώ οι βλαστογενείς που αποτελούν τον κύριο όγκο του ριζικού συστήματος σχηματίζονται από τους πρώτους κόμβους που βρίσκονται ακριβώς κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Η συνεισφορά των εμβρυακών ριζών στην απορρόφηση νερού και θρεπτικών στοιχείων είναι μεγάλη στα πρώτα στάδια ανάπτυξης του σιταριού, ενώ με την εμφάνιση του βλαστογενούς ριζικού συστήματος αυτή περιορίζεται πολύ. Η έκταση του ριζικού συστήματος και το βάθος που διεισδύουν οι ρίζες μέσα στο έδαφος ποικίλει και εκτός από την ποικιλία του σιταριού εξαρτάται κυρίως από τη δομή, τη γονιμότητα, τη θερμοκρασία και την υγρασία του εδάφους, την πυκνότητα των φυτών και την ύπαρξη ζιζανίων.

Βλαστός – Ο βλαστός των σιτηρών συνηθέστερα ονομάζεται καλάμι. Είναι κυλινδρικός και αποτελείται από μεσογονάτια διαστήματα τα οποία είναι κενά στο εσωτερικό τους κατά την ωρίμανση και από συμπαγή γόνατα ή κόμβους. Ο αριθμός των μεσογονατίων εξαρτάται από το είδος και την ποικιλία του σιταριού, ωστόσο επηρεάζεται και από τις κλιματολογικές συνθήκες. Το μήκος των μεσογονατίων εξαρτάται από την θέση τους στο βλαστό και από το γονότυπο. Γενικά, τα μεσογονάτια της βάσης παραμένουν κοντά και το μήκος τους αυξάνεται προοδευτικά από τη βάση προς την κορυφή. Το πλέον επίμηκες απ' όλα είναι το τελευταίο μεσογονάτιο που φέρει και την ταξιανθία. Το ύψος του σιταριού και η διάμετρος των βλαστών ποικίλει ανάλογα με το είδος, την ποικιλία και τις συνθήκες ανάπτυξης. Το ύψος κυμαίνεται από 60 έως 150 cm και η διάμετρος από 3 έως 10 mm. Από καταβολές οφθαλμών που βρίσκονται στους κόμβους του βλαστού ακριβώς κάτω από την επιφάνεια του εδάφους, εκφύονται νέα στελέχη που ονομάζονται αδέρφια. Από οφθαλμούς των αδελφιών μπορούν να σχηματιστούν δευτερογενή αδέρφια κ.ο.κ.

Φύλλα – Τα φύλλα του σιταριού αποτελούνται από δύο κύρια τμήματα, τον κολεό και το έλασμα. Ο κολεός είναι το κατώτερο τμήμα του φύλλου που περιβάλλει και το βλαστό. Το έλασμα του φύλλου είναι επίμηκες και στενό, με κύριες νευρώσεις παράλληλες, χωρίς διακλαδώσεις, οι οποίες συνδέονται σταυρωτά μεταξύ τους με άλλα μικρότερα νεύρα. Το έλασμα του φύλλου πολλές φορές στρέφεται προς τα δεξιά. Το μήκος, το πλάτος και ο χρωματισμός του ελάσματος των φύλλων είναι χαρακτηριστικά του είδους και της ποικιλίας. Εν τούτοις, ο χρωματισμός επηρεάζεται και από τη θερμοκρασία και την εδαφική υγρασία, ενώ η ένταση του πράσινου χρώματος από τη γονιμότητα του εδάφους και κυρίως από την περιεκτικότητα σε άζωτο. Στο σημείο που ενώνεται το έλασμα του φύλλου με τον κολεό διακρίνονται δύο εξαρτήματα, το γλωσσίδιο και τα ωτία. Το σιτάρι έχει μέτρια ωτία και μέτριο γλωσσίδιο. Τα φύλλα είναι τοποθετημένα σε δύο σειρές η μία απέναντι από την άλλη (δίστοιχη φυλλοταξία). Ο αριθμός ποικίλει από 5 έως 10. Το μικρότερο φύλλο είναι συνήθως το τελευταίο, που λέγεται φύλλο-σημαία και παίζει σημαντικό ρόλο στον εφοδιασμό του κόκκου με προϊόντα φωτοσύνθεσης.

Ταξιανθία - Άνθη - Καρπός – Η ταξιανθία του σιταριού είναι ο στάχυς, ο οποίος αποτελείται από πολλά σταχύδια τοποθετημένα εναλλάξ πάνω στη ράχη. Σε κάθε θέση υπάρχει ένα σταχύδιο. Το μήκος του στάχου συνήθως είναι 7 έως 10 cm στο μαλακό σιτάρι και 6 έως 8 cm στο σκληρό σιτάρι. Η ταξιανθία του σκληρού σιταριού είναι περισσότερο συμπαγής από εκείνη του μαλακού. Συνήθως οι συμπαγέστεροι στάχεις έχουν μικρότερο μήκος και οι

αραιότεροι μεγαλύτερο, ώστε ο αριθμός των σταχυδίων ανά στάχυ να είναι σχετικά σταθερός. Κάθε σταχύδιο αποτελείται από 2 έως 9 άνθη, ενώ σε κάθε σταχύδιο παράγονται 2-3 καρποί. Στις αγανοφόρες ποικιλίες κατά την ωρίμανση το χρώμα των αγάνων είναι λευκό, ερυθρό ή μαύρο. Τα μαύρα άγανα κυρίως απαντώνται στο σκληρό σιτάρι. Ο σπόρος του σιταριού είναι καρυόψη.

Αναπτυξιακά στάδια του σιταριού

Η ανάπτυξη του σιταριού από τη σπορά μέχρι και τη συγκομιδή, καθορίζεται από μια αλληλουχία φαινολογικών γεγονότων, τα οποία επηρεάζονται από το περιβάλλον και προκαλούν αλλαγές στη μορφολογία και τη λειτουργία ορισμένων οργάνων. Η ανάπτυξη περιλαμβάνει μια σειρά σταδίων (βλαστικό, αναπαραγωγικό, γέμισμα κόκκου) κατά τη διάρκεια των οποίων το φυτό δημιουργεί και αυξάνει τα όργανα του και συμπληρώνει το βιολογικό του κύκλο.

Βλαστικό στάδιο

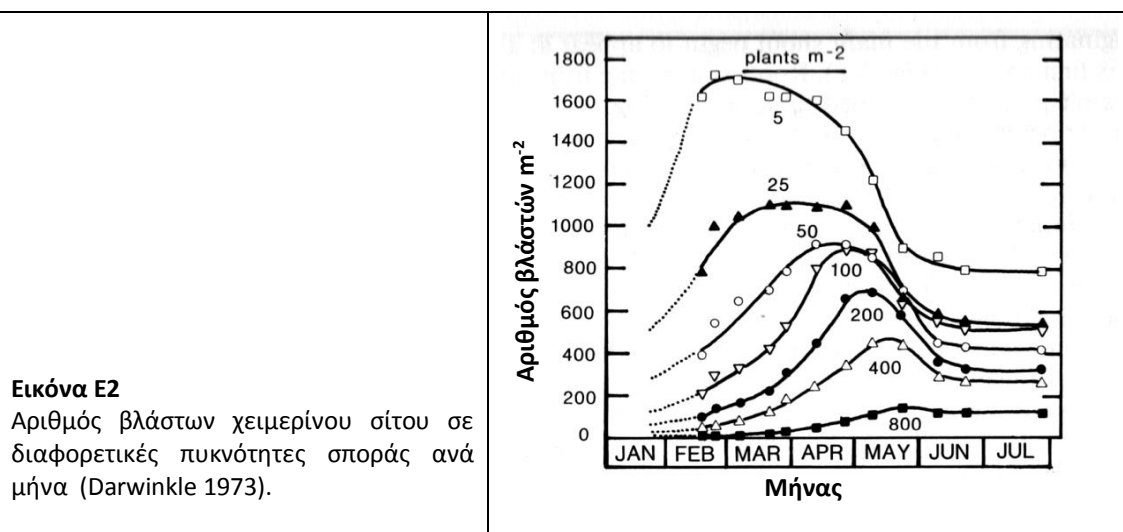
Φύτρωμα – Μετά τη σπορά σε έδαφος που έχει υγρασία, ικανοποιητική θερμοκρασία και αερίζεται κανονικά, οι σπόροι απορροφούν νερό, αυξάνονται σε μέγεθος και σε βάρος και αρχίζουν να βλαστάνουν. Ελάχιστη υγρασία για τη βλάστηση στο σιτάρι είναι 35-45% του ξηρού βάρους του σπόρου, ενώ η θερμοκρασία πρέπει να είναι μεταξύ 4-37 °C, με βέλτιστη θερμοκρασία μεταξύ 12-25 °C. Το σιτάρι παρουσιάζει υπόγειο φύτρωμα, δηλαδή οι σπόροι κατά το φύτρωμα παραμένουν στο έδαφος. Στην αρχή της βλάστησης εμφανίζεται η κολεόρριζα και την επόμενη μέρα περίπου εμφανίζεται η πρώτη εμβρυακή ρίζα και κατόπιν οι υπόλοιπες. Παράλληλα, επιμηκύνεται το κολεόπτιλο, το οποίο εμφανίζεται στην επιφάνεια του εδάφους με σωληνοειδή μορφή μέσα από την οποία στη συνέχεια βγαίνει το πρώτο φύλλο. Σε ευνοϊκές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας οι σπόροι βλαστάνουν 4-5 ημέρες μετά τη σπορά, ενώ σε αντίξοες συνθήκες απαιτούνται περισσότερες. Η αρχική ανάπτυξη του εμβρύου στηρίζεται σε θρεπτικές ουσίες που έχουν αποθηκευτεί κυρίως στο ενδοσπέρμιο, αλλά μικρές ποσότητες σακχάρων βρίσκονται και στο έμβρυο. Ανάλογα με το γονότυπο, σπόροι με μεγαλύτερο ενδοσπέρμιο ή ενδοσπέρμιο με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε N παράγουν πιο εύρωστα αρτίβλαστα (Heyne 1987).

Ανάπτυξη των φύλλων – Το έμβρυο περιέχει εμβρυακά φύλλα, ωστόσο μετά την βλάστηση του σπόρου στο βλαστικό άξονα αρχίζει η διαφοροποίηση και άλλων φύλλων. Ο αριθμός των φύλλων κυμαίνεται από 7-15 και ο τελικός αριθμός εξαρτάται από το γονότυπο, τη θερμοκρασία, την ένταση του φωτός και τη θρεπτική κατάσταση του φυτού. Εξαρτάται επίσης και από την ιεραρχία των βλαστών στο φυτό, με τον κύριο βλαστό να παράγει τα περισσότερα φύλλα σε σχέση με τους βλαστούς των αδελφιών. Το μέγεθος των ώριμων φύλλων εξαρτάται από τη θέση τους πάνω στο βλαστό. Το μέγεθος των ελασμάτων διαδοχικών φύλλων συνήθως αυξάνει, με εξαίρεση το φύλλο σημαία το οποίο τυπικά είναι μικρότερο από το προτελευταίο φύλλο. Το πλάτος και το πάχος των φύλλων επηρεάζεται από την ένταση του φωτός και τη θερμοκρασία. Ελάχιστη θερμοκρασία για την επιμήκυνση του φύλλου είναι 1 °C, η βέλτιστη 28 °C και η μέγιστη πάνω από 38 °C. Η μέγιστη φυλλική

επιφάνεια ανά βλαστό εμφανίζεται περίπου την περίοδο που το φύλλο σημαία έχει αναπτυχθεί πλήρως (Simmons 1987).

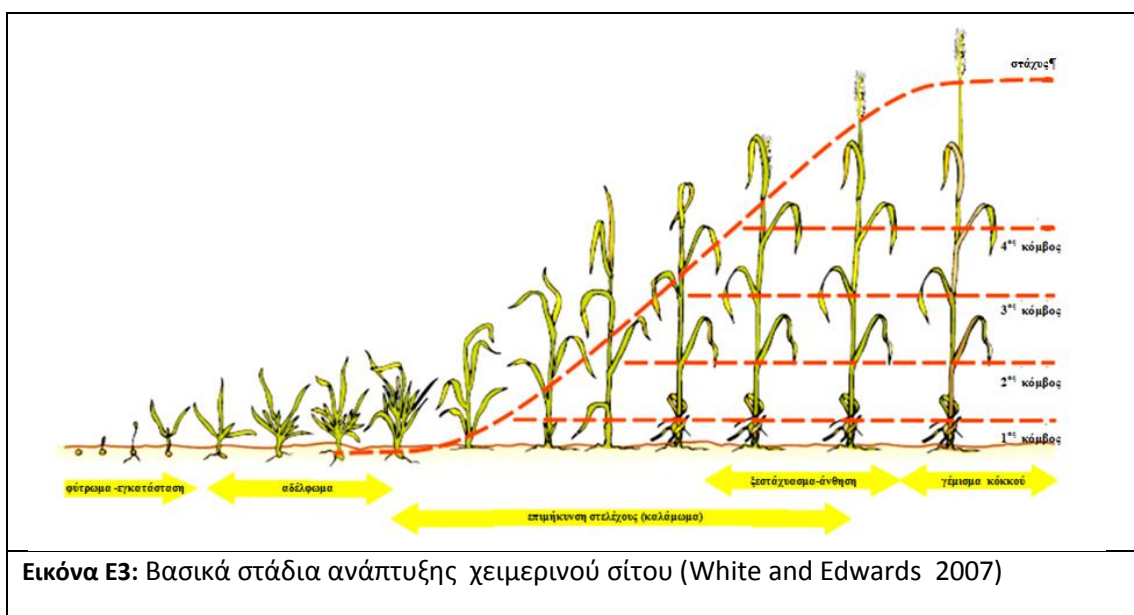
Ανάπτυξη της ρίζας – Στα πρώτα στάδια ανάπτυξης μέχρι την εμφάνιση των 4-5 φύλλων, επικρατούν οι εμβρυακές ρίζες, ενώ οι βλαστογενείς ρίζες που έχουν την προέλευση τους από το κεντρικό βλαστό αρχίζουν να εμφανίζονται περίπου με την έκπτυξη του πρώτου αδελφιού. Το πρώτο ζεύγος βλαστογενών ριζών βγαίνει από το κόμβο του κύριου στελέχους που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και ένα δεύτερο από το δεύτερο κόμβο. Στην συνέχεια και από άλλους κόμβους σχηματίζονται και άλλες ρίζες. Τα αδελφια αρχίζουν να αναπτύσσουν δικό τους ριζικό σύστημα αφού έχουν σχηματίσει 3 φύλλα.

Αδέλφωμα – Αδέλφωμα είναι η έκπτυξη νέων βλαστών από πλευρικούς οφθαλμούς οι οποίοι σχηματίζονται στις μασχάλες των πρώτων φύλλων. Η ανάπτυξη των οφθαλμών που θα δώσουν αδελφια ρυθμίζεται από την ισορροπία ορμονών στο φυτό (Sharif and Dale 1980). Σε συνθήκες απουσίας κάθε περιορισμού στη διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων (λόγω ανταγωνισμού εντός του ίδιου φυτού ή μεταξύ φυτών) η εμφάνιση των αδελφιών σχετίζεται με την εμφάνιση των φύλλων. Στο σιτάρι η εμφάνιση του πρώτου αδελφιού συμπίπτει με την εμφάνιση του τέταρτου φύλλου. Ο αριθμός των αδελφιών ποικίλει ανάλογα με το γονότυπο, την αζωτούχο λίπανση, τη θερμοκρασία και τέλος την πυκνότητα των φυτών (Darwinkle 1973, Εικόνα Ε2)



Τα νέα στελέχη (αδέλφια) αρχικά εξαρτώνται αποκλειστικά από το κεντρικό φυτό και γίνονται ανεξάρτητα μόνο όταν αναπτύξουν τρία φύλλα και αρχίσουν να αποκτούν δικό τους ριζικό σύστημα. Συνήθως, τα αδελφια σχηματίζουν λιγότερα φύλλα από τον κύριο βλαστό, οπότε η άνθηση της ταξιανθίας των αδελφιών συγχρονίζεται σχετικά με εκείνη του κύριου βλαστού. Τα αδελφια έχουν μικρότερες ταξιανθίες σε σχέση με το κεντρικό φυτό και παράγουν λιγότερους κόκκους ανά ταξιανθία, οι δε κόκκοι έχουν μικρότερο βάρος. Στο σιτάρι, στις συνήθειες συνθήκες καλλιέργειας, στάχεις σχηματίζουν συνήθως ο κύριος βλαστός και τα αδελφια που σχηματίζονται νωρίς, όταν το φυτό δηλαδή έχει 4-6 φύλλα. Κάθε φυτό έχει 1-3 παραγωγικά αδελφια.

Επιμήκυνση του στελέχους - Μετά το αδελφωμα τα φυτά εισέρχονται σε μία περίοδο ταχείας ανάπτυξης που καλείται καλάμωμα. Στη φάση αυτή γίνεται η ανάπτυξη του στελέχους με την επιμήκυνση των μεσογονατίων και συγχρόνως αρχίζει και η αύξηση των φύλλων, των ριζών και της ταξιανθίας στο εσωτερικό του στελέχους. Η ταξιανθία προωθείται βαθμιαία προς την κορυφή του στελέχους. Πρώτα επιμηκύνονται τα κατώτερα μεσογονάτια και σταδιακά τα ανώτερα. Η επιμήκυνση ενός μεσογονατίου αρχίζει όταν το αμέσως κατώτερο μεσογονάτιο έχει το μισό του τελικού μεγέθους (Simmons 1987). Το υψηλότερο μεσογονάτιο είναι το τελευταίο μεσογονάτιο, το οποίο και φέρει την ταξιανθία. Το τελικό ύψος του στελέχους κυμαίνεται μεταξύ 30-150 cm και εξαρτάται από τον γονότυπο και από τις συνθήκες ανάπτυξης. Γενικά, οι υψηλές θερμοκρασίες και η επάρκεια νερού και αζώτου ευνοούν την επιμήκυνση των μεσογονατίων.



Αναπαραγωγικό στάδιο

Η μετάβαση από το βλαστικό στο αναπαραγωγικό στάδιο συμβαίνει περίπου στο στάδιο του καλάμωματος. Στο σιτάρι η μετάβαση αυτή επηρεάζεται από τουλάχιστον τέσσερα σήματα, την εαρινοποίηση, τη φωτοπερίοδο, σε ορισμένες περιπτώσεις την εαρινοποίηση σε βραχυήμερες συνθήκες και τη δημιουργία αρκετών φύλλων.

Έκπτυξη ταξιανθίας & Άνθηση - Την επιμήκυνση των μεσογονατίων διαστημάτων ακολουθεί η αύξηση του μεγέθους του στάχου και η μετακίνησή του από τη βάση του φυτού προς την κορυφή. Όταν ο στάχης φτάσει στον κολεό του τελευταίου φύλλου, ο κολεός διογκώνεται και στο στάδιο αυτό λέγεται φούσκωμα. Στη συνέχεια, ο κολεός του φύλλου σημαία σχίζεται κατά μήκος και εμφανίζεται η ταξιανθία. Το στάδιο αυτό λέγεται έκπτυξη της ταξιανθίας ή ξεστάχυσμα. Πρώτα εμφανίζεται η ταξιανθία στο κύριο στέλεχος και μετά στα αδελφία. Η άνθηση γίνεται λίγες μέρες μετά το ξεστάχυσμα. Το σιτάρι ανήκει στα αυτογονιμοποιούμενα είδη.

Αύξηση και ανάπτυξη του κόκκου - Η αναπαραγωγική φάση τελειώνει με την γονιμοποίηση των ανθέων και ακολουθεί η αύξηση του κόκκου. Στο στάδιο αυτό παρατηρείται αύξηση της ξηρής ουσίας σε κάθε κόκκο, η οποία ακολουθεί μία σιγμοειδή καμπύλη. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την διάρκεια του γεμίσματος του κόκκου, εκτός από το γονότυπο, είναι η θερμοκρασία, η υγρασία, τα θρεπτικά στοιχεία και κατά κύριο λόγο η διαθεσιμότητα αζώτου. Το γέμισμα του κόκκου γίνεται κυρίως με προϊόντα της φωτοσύνθεσης που παράγονται μετά την άνθηση και από προϊόντα φωτοσύνθεσης που είχαν παραχθεί πριν από την άνθηση και είχαν αποθηκευτεί στα βλαστητικά τμήματα και στη συνέχεια μετακινούνται προς τον κόκκο. Τα περισσότερα προϊόντα της φωτοσύνθεσης μετά την άνθηση παράγονται από τα ανώτερα τμήματα του φυτού, κυρίως από το στάχυ και το φύλλο-σημαία (Rawson et al. 1983), ενώ σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας τα άγανα αυξάνουν την φωτοσυνθετική ικανότητα.

Κατά την περίοδο της άνθησης, το σιτάρι έχει συγκεντρώσει το μεγαλύτερο μέρος της ξηρής ουσίας του αζώτου και των άλλων ανόργανων θρεπτικών στοιχείων. Κατά τη διάρκεια του γεμίσματος του κόκκου ένα μέρος των θρεπτικών αυτών μεταφέρονται στον κόκκο. Όσον αφορά το άζωτο έχει δειχθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος του αζώτου (90%) στο σπόρο προέρχεται από ανακατανομή του αζώτου που έχει συγκεντρωθεί στα βλαστικά τμήματα των φυτών πριν την άνθηση. (Παπακώστα-Τασοπούλου 2012)

4. Τα χουμικά του εδάφους που αξιοποιείται από το ριζικό σύστημα

Τα χουμικά ή χουμικές ουσίες είναι κύρια συστατικά της φυσικής οργανικής ύλης στο έδαφος, καθώς και σε διάφορα οργανικά γεωλογικά αποθέματα όπως στα ιζήματα λιμνών, στην τύρφη, στον λιγνίτη και σε σχιστόλιθους. Αποκτούν χαρακτηριστικό καφέ χρώμα από φυτικά υπολείμματα και συνεισφέρουν στον καφέ και μαύρο χρωματισμό των επιφανειακών εδαφών. Οι χουμικές ουσίες είναι πολύπλοκα ετερογενή μείγματα πολυδισπαρμένων υλικών που σχηματίζονται σε εδάφη, ιζήματα και φυσικά νερά μέσω βιοχημικών και χημικών αντιδράσεων κατά τη σήψη και μετατροπή φυτικών και μικροβιακών υπολειμμάτων. Η λιγνίνη και τα προϊόντα της μετατροπής της είναι σημαντικά συστατικά της συγκεκριμένης διεργασίας.

Χούμος – Χούμος ονομάζεται (Whitehead et al. 1963) το σύνολο της οργανικής ύλης, η οποία βρίσκεται στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους και η οποία υποβάλλεται σε συνεχείς διεργασίες αποσύνθεσης και σύνθεσης νέων ουσιών. Ο χούμος δημιουργείται από τα φύλλα και τις βελόνες που πέφτουν κάθε χρόνο, τα υπολείμματα κλαδιών και ριζών, καθώς και από τα απορρίμματα και υπολείμματα των ζωικών οργανισμών. Την αποσύνθεση αυτών των υπολειμμάτων αναλαμβάνουν διάφοροι μικροοργανισμοί. Κατά το σχηματισμό του χούμου παρατηρούνται δύο κύριες διεργασίες: α) η διάσπαση της αρχικής οργανικής ουσίας σε ορυκτά συστατικά (ορυκτογένεση) και β) η σύνθεση νέων πολύπλοκων χουμικών ενώσεων (χουμοποίηση). Ο χούμος αποτελεί συνήθως ένα λεπτό μαύρο στρώμα με κολλοειδή υφή. Η χρησιμότητα του χούμου στη φύση είναι πολύ σημαντική, αν ληφθεί υπόψη ότι περιβάλλοντας τα μόρια του εδάφους βελτιώνει τη γονιότητά του, με συνέπεια αφ'ενός μεν την ενσωμάτωση οργανικών ουσιών που έτσι εμποδίζονται να κατέλθουν σε

κατώτερα στρώματα, αφ'ετέρου την αύξηση της δυνατότητας του εδάφους για συγκράτηση του νερού, αλλά και ακόμη τη βελτίωση της υφής του, αυξάνοντας την καλλιεργητική αποδοτικότητά του. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο χούμος φτάνει σε βάθος συνήθως τα 50 cm.

Διαδικασία χουμοποίησης – Ο χούμος δεν είναι σταθερός όσον αφορά στις χημικές ενώσεις, που βρίσκονται σ' αυτόν και γενικά τα συστατικά του. Αντίθετα ο χούμος μεταβάλλεται συνεχώς ως αποτέλεσμα των δύο επόμενων παραγόντων. (α) Της δυναμικής δράσης των μικροοργανισμών, σε σχέση με τη διαφορετική αντίσταση, που εμφανίζουν τα διαφορετικά οργανικά υπολείμματα, συστατικά της οργανικής ουσίας. Είναι χαρακτηριστικό ότι πρώτα αποδομούνται τα υδατοδιαλυτά συστατικά και στη συνέχεια ακολουθούν οι κυτταρίνες και ημικυτταρίνες, επομένως εμφανίζεται σχετική αύξηση λιγνίνης και πρωτεϊνών. Η αύξηση των τελευταίων οφείλεται και στη σύνθεση από τους μικροοργανισμούς νέων πρωτεϊνών. Η αρκετά ανθεκτική λιγνίνη διασπάται τελικά από πολλά είδη μυκήτων, που ανήκουν στους βασιδιομύκητες μέσω βιολογικών οξειδωτικών αντιδράσεων (δηλαδή παρουσία ενζύμων όπως της πολυφαινολοξειδάσης). Η διάσπαση δεσμών χημικών ενώσεων προϋποθέτει την υπερνίκηση της ενέργειας που περιέχουν οι χημικοί δεσμοί. Η δράση των ενζύμων μειώνει αυτό το ενεργειακό φράγμα καθιστώντας δυνατή σε δεδομένες φυσικές συνθήκες τη διάσπαση των δεσμών. (β) Της εκλεκτικότητας ή εξειδίκευσης που εμφανίζουν ορισμένοι μικροοργανισμοί στην αποδόμηση των διαφορετικών υπολειμμάτων. Σάκχαρα, άμυλο και πρωτεΐνες προσβάλλονται σχετικά γρήγορα από αρκετά είδη οργανισμών, τα οποία κατορθώνουν με αυτές τις διαδικασίες να συνθέτουν δικά τους κύτταρα.

Τελικά προϊόντα των ενζυμικών διασπάσεων που προαναφέρθηκαν (π.χ. της λιγνίνης), καθώς και άλλων διαδικασιών αποδόμησης των οργανικών συστατικών, όπως της υδρόλυσης και της οξείδωσης, είναι ο σχηματισμός (συνήθως παρουσία οξυγόνου) διαφόρων πολυμερών, τα οποία είναι κυκλικές ενώσεις με σκούρο χρώμα και κολλοειδή φύση. Οι ενώσεις αυτές αποτελούν τον χούμο.

Διάκριση των χουμικών ουσιών με βάση τη διαλυτότητά τους - Ανάλογα με τη διαλυτότητα των συστατικών του, το μοριακό βάρος του, καθώς και το χρώμα, ο χούμος διακρίνεται σε φουλβικά και χουμικά οξέα και χουμίνες. Τα φουλβικά οξέα, που φθάνουν μερικές φορές το 20% του ολικού χούμου, έχουν ανοικτό χρώμα, μικρό μοριακό βάρος, ίσες ποσότητες υδατανθράκων και αζωτούχων ενώσεων και είναι διαλυτά σε οξέα και βάσεις. Τα χουμικά οξέα αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό του χούμου, έχουν ενδιάμεσο χρώμα και μέσο μοριακό βάρος. Είναι διαλυτά σε βάσεις και αδιάλυτα σε οξέα. Παρουσία ιόντων σχηματίζουν πήγματα (θρόμβωση), διευκολύνοντας το σχηματισμό ιστού του εδάφους. Οι χουμίνες, μπορεί να αποτελούν το 20% του ολικού χούμου, είναι ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους, σκοτεινού χρώματος και αδιάλυτες σε οξέα και βάσεις.

Επιδράσεις των χουμικών ουσιών στα φυτά

Άμεσες επιδράσεις – Αρχικά μελετήθηκαν οι χουμικές ουσίες ως παροχείς θρεπτικών ουσιών στα φυτά, όμως αυτό τείνει να εγκαταλειφθεί και να χρησιμοποιούνται ως συνεργητικές ουσίες. Αυτό γίνεται επειδή δεν θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν τα τυπικά λιπάσματα από άποψη αποτελεσμάτων στην παροχή θρεπτικών ουσιών. Αντίθετα,

δείχνουν να έχουν πολύ καλά αποτελέσματα στο ριζικό σύστημα σε διάφορους τομείς. (α) Στη μεταβολή του μεμβρανικού δυναμικού λόγω επαγωγής της ATPάσης πρωτονίων (Nardi et al. 2002). (β) Στην αύξηση του μεγέθους των ριζών που βασίζεται στην θεωρία της αύξησης λόγω οξύνισης του αποπλασμικού χώρου (Hager 2003). (γ) Στην αύξηση των ριζικών τριχιδίων (Zandonadi et al. 2007), και (δ) στην έκκριση οργανικών οξέων (Canellas et al. 2014).

Η ATPάση πρωτονίων είναι υπεύθυνη για την υδρόλυση της ATP στο κυτταρόπλασμα που οδηγεί στην παραγωγή H^+ που εκκρίνεται στον αποπλάστη. Έτσι δημιουργείται χαμηλό pH εκτός κυττάρου και δημιουργείται η διαφορά δυναμικού κατά μήκος της κυτταρικής μεμβράνης που χρειάζεται για να μεταφερθούν ιόντα κατά μήκος της κυτταρικής μεμβράνης μέσα στο κύτταρο. Αυτή η αντλία H^+ χαμηλώνει το pH του κυτταρικού τοιχώματος με αποτέλεσμα να ενεργοποιούνται ένζυμα και πρωτεΐνες που σχετίζονται με το κυτταρικό τοίχωμα και να έχουμε χαλάρωση του κυτταρικού τοιχώματος. Αυτό αποτελεί και τη βάση της θεωρίας της αύξησης λόγω οξύνισης.

Αυτή η θεωρία αναφέρεται στην ικανότητα των φυτικών κυττάρων και των κυτταρικών τοιχωμάτων να επιμηκύνονται ή να επεκτείνονται γρήγορα σε χαμηλό (όξινο) pH. Αυτή η μορφή ανάπτυξης δεν συνεπάγεται αύξηση του αριθμού των κυττάρων. Κατά τη διάρκεια της όξινης αύξησης, τα φυτικά κύτταρα μεγεθύνονται γρήγορα επειδή τα κυτταρικά τοιχώματα επεκτείνονται από την εξπανσίνη, μία πρωτεΐνη εξαρτώμενη από το pH. Η εξπανσίνη χαλαρώνει τις ενώσεις μεταξύ των μικροϊνιδίων της κυτταρίνης μέσα στο κυτταρικό τοίχωμα, η οποία επιτρέπει να αυξηθεί ο όγκος των κυττάρων με τη συμμετοχή της σπαργής και της ώσμωσης. Μία τυπική αλληλουχία που οδηγεί σε αυτό θα περιλάμβανε την συμβολή μιας ορμόνης των φυτών (αυξίνη, για παράδειγμα) που συμβάλλει να αντληθούν πρωτόνια (H^+) έξω από το κύτταρο, δηλαδή μέσα στο κυτταρικό τοίχωμα με αποτέλεσμα, το διάλυμα του κυτταρικού τοιχώματος να γίνεται πιο όξινο. Αυτό ενεργοποιεί τη δραστηριότητα των εξπανσίνων, οι οποίες με τη σειρά τους ενεργούν στο κυτταρικό τοίχωμα για να γίνει πιο 'χαλαρό', γεγονός που επιτρέπει στο κύτταρο να επεκταθεί εφόσον βρίσκεται σε σπαργή.

Ενίσχυση της πρόσληψης θρεπτικών – Αυτό επιτυγχάνεται: (α) με μεταφορά νιτρικών στην πλασματική μεμβράνη που γίνεται με διαμεμβρανικές πρωτεΐνες, (β) με την ενεργοποίηση της δραστηριότητας της ATPάσης πρωτονίων από τις χουμικές ενώσεις, η οποία με τη σειρά της ενεργοποιεί δευτερογενείς μεταφορείς ιόντων για να προάγει την πρόσληψη θρεπτικών (Nardi et al. 2000) και γ) με σχηματισμό χουμικο-μεταλλικών συμπλόκων που βοηθούν στην αποφυγή έκπλυσης των μετάλλων και γίνονται διαθέσιμα για τα φυτά (Chen et al. 2004).

Επιδράσεις των χουμικών ουσιών στον πρωτογενή μεταβολισμό - Αυτό επιτυγχάνεται με τις χουμικές ουσίες που μπορούν να προάγουν την ανάπτυξη του φυτού, μέσω του μεταβολισμού του αζώτου και του άνθρακα. Η αναγωγή του νιτρικού, η αφυδρογονόση του γλουταμινικού και η συνθετάση του γλουταμινικού είναι ένζυμα που συνδέονται με την αφομοίωση του αζώτου και τα οποία διεγείρονται από χουμικές ουσίες σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών (Canellas et al. 2013)

Επίδραση των χουμικών ουσιών στην αντιμετώπιση καταπονήσεων – Φυτά υπό συνθήκες ξηρασίας έδειξαν ότι έχουν τη δυνατότητα οσμωρύθμισης με το να διατηρούν την

απορρόφηση του νερού και την σπαργή των κυττάρων με τη συνδρομή χουμικών ουσιών (Azevedo and Lea 2011).

5. Πετρώματα πλούσια σε σίδηρο

Τα πλούσια σε σίδηρο ιζηματογενή πετρώματα είναι πετρώματα τα οποία αποτελούνται από 15% ή περισσότερο σίδηρο, διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την περιεκτικότητα σε σίδηρο και κατηγοριοποιούνται σε 2 ομάδες: (α) τα πετρώματα σιδήρου και (β) τους σχηματισμούς σιδήρου (Boggs 2006).

Τα πετρώματα σιδήρου – Τα πετρώματα σιδήρου αποτελούνται από 15% σίδηρο ή περισσότερο. Μπορεί να περιέχουν σίδηρο ως οξειδία, ανθρακικά ή πυριτικά. Στην ομάδα των οξειδίων ανήκουν τα εξής πετρώματα: λειμονίτης, αιματίτης και μαγνητίτης. Στην ομάδα των ανθρακικών ανήκει ο σιδερίτης και στην ομάδα των πυριτικών ανήκει ο χαμοσίτης (Jackson 1997). Συνήθως έχουν διάσπρωση μαζί με ασβεστόλιθους, σχιστόλιθους και αμμόλιθους. Δεν διασυνδέονται μεταξύ τους αν και σε συγκεκριμένες περιπτώσεις μπορεί να συνδεθούν χαλαρά (Boggs 2006). Είναι σκληρά και μη πυριτολιθικά (Jackson 1997). Τα μεγέθη των συστατικών του πετρώματος ποικίλουν και είναι από άμμος μέχρι πηλός αν και δεν περιέχουν αρκετά πυρίτια. Είναι επίσης αργιλικά. Δεν διαθέτουν επάλληλες στρώσεις και μερικές φορές περιέχουν ωσειδή (μικροί σφαιροειδής σχηματισμοί αποτελούμενοι από σίδηρο). Στα πετρώματα σιδήρου οι ωσειδείς αποτελούνται από πυριτικό σίδηρο ή οξειδία του σιδήρου και μερικές φορές μπορεί να εμφανιστούν σε διαφορετικές στοιβάδες. Συνήθως περιέχουν υπολείμματα απολιθωμάτων αν και μερικές φορές στη θέση των απολιθωμάτων υπάρχει ανοργανοποιημένος σίδηρος με χαρακτηριστικό παράδειγμα την πυριτοποίηση (δημιουργία πυρίτη σε ένα πέτρωμα). Είναι μικρότερα σε μέγεθος και έχουν μικρότερες πιθανότητες μεταμόρφωσης από τους σχηματισμούς σιδήρου (Middleton 2003). Ο όρος «μπάλα σιδήρου» περιστασιακά χρησιμοποιείται για να περιγράψει το σωρό του πετρώματος σιδήρου (Jackson 1997).

Σχηματισμοί σιδήρου – Οι σχηματισμοί σιδήρου διαθέτουν την ίδια περιεκτικότητα σιδήρου αλλά διαφέρουν ως προς την ηλικία με τα πετρώματα σιδήρου καθώς είναι πολύ παλαιότεροι. Συνήθως είναι πυριτικοί. Είναι καλά συνδεδεμένοι και το πάχος τους μπορεί να είναι από μερικά χιλιοστά μέχρι αρκετές δεκάδες μέτρα. Οι διαδοχικές στρώσεις τους διακρίνονται πολύ εύκολα καθώς αποτελούνται από στρώσεις πλούσιες σε σίδηρο που διαφοροποιούν τις πυριτικές στρώσεις. Οι σχηματισμοί σιδήρου είναι συνήθως συνδεδεμένοι με δολομίτη, αμμόλιθους πλούσιους σε χαλαζία και μαύρους σχιστόλιθους. Μερικές φορές διαβαθμίζονται τοπικώς σε πυριτικά ή δολομίτη. Έχουν πολλές διαφορετικές υφές που μοιάζουν με ασβεστόλιθο. Κάποιες από αυτές τις υφές είναι μικριτικές (ασβεστολιθικά σωματίδια), κοκκώδεις, ιντρακλαστικές (μη καθορισμένου σχήματος κόκκοι που προήλθαν από αποσάθρωση μερικώς ορυκτοποιημένων ιζημάτων), πελοειδείς (ασβεστολιθικής μορφής), ωλιτικές, πισωλυτικές (ιζηματογενούς πετρώματος) και στρωματολυτικές (δομές ιζημάτων που σχηματίζονται σε ρηγά νερά) (Boggs 2006). Σε σχηματισμούς σιδήρου μικρού βαθμού υπάρχουν διαφορετικά κυρίαρχα ορυκτά που εξαρτώνται από τα διαφορετικά είδη των μορφών. Τα κυρίαρχα ορυκτά στην ομάδα των

οξειδίων είναι ο μαγνητίτης και ο αιματίτης. Στην ομάδα των ανθρακικών είναι ο σιδηρίτης, στην ομάδα των πυριτικών είναι ο πρασινίτης, ο μιννεσοταΐτης και ο γλαυκονίτης και στην ομάδα των σουλφιδίων ο πυρίτης. Οι περισσότεροι σχηματισμοί σιδήρου έχουν αλλοιωθεί ή μεταμορφωθεί εξαιτίας της μεγάλης ηλικίας τους, αλλά εξακολουθούν να διατηρούν τη χημική τους σύσταση ακόμα και σε υψηλές βαθμίδες μεταμόρφωσης. Όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός τόσο πιο πολύ έχει μεταμορφωθεί ένα πέτρωμα. Χαμηλού βαθμού πετρώματα μπορούν να συμπαγοποιηθούν όταν δεν είναι παρόντα υψηλού βαθμού πετρώματα. Συνήθως περιέχουν ένα μείγμα συνδεδεμένων σχηματισμών σιδήρου και κοκκώδων σχηματισμών σιδήρου (Middleton 2003).

Η παραπάνω κατηγοριοποίηση είναι αυτή που συνήθως χρησιμοποιείται και είναι ευρέως αποδεκτή αν και υπάρχει ένα παλαιότερο σύστημα που τα κατηγοριοποιεί σε 3 ομάδες: (α) βαλτώδη αποθέματα σιδήρου, (β) πετρώματα σιδήρου και (γ) σχηματισμούς σιδήρου. Τα βαλτώδη αποθέματα σιδήρου είναι σίδηρος που διαμορφώθηκε σε βάλτο ή σε έλος μέσω οξείδωσης.

Συνδεδεμένοι σχηματισμοί σιδήρου – Οι συνδεδεμένοι σχηματισμοί σιδήρου ήταν αρχικώς χημική ιλύς που περιείχε καλά ανεπτυγμένη λεπτή στρωμάτωση. Διαθέτουν εναλλασσόμενες στρώσεις που είναι πλούσιες σε σίδηρο και πυριτόλιθο και το μέγεθος τους είναι από μερικά χιλιοστά έως μερικά εκατοστά. Ο σχηματισμός τους μπορεί να αναπτυχθεί ανεμπόδιστα στρωματογραφικώς από μερικές δεκάδες έως εκατοντάδες μέτρα. Αυτοί οι σχηματισμοί μπορεί να περιέχουν ιζηματογενείς δομές όπως cross-bedding (ιζηματογενείς δομές που αποτελούνται από σχεδόν οριζόντιες στρώσεις), graded bedding (αύξηση μεγέθους των κόκκων από τη βάση ενός εδάφους προς την κορυφή), load casts (εξογκώματα που σχηματίζονται και διαχωρίζουν τις στρώσεις των ιζηματογενών πετρωμάτων), ripple marks (ιζηματογενής δομές από ανάμιξη με νερό), παράλληλη εμφάνιση των δομικών στοιχείων του πετρώματος σε εφαπτομενικές τομές, ρωγμές ίλιους και κανάλια αποσάθρωσης. Σε σχέση με τους κοκκώδεις σχηματισμούς σιδήρου περιέχουν ένα μεγαλύτερο φάσμα μεταλλευμάτων σιδήρου, έχουν ανηγμένες μορφές και είναι πολυπληθέστεροι (Boggs 2006).

Κοκκώδεις σχηματισμοί σιδήρου – Οι κοκκώδεις σχηματισμοί σιδήρου ήταν αρχικώς άμμοι. Υπολείπονται συνεχούς βάσης γεγονός το οποίο εμφανίζεται με ασυνεχείς στρώσεις. Οι ασυνεχείς στρώσεις είναι βάσεις που δημιουργήθηκαν από καταιγίδες και ρεύματα. Είναι σπάνιο το φαινόμενο να υπάρχουν ανεμπόδιστες στρώσεις για τους κοκκώδεις σχηματισμούς σιδήρου. Περιέχουν αμμώδη ιζήματα και ένα κοκκώδες λεπτότερο υπόστρωμα (matrix), και γενικώς ανήκουν στις μορφές των οξειδίων ή των πυριτικών πολυπληθέστεροι (Boggs 2006). Οι μορφές του σιδήρου μερικές φορές διαχωρίζονται σε Raptian-type, Algoma-type και Superior-type.

Algoma-type - Algoma-type είναι μικρά κρυσταλλοειδή αποθέματα σιδήρου και σχετίζονται με ηφαιστιογενή πετρώματα και υποθαλάσσια πετρώματα (Stow 2006). Το περιεχόμενο τους σε σίδηρο σε αυτό τον τύπο σπάνια ξεπερνάει τους 10^{10} τόνους. Το πλάτος τους φτάνει 10-100 μέτρα. Η εναπόθεσή τους παρατηρείται στους κόλπους των νησιών και σε ζώνες ρηγμάτων (Harnmeijer 2003).

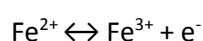
Superior-type - Superior-type είναι μεγάλα, πλατιά, εκτενή αποθέματα σιδήρου που παρατηρούνται σε μεγάλες θαλάσσιες λεκάνες (Stow 2006). Το συνολικό περιεχόμενο αυτού του τύπου σε σίδηρο ξεπερνάει τους 10^{13} τόνους. Εκτείνονται για παραπάνω από 10^5 χιλιόμετρα². Η εναπόθεσή τους παρατηρείται σε ρηχές θαλάσσιες συνθήκες (Harnmeijer 2003).

Περιβάλλον εναπόθεσης

Υπάρχουν τεσσάρων ειδών μορφές με πλούσια σε σίδηρο ιζηματογενή πετρώματα. Αυτά είναι: οξειδία, πυριτικά, ανθρακικά και σουλφίδια. Αυτές οι μορφές ανταποκρίνονται στο βάθος του νερού σε ένα υδάτινο περιβάλλον. Οι μορφές των οξειδίων ιζηματοποιούνται στις πιο έντονες οξειδωτικές συνθήκες. Οι μορφές των πυριτικών και του άνθρακα ιζηματοποιούνται σε ενδιάμεσες οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Οι μορφές των σουλφιδίων ιζηματοποιούνται στις πιο αναγωγικές συνθήκες. Υπάρχει μια έλλειψη από πλούσια σε σίδηρο ιζηματογενή πετρώματα στα ρηχά νερά γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η εναπόθεση γίνεται στις άκρες των ηπείρων (Harnmeijer 2003).

Χημικές αντιδράσεις

Ο ανηγμένος και ο οξειδωμένος σίδηρος είναι συστατικά πολλών ορυκτών κυρίως των αμμόλιθων. Fe^{2+} είναι σε πηλό, άνθρακες, σουλφίδια και υπάρχει ακόμα και σε άστριο σε μικρές ποσότητες. Fe^{3+} είναι σε οξειδία, ένυδρα, άνυδρα και σε γλαυκονίτες (Pettijohn et al. 1987). Συνήθως η παρουσία σιδήρου σε ένα πέτρωμα καθορίζεται από συγκεκριμένους χρωματισμούς από οξείδωση. Οξείδωση είναι η απώλεια ηλεκτρονίων από ένα στοιχείο. Η οξείδωση μπορεί να γίνει από βακτήρια ή από χημική οξείδωση. Αυτό συνήθως συμβαίνει όταν ανηγμένα ιόντα έρχονται σε επαφή με νερό (λόγω διαλυμένου οξυγόνου σε επιφανειακά νερά) και έτσι συμβαίνει η αντίδραση μεταξύ ορυκτού και νερού. Ο τύπος της οξείδωσης/αναγωγής του σιδήρου είναι ο εξής:



Ο τύπος λειτουργεί για την οξείδωση δεξιά ή για την αναγωγή αριστερά.

Fe^{2+} είναι η ανηγμένη μορφή του ιόντος. Αυτή η μορφή του σιδήρου αφήνει εύκολα ηλεκτρόνια και είναι ένα ήπιο αναγωγικό μέσο. Αυτά τα σύμπλοκα είναι πιο διαλυτά γιατί είναι πιο κινητικά. Fe^{3+} είναι η οξειδωμένη μορφή του σιδήρου. Αυτή η μορφή του σιδήρου είναι πολύ σταθερή δομικά γιατί η ηλεκτρονική στοιβάδα σθένους είναι κατά το ήμισυ συμπληρωμένη (Leeder 2006).

Δημιουργία φλοιού – Η δημιουργία φλοιού σε ένα έδαφος γίνεται σε ζεστά και υγρά κλίματα σε πλατύφυλλα αειθαλή δάση. Τα εδάφη δημιουργίας φλοιού τείνουν να είναι αποσαθρωμένα με περιεχόμενα σε πολύ σίδηρο και οξειδία του αργιλίου. Ο γκαϊτίτης συνήθως δημιουργείται από αυτή τη διαδικασία και είναι η κύρια πηγή σιδήρου στα ιζήματα. Παρόλα αυτά μόλις εναποτεθεί πρέπει να αφυδατωθεί για να γίνει ισοσκελίση με τον αιματίτη. Η αντίδραση της αφυδάτωσης είναι η εξής (Leeder 2006):



Πυριτοποίηση – Η πυριτοποίηση είναι διακριτική. Σπάνια συμβαίνει σε λεπτού ιστού οργανισμούς και αραγονιτικά ορυκτά και είναι πιο ευαίσθητη σε αυτά από τα ορυκτά ασβεστίτη. Λαμβάνει μέρος σε υδάτινα περιβάλλοντα εναπόθεσης όπου υπάρχει οργανική ύλη. Η αντίδραση συμβαίνει από αναγωγήθειικών που αντικαθιστά το σκελετό του άνθρακα με πυρίτη (FeS_2). Συνήθως δεν διατηρεί τις λεπτομέρειες και τις πυριτικές μορφές όσο τους μικροκρυστάλλους. Σε περιβάλλοντα φρέσκου νερού, ο σιδηρίτης θα αντικαταστήσει στοιβάδες άνθρακα αντί πυρίτη λόγω των μικρών ποσώνθειικών (Parrish 1991). Το μέγεθος της πυριτοποίησης που έλαβε μέρος σε ένα ορυκτό αναφέρεται ως βαθμός πυριτοποίησης.

Ορυκτά σιδήρου

Ανκερίτης ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$) και σιδερίτης (FeCO_3) είναι άνθρακες και ευνοούν αλκαλικές, αναγωγικές συνθήκες. Συνήθως εμφανίζονται ως συγκρίματα ιλυόλιθους.

Πυρίτης και μαρκασίτης (FeS_2) είναιθειικά ορυκτά και ευνοούν αναγωγικές συνθήκες. Συνήθως συμβαίνουν κοκκώδη, με σκούρες αποχρώσεις ιλυόλιθους.

Αιματίτης (Fe_2O_3) είναι ο φλοιός κόκκινων βράχων και χρειάζεται οξειδωτικές συνθήκες.

Λειμονίτης ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) χρησιμοποιείται σε μη αναγνωρισμένα ευμεγεθή υδροξείδια και σε οξείδια σιδήρου (Collison 1989).

Πλούσια σε σίδηρο πετρώματα σε λεπτή τομή – Ο μαγνητίτης και ο αιματίτης είναι αδιαφανής σε μικροσκόπιο κάτω από το μεταδιδόμενο φως. Κάτω από αντανακλόμενο φως ο μαγνητίτης εμφανίζεται ως μεταλλικό και ασημένιος ή με μαύρο χρωματισμό. Ο αιματίτης εμφανίζει ένα πιο κόκκινο-κίτρινο χρωματισμό. Ο πυρίτης εμφανίζεται ως αδιαφανής, με κίτρινο-χρυσό και μεταλλικό χρωματισμό (Scholle 1979). Ο χαμοσίτης εμφανίζει ένα λαδί-πράσινο χρώμα σε λεπτή τομή που γρήγορα οξειδώνεται σε λειμονίτη. Όταν οξειδωθεί μερικώς ή πλήρως σε λειμωνίτη το πράσινο χρώμα γίνεται κιτρινωπό καφέ. Ο λειμονίτης είναι επίσης αδιαφανής στο μικροσκόπιο. Ο χαμοσίτης είναι ένα πυριτικό σιδήρου και έχει διπλή διάθλαση σχεδόν μηδέν. Ο σιδερίτης είναι ένας άνθρακας σιδήρου και έχει πολύ υψηλή διπλή διάθλαση. Οι λεπτές τομές συνήθως αποκαλύπτουν υδάτινη πανίδα και ωολιτικούς σιδηρόλιθους. Σε παλιότερα δείγματα, τα ωοειδή μπορεί να έχουν στραγγίσει και να έχουν γαντζωτά πίσω σημεία εκατέρωθεν εξαιτίας της συμπίεσης (Adams 1984).

6 . Η διάκριση του εδαφικού σιδήρου σε κλάσματα

Οι σειριακές εκχυλίσεις που χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστούν τα διαθέσιμα μέταλλα σε ένα έδαφος βασίζονται στη έννοια ότι ένα στερεό υλικό μπορεί να διαχωριστεί σε συγκεκριμένα κλάσματα όταν σε αυτό εφαρμοστούν τα κατάλληλα αντιδραστήρια. Οι τεχνικές προκειμένου να προσδιοριστούν τα μέταλλα είναι δύο κατηγοριών: α) Με μεθόδους που διαχωρίζουν τα μέταλλα σε υπολειμματικά και μη υπολειμματικά (Agemian et al. 1976, Loring 1976, Malo 1977) και β) σε πιο αναλυτικές μεθόδους όπως είναι οι σειριακές εκχυλίσεις και η BCR (Nissenbaum 1972, Presley et al. 1972, Gibbs et al. 1973). Οι

μέθοδοι της πρώτης κατηγορίας περιλαμβάνουν μια εκχύλιση και αντιμετωπίζουν τη δυσκολία εύρεσης του σωστού αντιδραστηρίου προκειμένου η εκχύλιση να γίνει χωρίς να επηρεάζονται να υπολείμματα. Αντίθετα, οι σειριακές εκχυλίσεις της δεύτερης κατηγορίας, αν και χρειάζονται μεγαλύτερη χρονική διάρκεια δίνουν λεπτομερή πληροφόρηση σχετικά με την προέλευση, την κινητικότητα και τη βιολογική διαθεσιμότητα των μετάλλων.

Η μέθοδος των σειριακών εκχυλίσεων εφαρμόζεται σε εδάφη με στόχο τον διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, στοχεύει επιλεκτικά και αποδεσμεύει τα μέταλλα που είναι συνδεδεμένα σε συγκεκριμένες γεωχημικές φάσεις. Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος BCR. Αυτή η τροποποιημένη μέθοδος των σειριακών εκχυλίσεων περιλαμβάνει τέσσερα στάδια. Το πρώτο στάδιο αφορά τις υδατοδιαλυτές μορφές και αυτές που είναι συνδεδεμένες με ανθρακικά άλατα. Το δεύτερο στάδιο αφορά το κλάσμα που είναι προσροφημένο στα οξείδια Fe-Mn. Οι μορφές των μετάλλων που απαντώνται στα δύο πρώτα στάδια θεωρούνται βιοδιαθέσιμες. Το τρίτο στάδιο αφορά το κλάσμα που είναι συνδεδεμένο στην οργανική ύλη και το τέταρτο είναι το κλάσμα που είναι δεσμευμένο στην δομή των ορυκτών.

Ανταλλάξιμο κλάσμα – Υδατοδιαλυτές μορφές & συνδεδεμένες με ανθρακικά άλατα. Διάφορες μελέτες (Posselt et al. 1968, Loganathan et al. 1973, Gardiner et al. 1974) που έγιναν σε ιζήματα έδειξαν ότι οι διαδικασίες ρόφησης - εκρόφησης επηρεάζονται από τις αλλαγές στην ιοντική σύνθεση του νερού. Η χρήση του οξικού οξέος γίνεται για να μην επηρεάζεται η εκχύλιση στα υπόλοιπα 3 κλάσματα.

Αναγώγιμο κλάσμα – μορφές προσροφημένες στα οξείδια Fe-Mn. Έχει τεκμηριωθεί ότι (Jenne 1968) τα οξείδια Fe-Mn υπάρχουν ως θρόμβοι ή ως επικαλύψεις σωματιδίων και αποτελούν άριστους “κυνηγούς” μετάλλων και είναι θερμοδυναμικά ασταθή υπό ανοξικές συνθήκες. Οι πιο επιτυχημένες μέθοδοι εκχύλισης περιλαμβάνουν χρήση αντιδραστηρίων που μετατρέπουν τα μέταλλα αυτά στις ανηγμένες μορφές τους, ενώ παράλληλα τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται μπορούν να διατηρήσουν τα μέταλλα αυτά στη σύνθεσή τους. Για αυτό το λόγο γίνεται χρήση της υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης.

Οξειδωσιμο κλάσμα – μορφές προσροφημένες στην οργανική ύλη. Τα μέταλλα μπορούν να συνδεθούν στην οργανική ύλη με διάφορες μορφές. Η πολυπλοκότητα της φυσικής οργανικής ύλης (κυρίως για τα χουμικά και φουλβικά οξέα) είναι αναγνωρισμένη, όπως και το φαινόμενο της βιοαφομοίωσης από συγκεκριμένους ζωντανούς οργανισμούς. Σε οξειδωτικές συνθήκες η οργανική ύλη μπορεί να διασπαστεί αποδεσμεύοντας μέταλλα. Υπάρχουν αρκετοί τρόποι για να οξειδωθεί η οργανική ύλη, αλλά προτιμάται η χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου καθώς δείχνει να μην επηρεάζει τα πυριτικά πλέγματα όπως οι άλλες μέθοδοι.

Υπολειμματικό κλάσμα – μορφές προσροφημένες στο πλέγμα των ορυκτών. Όταν έχουν απομακρυνθεί τα πρώτα τρία κλάσματα, το υπολειμματικό περιλαμβάνει κύρια και δευτερεύοντα ορυκτά που μπορεί να περιέχουν μέταλλα στην κρυσταλλική δομή τους. Τα μέταλλα που βρίσκονται στο υπολειμματικό κλάσμα γίνονται διαθέσιμα μόνο μετά από ένα εύλογο χρονικό διάστημα και σε συνθήκες που επικρατούν στη φύση. Συνήθως για την πλήρη διαλυτοποίηση των υπολειμμάτων γίνεται χρήση υδροχλωρικού οξέος μαζί με ένα ακόμα ισχυρό οξύ που είναι συνήθως το νιτρικό οξύ.

7. Η μεθοδολογική προσέγγιση της εργασίας

Προσδιορίζοντας τη συγκέντρωση του σιδήρου στο υπέργειο μέρος της φυτείας κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας, αυτή βρέθηκε να είναι υψηλότερη στην καλλιέργεια που εφαρμόστηκε Sulfogrow σε ορισμένα χρονικά αναπτυξιακά σημεία (Chorianopoulou et al. *in press*).

Για να ερμηνεύσουμε το εύρημα και να κατανοήσουμε αν το στοιχειακό θείο του Sulfogrow λειτουργεί ως εδαφοβελτιωτικό, ως λίπασμα ή αλλιώς επικεντρωθήκαμε στο ριζόχωμα και προσδιορίσαμε τις χρονικές διακυμάνσεις του pH, της οργανικής ύλης, των χουμικών και του σιδήρου σε αυτό. Στη συνέχεια διακρίναμε την ποσότητα του σιδήρου σε κλάσματα ανάλογα με τα εδαφικά συστατικά στα οποία βρίσκεται. Για το σκοπό αυτό εφαρμόσαμε διαδικασία σειριακής εκχύλισης του σιδήρου, και μελετήσαμε τις χρονικές διακυμάνσεις αυτών των κλασμάτων.

Πειραματικό μέρος

1. Η εγκατάσταση των πειραματικών αγρών

Για την μελέτη της επίδρασης του στοιχειακού θείου στην αποδοτικότητα της χρήσης των θειικών από καλλιέργεια σιταριού, χρησιμοποιήθηκε εμπορική καλλιέργεια 22 στρεμμάτων στα Λεύκτρα Βοιωτίας. Η σορά με σκληρό σιτάρι, *Triticum turgidum* subsp. *durum* cv SIMETO, πραγματοποιήθηκε στις 13/11/2014. Ο αγρός χωρίστηκε στη μέση κατά την έννοια του μεγάλου άξονα και στη μία του πλευρά εφαρμόστηκε βασική λίπανση με λίπασμα Sulfogrow 20-10-10 (μεταχείριση SG), ενώ στην άλλη πλευρά εφαρμόστηκε συμβατικό λίπασμα 20-10-10 (μεταχείριση control, μάρτυρας). Η ποσότητα του συμβατικού λιπάσματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 30 kg/στρέμμα. Οι άλλες καλλιεργητικές πρακτικές που πραγματοποιήθηκαν ήταν κοινές και για τις δύο μεταχειρίσεις: μια επιφανειακή λίπανση στις 8/4/2015 με 27 kg/στρ νιτρικής αμμωνίας, δύο ζιζανιοκτονίες (στις 23/4/2015 με σκεύασμα Best 7 g/στρ, στις 28/4/2015 με σκεύασμα Foxtrot 6.9W 2.5 lt σε όλη την καλλιέργεια) και μια δεύτερη επιφανειακή λίπανση στις 29/4/2015 με 15kg/στρ νιτρικής αμμωνίας. Δεν πραγματοποιήθηκαν πρόσθετες αρδεύσεις πέρα από τις βροχοπτώσεις. Την περίοδο Φεβρουαρίου-Μαρτίου σημειώθηκαν έντονες βροχοπτώσεις στην περιοχή με αποτέλεσμα σε κάποια σημεία της καλλιέργειας να λιμνάζει νερό. Όλες οι αγρονομικές επεμβάσεις πραγματοποιήθηκαν από τον παραγωγό με βάση της πρακτικές της περιοχής, ενώ τα λιπάσματα που χρησιμοποιήθηκαν διατέθηκαν από την εταιρία Sulphur Ελλάς.

2. Δειγματοληψίες

Δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν καθ' όλη την διάρκεια της καλλιέργειας περίπου ανά ένα μήνα και φαίνονται στον Πίνακα 2.1. Στην 1^η δειγματοληψία συλλέχθηκαν φυτά από δύο διαφορετικές θέσεις (plots) ανά μεταχείριση (συνολικά 4 σύνθετα δείγματα), ενώ στις επόμενες από 3 διαφορετικές θέσεις ανά μεταχείριση (συνολικά 6 σύνθετα δείγματα). Η συλλογή των φυτών έγινε μαζί με μέρος του ριζικού συστήματος με μπάλα χώματος, έτσι ώστε να μεταφέρονται στο χώρο του εργαστηρίου σε όσο το δυνατόν καλύτερη κατάσταση και τις ελάχιστες απώλειες νερού. Τα φυτά κάθε δείγματος τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες και σημειώθηκε ο αντίστοιχος αριθμός του δείγματος. Μετά την ολοκλήρωση κάθε δειγματοληψίας τα φυτά μεταφέρθηκαν στο χώρο του εργαστηρίου μέσα σε διάστημα 2-3 ωρών.

Στο εργαστήριο τα φυτά τοποθετήθηκαν σε λεκάνες όπου αρχικά απομακρύνθηκε η περισσότερη ποσότητα χώματος και διαχωρίστηκαν τα φυτά μεταξύ τους. Στη συνέχεια χωρίστηκαν σε κατηγορίες ανάλογα με τον αριθμό των "ζωντανών" αδελφιών που είχαν. Ζωντανά αδέρφια θεωρήθηκαν εκείνα τα οποία δεν ήταν ξερά καθώς ένα σημαντικό ποσοστό των αδελφιών ήταν ξερά. Έτσι πραγματοποιήθηκε καταμέτρηση του αριθμού των φυτών συνολικά ανά δείγμα καθώς επίσης και του αριθμού των φυτών με 0, 1, 2 κ.ο.κ αδέρφια.

Πίνακας 2.1			
Ημερομηνία	Ημέρες απο τη σπορά	Μεταχείριση	Στάδιο Ανάπτυξης
13/11/2014	0	Σπορά	
13/1/2015	61	1 ^η δειγματοληψία	Έναρξη αδελφώματος
26/2/2015	105	2 ^η δειγματοληψία	Επιμήκυνση στελέχους
18/3/2015	125	3 ^η δειγματοληψία	Επιμήκυνση στελέχους
8/4/2015	146	1 ^η επιφανειακή λίπανση	Επιμήκυνση στελέχους
23/4/2015	161	Ζιζανιοκτονία	
28/4/2015	166	Ζιζανιοκτονία	
29/4/2015	167	4 ^η δειγματοληψία 2 ^η επιφανειακή λίπανση	Ξεστάχιασμα-άνθηση
28/5/2015	197	5 ^η δειγματοληψία	Γέμισμα κόκκου
*****	230	6 ^η δειγματοληψία	

3. Προεργασία των δειγμάτων φυτών για προσδιορισμούς

Τα φυτά συλλέχθηκαν με το ριζικό σύστημα και το ριζόστρωμα τους. Διαχωρίστηκαν το ριζικό σύστημα / ριζόστρωμα από το υπέργειο και αυτό σε κύριο στέλεχος και αδέρφια. Τα τμήματα του υπέργειου πλύθηκαν με απιονισμένο νερό, στεγνώθηκαν με απορροφητικό χαρτί, τοποθετήθηκαν σε αλουμινοχαρτο και στη συνέχεια στο φούρνο ξήρανσης, όπου παρέμειναν στους 80 °C για 3 ημέρες.

Μετά την διαδικασία της ξήρανσης ακολούθησε ζύγιση της ξηρής μάζας των δειγμάτων και λειοτριβισή της ξηρής σε αναλυτικό μύλο. Το ριζόστρωμα διαχωρίστηκε από το ριζικό σύστημα, πέρασε από κόσκινο, ξηράνθηκε στο φούρνο ξήρανσης και λειοτριβήθηκε.

4 Προσδιορισμοί

Προσδιορισμός της περιεκτικότητας του υπέργειου μέρους της καλλιέργειας σε σίδηρο

Ορισμένη ποσότητα ξηρής ουσίας υπέργειου μέρους (από το κεντρικό στέλεχος ή από τα αδέρφια) περίπου 500 mg ανά δείγμα υπέστη υγρή καύση με θειικό οξύ και υπεροξειδίο του υδρογόνου στους 370 °C. Το διαυγές προϊόν της καύσης αραιώθηκε σε κατάλληλο όγκο και η περιεκτικότητά του σε σίδηρο προσδιορίστηκε με ατομική απορρόφηση.

Προσδιορισμός του pH του ριζοστρώματος

Σε ποτήρι βρασμού τοποθετούνται 20 g εδάφους που έχει αποξηραθεί στους 80 °C για μία ημέρα και 40 mL CaCl_2 10 mM. Ανακινείται το σύνολο για να δημιουργηθεί αιώρημα, παραμένει σε ηρεμία για 30 min και ακολουθεί μέτρηση με pH-μετρο.

Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας του ριζοστρώματος

Σε κωνική φιάλη προστέθηκε 1 g εδαφικού δείγματος που έχει αποξηραθεί στους 80 °C για μία ημέρα, 10 mL M/6 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και 20 mL H_2SO_4 . Το σύστημα ανακινήθηκε ελαφρά, παρέμεινε σε ηρεμία για 30 min, ακολουθούσε διήθηση και προστίθετο νερό μέχρι τα 150 mL. Ακολουθούσε μέτρηση σε φωτόμετρο στα 660 nm.

Για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν 0,4, 8, 12, 16, 20 mg σακχαρόζης. Προστέθηκαν 10 mL M/6 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 20 mL H_2SO_4 , το σύστημα ανακινήθηκε ελαφρά, έμεινε σε ηρεμία για 30 min, ακολουθούσε διήθηση και προστίθετο νερό μέχρι τα 150 mL. Ακολουθούσε μέτρηση σε φωτόμετρο στα 660 nm.

Προσδιορισμός των χουμικών του ριζοστρώματος

Ο προσδιορισμός των χουμικών στο έδαφος βασίστηκε στην μέθοδο Mehlich (1984).

Εκχυλιστικό χουμικών – 0,2N NaOH, 0,0032 M DTPA, 2% αιθυλική αλκοόλη (διαλύτης: απιονισμένο νερό)

Εκχύλιση ριζοστρώματος – Τοποθετούνται 0,5 g εδάφους σε κωνική φιάλη των 100 mL. Προστίθενται 20 mL εκχυλιστικού και καλύπτεται το στόμιο της φιάλης με parafilm. Γίνεται ανακίνηση της φιάλης, ύγρανση του εδάφους και ανάμιξη εδάφους/εκχυλιστικού. Αναμονή για 1 ώρα. Προστίθενται άλλα 20 mL εκχυλιστικού. Γίνεται ανακίνηση της φιάλης και καλή ανάμιξη. Παραμένει σε ακινησία όλη τη νύχτα, για να πέσει το ίζημα. Φροντίζουμε κάθε φορά να καλύπτουμε την φιάλη με το parafilm.

Προσδιορισμός χουμικών – Παραλαμβάνονται με πιπέτα περίπου 10 mL από το υπερκείμενο της φιάλης και μεταφέρονται σε πλαστικό σωλήνα φάλκον. Καταγράφεται η απορρόφηση του υπερκειμένου σε φωτόμετρο στα 650 nm. Φροντίζουμε κατά την παραλαβή του υπερκειμένου να μην κουνηθεί καθόλου η φιάλη και να μην αναδευτεί καθόλου το περιεχόμενο. Εάν τυχόν απαιτείται αραιώση, αυτή γίνεται με απιονισμένο νερό.

Βαθμονόμηση, καμπύλη αναφοράς – Για την βαθμονόμηση χρησιμοποιείται Humic Acid Extract (HAE) (της Aldrich), για το οποίο πρέπει να βρεθεί το περιεχόμενό του σε χουμικά (Humic Matter, HM). Για τον σκοπό αυτό, κατάλληλη ποσότητα HAE τοποθετείται για ξήρανση για 4 ώρες στους 105 °C, και καταγράφεται το βάρος της πριν και μετά την ξήρανση. Τοποθετείται 0,5 g HM ή ισοδυνάμου HAE σε κωνική φιάλη των 500 mL. Προστίθενται 100 mL εκχυλιστικού και καλύπτεται το στόμιο της φιάλης με parafilm. Γίνεται

ανακίνηση της φιάλης, ύγρανση του χώματος και ανάμιξη ΗΜ/εκχυλιστικού. Αναμονή για 1 ώρα. Προστίθενται άλλα 100 mL εκχυλιστικού. Γίνεται ανακίνηση της φιάλης και καλή ανάμιξη. Παραμένει σε ακινησία όλη τη νύχτα, για να πέσει το ίζημα. Κάθε φορά να καλύπτουμε την φιάλη με parafilm. Παραλαμβάνονται με πιπέτα περίπου 30 mL από υπερκείμενο της φιάλης και μεταφέρονται σε πλαστικούς σωλήνες φάλκον. Καταγράφεται η απορρόφηση του υπερκειμένου σε φωτόμετρο στα 650 nm. Γίνονται διαδοχικές αραιώσεις του υπερκειμένου και καταγράφονται οι τιμές της απορρόφησης στα 650 nm για κάθε μία από αυτές. Κατασκευάζεται το γράφημα και η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς. Κατά την παραλαβή του υπερκειμένου φροντίζουμε να μην κουνηθεί καθόλου η φιάλη και να μην αναδευτεί καθόλου το περιεχόμενο.

Κλασμάτωση του ριζοστρώματος και προσδιορισμός των μορφών του σιδήρου στα κλάσματα

1^ο κλάσμα (ανταλλάξιμο κλάσμα: μορφές σιδήρου υδατοδιαλυτές και συνδεδεμένες με ανθρακικά άλατα)

40 ml CH_3COOH (0,11 M) προστέθηκαν σε 1 g ριζοχώματος σε σωλήνα φυγοκέντρησης και ανακινήθηκε για 16 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το εκχύλισμα διαχωρίστηκε από τη στερεή φάση με φυγοκέντρηση για 20 λεπτά στις 3000 στροφές (rpm). Το υπερκείμενο παραλήφθηκε και συμπληρώθηκε με νερό στα 50 mL.

2^ο κλάσμα (αναγώγιμο κλάσμα: μορφές σιδήρου προσροφημένες στα οξείδια Fe – Mn)

Στο υπόλειμμα του προηγούμενου βήματος προστέθηκαν 40 mL πρόσφατα παρασκευασμένου διαλύματος υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης ($\text{NH}_2\text{OH} - \text{HCl}$ 0,5M pH=1,5) μέσα στο σωλήνα φυγοκέντρησης και ανακινήθηκε για 16 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το εκχύλισμα διαχωρίστηκε από τη στερεή φάση με φυγοκέντρηση για 20 λεπτά, στις 3000 στροφές ανά λεπτό (rpm). Το υπερκείμενο παραλήφθηκε και συμπληρώθηκε με νερό στα 50 mL.

3^ο κλάσμα (οξειδώσιμο κλάσμα: μορφές σιδήρου προσροφημένες στην οργανική ύλη)

Το υπόλειμμα από 2^ο βήμα επεξεργάστηκε δύο φορές με 10 mL υπεροξειδίου του υδρογόνου (8,8 M). Αρχικά προστίθενται 10 mL H_2O_2 στο υπόλειμμα από το βήμα 2 στο σωλήνα φυγοκέντρησης. Η επίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου έγινε σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα, με περιστασιακή χειροκίνητη ανάδευση. Η κατεργασία συνεχίστηκε σε υδατόλουτρο στους 85 °C για 1 ώρα επιπλέον. Κατά τη διάρκεια της κατεργασίας ο σωλήνας της φυγοκέντρησης είναι σκεπασμένος. Έπειτα, ο σωλήνας φυγοκέντρησης ξεσκεπάζεται και συνεχίζει να θερμαίνεται έως ότου ο όγκος να μειωθεί σε περίπου 2-3 mL. Προστίθενται άλλα 10 mL H_2O_2 στο σωλήνα, ο οποίος καλύπτεται κατά τη διάρκεια της κατεργασίας στους 85 °C για άλλη 1 ώρα. Η θέρμανση συνεχίζεται μέχρι να μειωθεί ο όγκος σε 2-3 mL. Προστίθενται 50 ml οξικού αμμωνίου ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1M) στο κρύο μίγμα και το σύνολο ανακινείται για 16 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το εκχύλισμα έπειτα διαχωρίζεται από το στερεό υπόλειμμα με φυγοκέντρηση για 20 λεπτά στις 3000 στροφές ανά λεπτό (rpm) και το υπερκείμενο συμπληρώνεται στα 50 mL με απεσταγμένο νερό.

4° κλάσμα (υπολειμματικό κλάσμα - μορφές σιδήρου προσροφημένες στο πλέγμα των ορυκτών)

Στο υπόλειμμα από το προηγούμενο βήμα προστίθεται 1 ml απιονισμένο νερό ώστε να είναι υδαρές. Στη συνέχεια προστίθενται 7 ml HCl και 2,3 ml HNO₃ κατά σταγόνες ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία αφρού. Το δοχείο σκεπάζεται και παραμένει για 16 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (22 °C) για την αργή οξειδωση της οργανικής ουσίας του δείγματος και στη συνέχεια θερμαίνεται για 2 ώρες στο υδατόλουτρο. Μετά την κατεργασία το διάλυμα θερμαίνεται μέχρι ο όγκος του διαλύματος να μειωθεί σε 1 ml περίπου. Όταν κρυσώσει το διάλυμα διηθείται και αραιώνεται στα 50 mL.

Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των κλασμάτων σε σίδηρο

Η περιεκτικότητα του κάθε εκχυλίσματος σε σίδηρο προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης.

5. Στατιστική ανάλυση

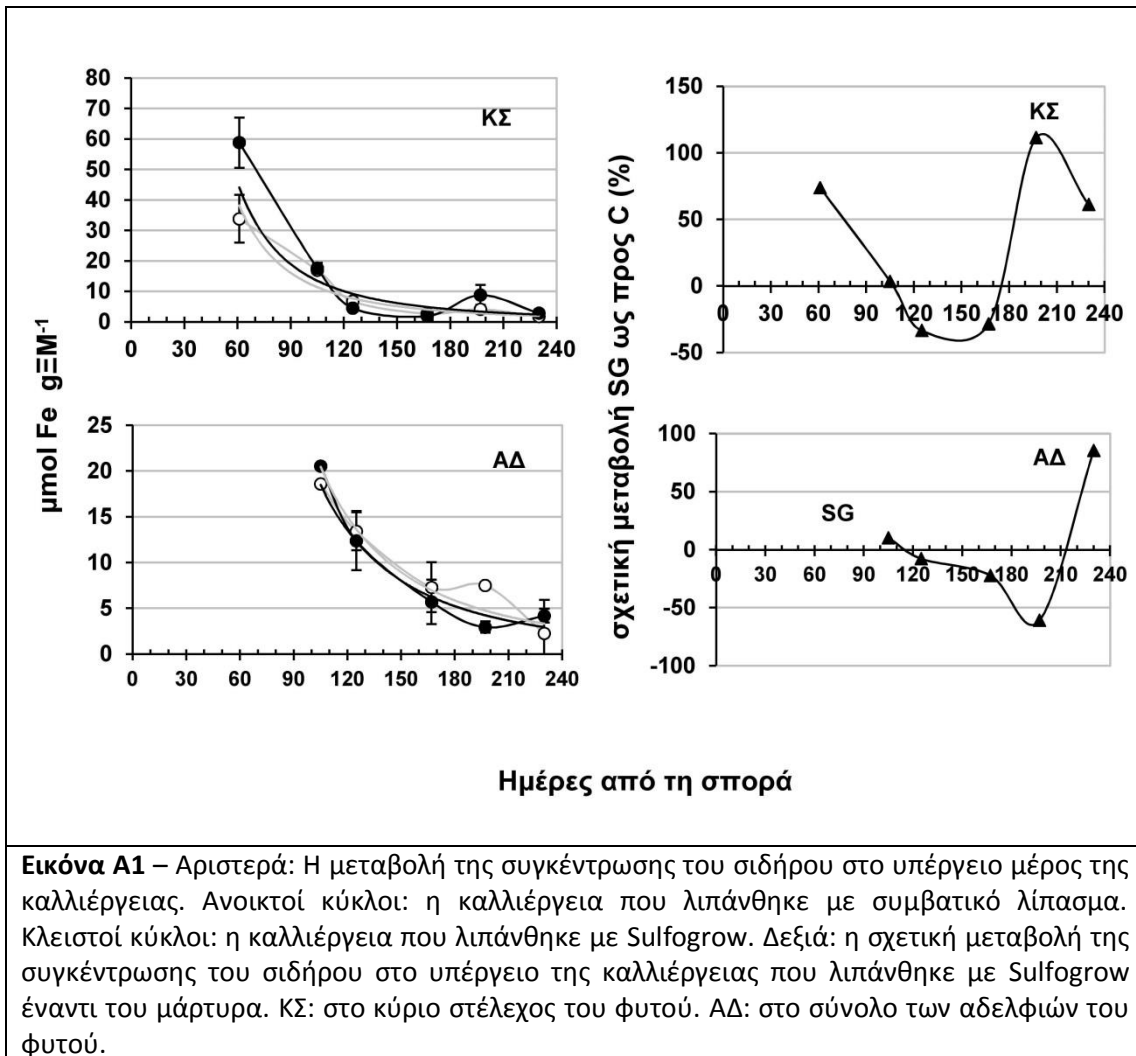
Σε κάθε δειγματοληψία προσδιορίστηκαν ο μέσος όρος, η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή καθώς και το σταθερό σφάλμα. Το πειραματικό μέρος περιελάμβανε δύο μεταχειρίσεις, τρεις αγρονομικές επαναλήψεις ανά μεταχείριση (με δημιουργία ενός σύνθετου δείγματος ανά επανάληψη) και τρεις προσδιορισμούς ή μετρήσεις για κάθε παράμετρο μέσα σε κάθε σύνθετο δείγμα (n=9).

Κάθε χρονοσειρά απεικονίζεται με συνεχή γραμμή που παρακολουθεί τη μεταβολή των μέσων όρων και περιβάλλεται από αντίστοιχες γραμμές των μεταβολών των μέγιστων και ελάχιστων τιμών. Με αυτή την προσέγγιση παρακολουθήσαμε και τη διακύμανση το εύρους. Για τη σύγκριση των μέσων όρων υπολογίστηκε η σχετική μεταβολή % του μέσου όρου της μεταχείρισης Sulfogrow έναντι της μεταχείρισης αναφοράς (μάρτυρα), ενώ εφαρμόστηκε t-test για να εκτιμηθεί αν η κάθε σχετική μεταβολή % ήταν στατιστικά σημαντική, σε επίπεδο σημαντικότητας 95%.

Αποτελέσματα

1. Σιδήρος στο υπέργειο μέρος της καλλιέργειας

Η χρήση του λιπάσματος τύπου Sulfogrow είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου στο κύριο στέλεχος από 35 $\mu\text{mol Fe g}^{-1}\text{M}^{-1}$ στα 60, δηλαδή μία αύξηση της τάξης του 75%. Στη συνέχεια η συγκέντρωση μειώθηκε γρήγορα λόγω φαινομένου αραιώσης, τόσο στο κύριο στέλεχος όσο και στο μάρτυρα, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή του στο κύριο στέλεχος να είναι χαμηλότερη από αυτή του μάρτυρα κατά τη περίοδο των αγρονομικών εργασιών (εφαρμογή επιφανειακής λίπανσης και ζιζανιοκτονία) (Εικόνα Α1).



Μετά τις αγρονομικές διεργασίες (ημ167) φαίνεται καθαρά μία νέα αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου στο κύριο στέλεχος η οποία είναι της τάξης του 110%. Τότε η συγκέντρωση του σιδήρου στα αδέρφια ήταν χαμηλότερη κατά 60% περίπου, αλλά στη

συνέχεια άρχισε να αυξάνει και να ξεπερνάει αυτή του μάρτυρα κατά 80%, ενώ η σχετική αύξηση στο κύριο στέλεχος περιορίστηκε στο 60% (Εικόνα Α1).

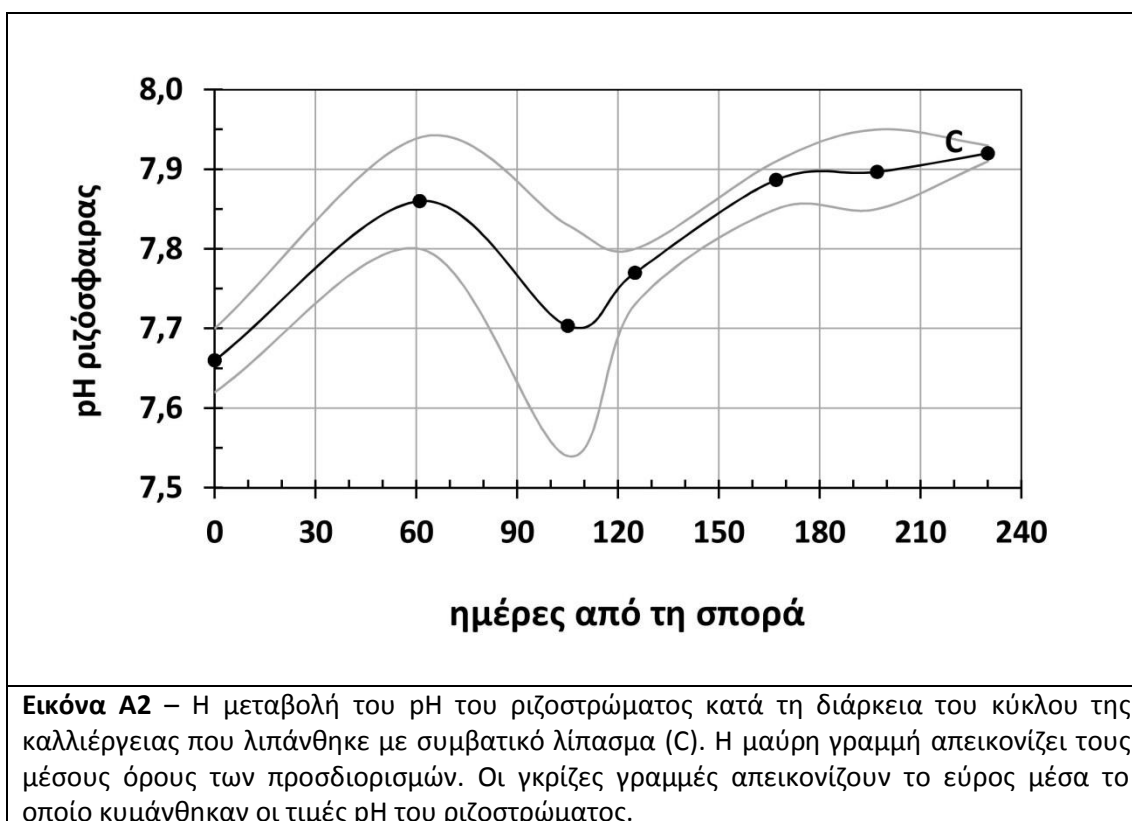
Από τα προηγούμενα είναι προφανές ότι η παρουσία του στοιχειακού θείου επηρέασε σημαντικά τη δυναμική της συγκέντρωσης του σιδήρου στο υπέργειο μέρος της καλλιέργειας, με την επίδραση να είναι στοχευμένη.

Στη συνέχεια, μελετήσαμε αν η δυναμική που απεικονίστηκε στην Εικόνα Α1 σχετίζεται με το pH του ενεργού ριζοστρώματος και τις συγκεντρώσεις της οργανικής ουσίας, των χουμικών οξέων και των κλασμάτων του σιδήρου σε αυτό κατά τη διάρκεια του καλλιεργητικού κύκλου.

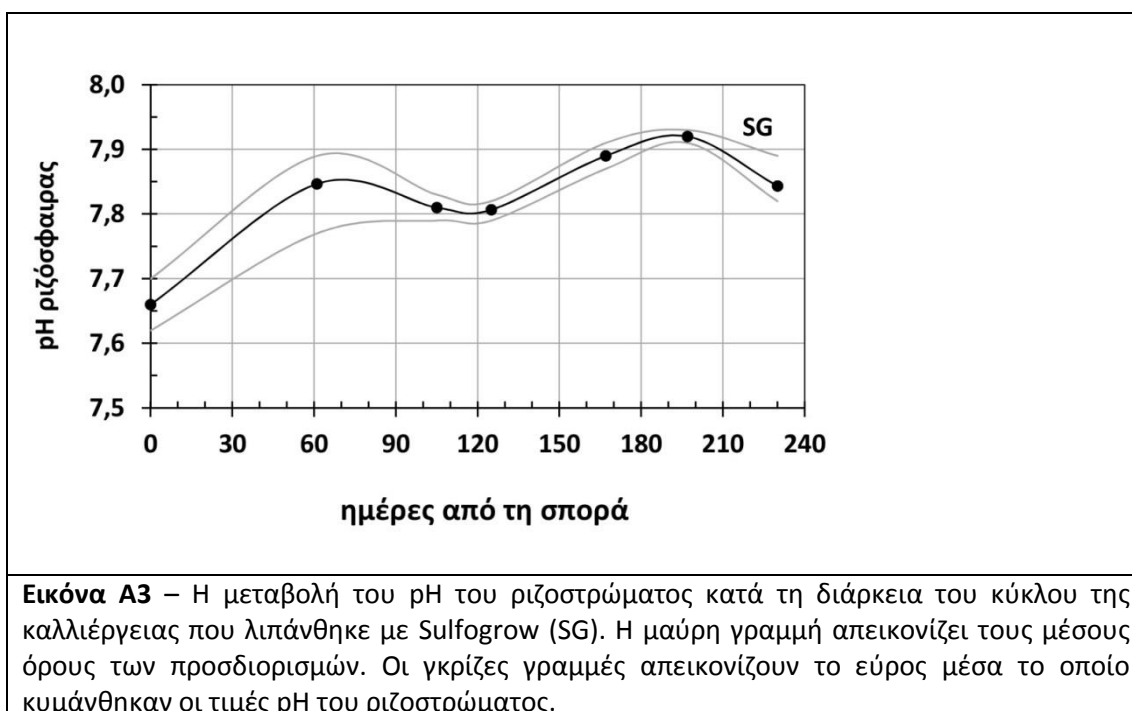
2. Παράμετροι του ενεργού ριζοστρώματος που επηρεάζονται από το ριζικό σύστημα

2.1 pH

Το pH του εδάφους κατά την εγκατάσταση της καλλιέργειας ήταν περί το 7,65. Στους δύο μήνες ανήλθε κατά 0,2 μονάδες, μία στατιστικά σημαντική διαφορά, ενώ στις 100 ημέρες από τη σπορά η τιμή είχε επανέλθει στα αρχικά επίπεδα με πολύ μεγαλύτερο εύρος διακύμανσης.

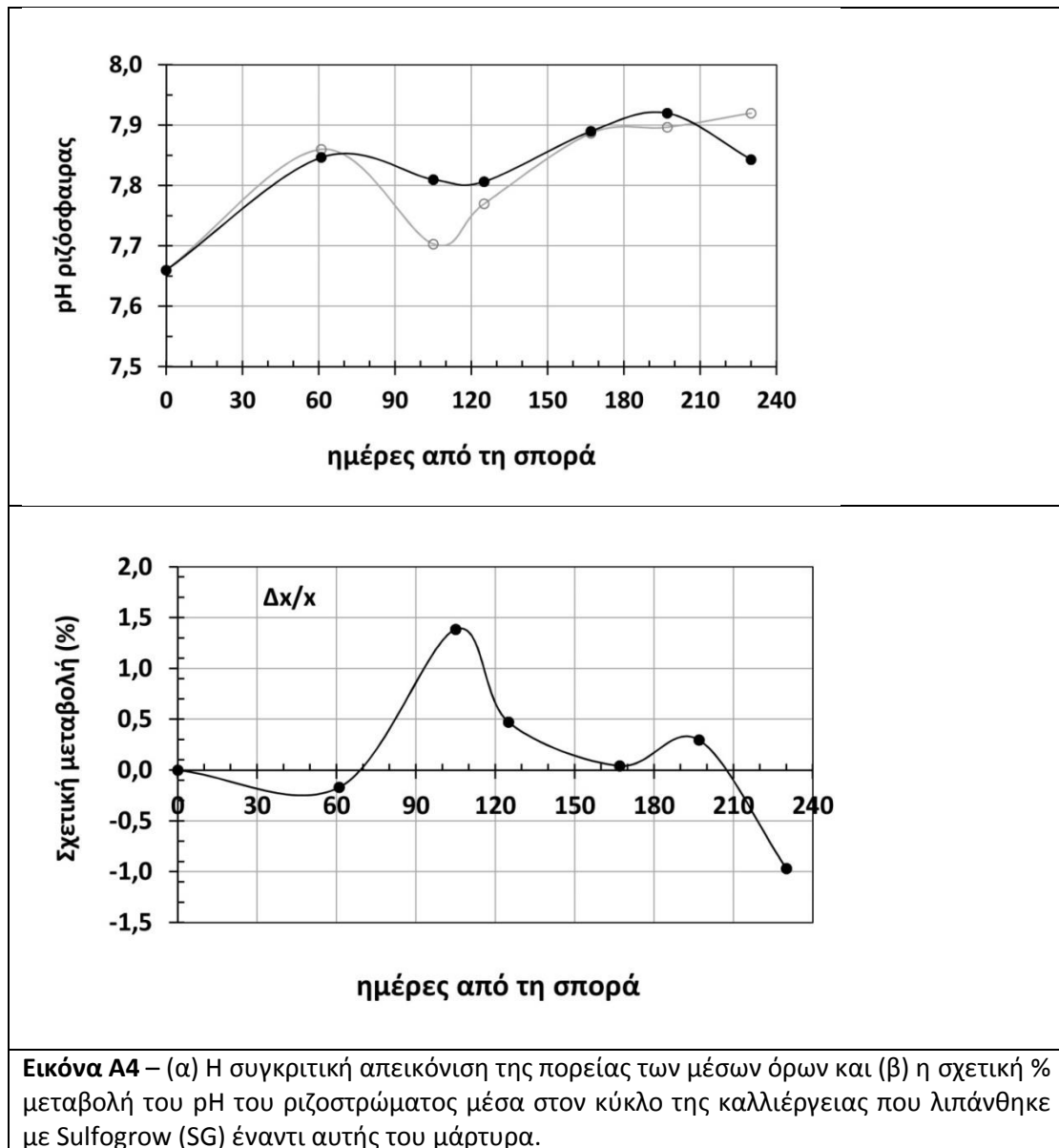


Η εφαρμογή των αγρονομικών εργασιών είχε ως αποτέλεσμα να ανέλθει και πάλι το pH σε επίπεδα περί το 7,9 όπου και σταθεροποιήθηκε μέχρι το τέλος της καλλιέργειας. Η δεύτερη φάση ανόδου του pH χαρακτηρίζεται από μικρό εύρος διακύμανσης των πειραματικών τιμών (Εικόνα A2).



Η χρήση του λιπάσματος τύπου Sulfogrow διαφοροποίησε την προηγούμενη εικόνα. Μέσα στους δύο πρώτους μήνες η άνοδος του pH πραγματοποιήθηκε με περίπου τον ίδιο ρυθμό και μέσα στο ίδιο περίπου εύρος τιμών. Από εκεί και μετά η κατάσταση σταθεροποιήθηκε στη τιμή pH 7,8 , ενώ είναι αξιοσημείωτο ότι μετά τις 60 ημέρες από τη σπορά το εύρος διακύμανσης περιορίστηκε αισθητά και διατηρήθηκε στενό σε όλο το υπόλοιπο χρονικό διάστημα της καλλιέργειας. Οι αγρονομικές εργασίες ανέβασαν το pH στο 7,9 , όπως και στο μάρτυρα, αλλά από την ημ60 μέχρι την ημ170 οι μεταβολές πραγματοποιήθηκαν σε περιορισμένο εύρος, γεγονός το οποίο δείχνει ότι το Sulfogrow λειτούργησε ως buffer μέσα σε αυτό το χρονικό διάστημα (Εικόνα A3).

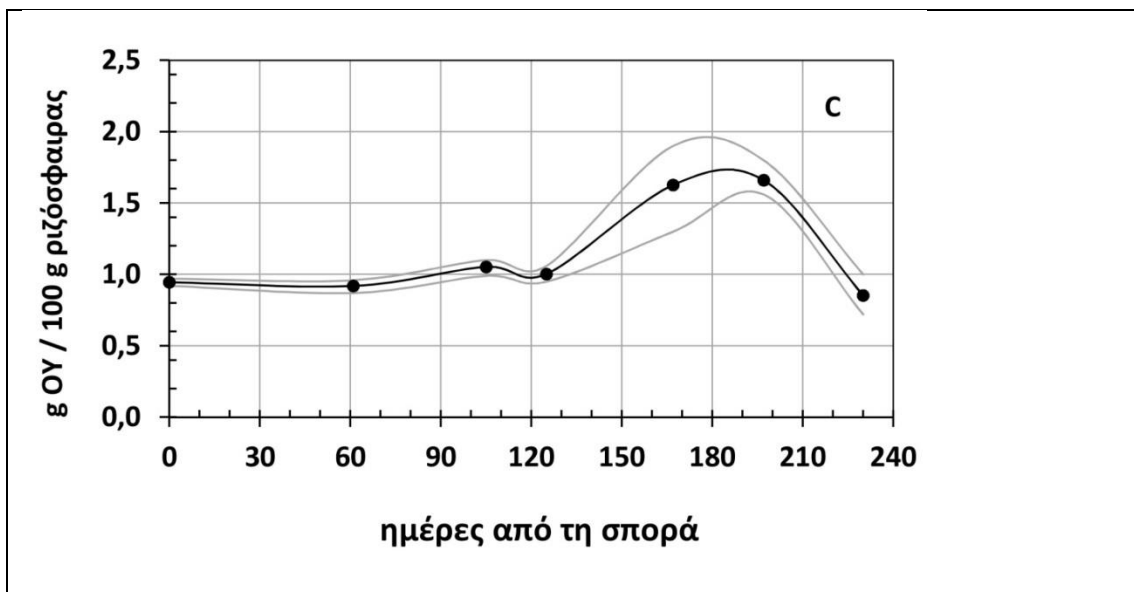
Εστιάζοντας στις σχετικές μεταβολές των μέσων όρων των τιμών pH του ριζοστρώματος της καλλιέργειας του Sulfogrow έναντι του μάρτυρα (Εικόνα A4), βλέπουμε ότι την ημ105 υπάρχει μία στατιστικά σημαντική μεταβολή και μετά ακολουθεί συνεχής πτώση της σχετικής μεταβολής, με αποτέλεσμα στο τέλος της καλλιέργειας το pH στην περίπτωση του Sulfogrow να είναι στατιστικά χαμηλότερο.



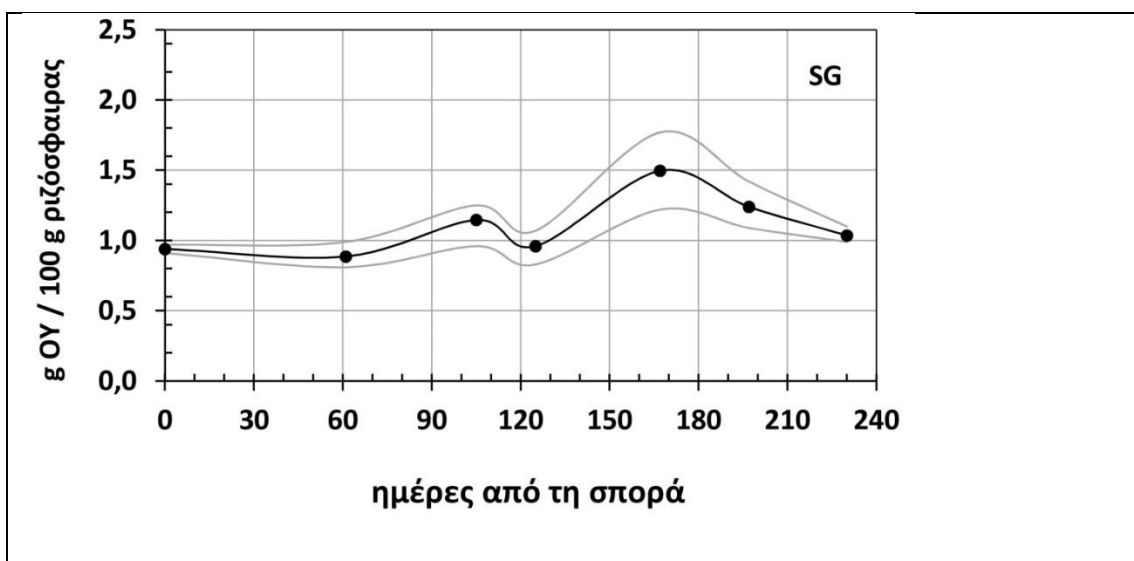
Εικόνα A4 – (α) Η συγκριτική απεικόνιση της πορείας των μέσων όρων και (β) η σχετική % μεταβολή του pH του ριζοστρώματος μέσα στον κύκλο της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με Sulfogrow (SG) έναντι αυτής του μάρτυρα.

2.2 Οργανική ουσία

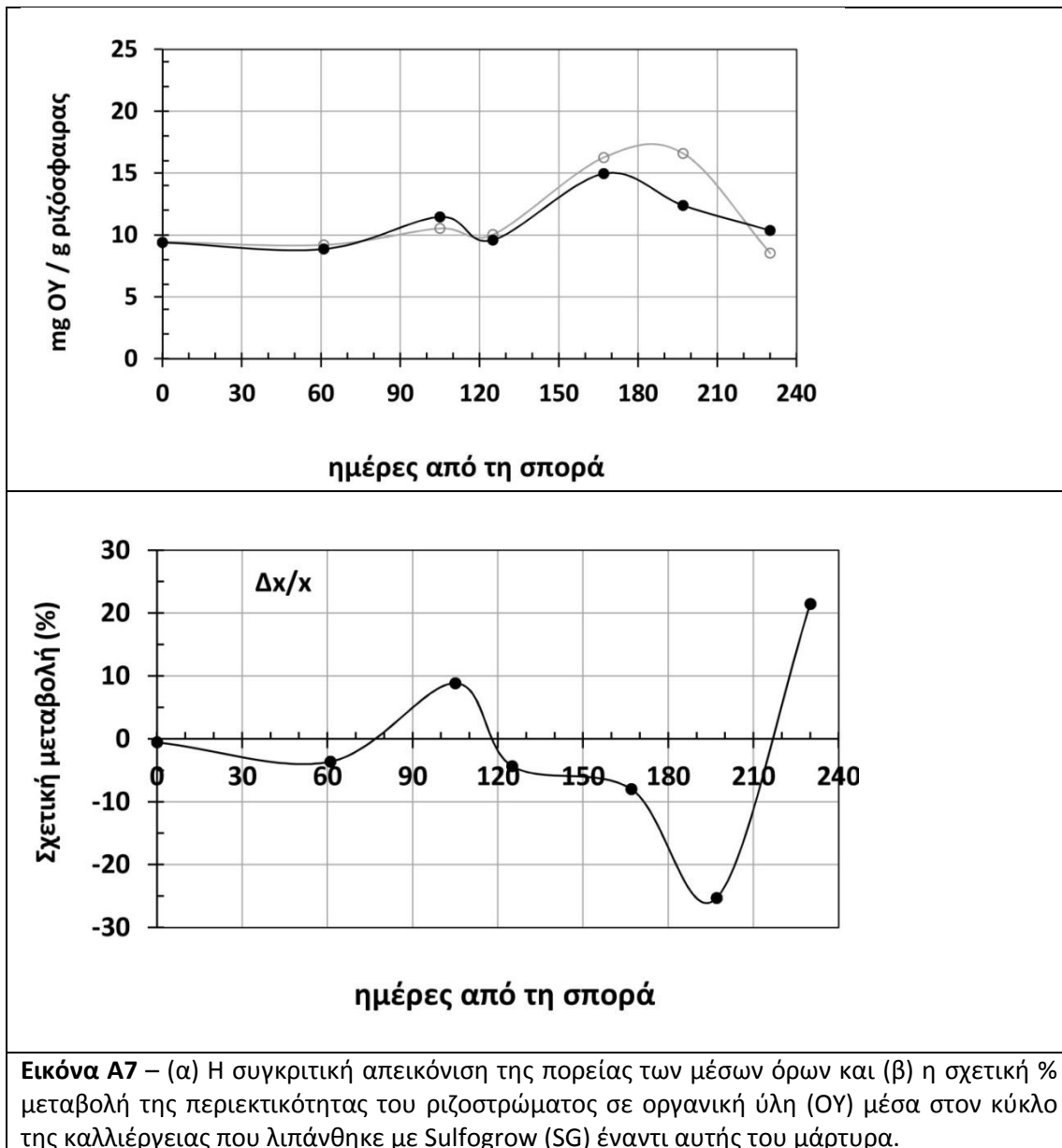
Το έδαφος πριν από τη σπορά περιείχε οργανική ύλη περί το 0,95%. Η καλλιέργεια και η λίπανση την οποία δέχθηκε δεν φαίνεται να επηρέασαν την περιεκτικότητα του ριζοστρώματος σε οργανική ύλη μέχρι την ημ125. Από εκεί και μετά η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη αυξήθηκε σημαντικά και την ημ170 έφτασε κατά μέσον όρο στο 1,7%, όπου και σταθεροποιήθηκε μέχρι την ημ200. Στη συνέχεια μειώθηκε σημαντικά και επανήλθε στα αρχικά επίπεδα (Εικόνα A5).



Εικόνα A5 – Η μεταβολή της περιεκτικότητας του ριζοστρώματος σε οργανική ύλη (OY) μέσα στον κύκλο της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με συμβατικό λίπασμα (C). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει τους μέσους όρους των προσδιορισμών. Οι γκριζες γραμμές απεικονίζουν το εύρος μέσα το οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της περιεκτικότητας του ριζοστρώματος σε οργανική ύλη.



Εικόνα A6 – Η μεταβολή της περιεκτικότητας του ριζοστρώματος σε οργανική ύλη (OY) μέσα στον κύκλο της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με Sulfogrow (SG). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει τους μέσους όρους των προσδιορισμών. Οι γκριζες γραμμές απεικονίζουν το εύρος μέσα το οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της περιεκτικότητας του ριζοστρώματος σε οργανική ύλη.



Η βασική λίπανση με το αντίστοιχο λίπασμα Sulfogrow έδειξε τον ίδιο τρόπο μεταβολής με τρεις σημαντικές διαφοροποιήσεις. (1) Μέχρι την ημ125 το εύρος διακύμανσης ήταν σημαντικά μεγαλύτερο έναντι της καλλιέργειας μάρτυρα. Επιπλέον, (2) η αύξηση της περιεκτικότητας μετά την ημ125 έφτασε μέχρι 1,5% κατά μέσον όρο, ενώ το εύρος διακύμανσης ήταν στενότερο. (3) Η καλλιέργεια SG άφησε το έδαφος με υψηλότερη περιεκτικότητα σε οργανική ύλη (Εικόνα A6).

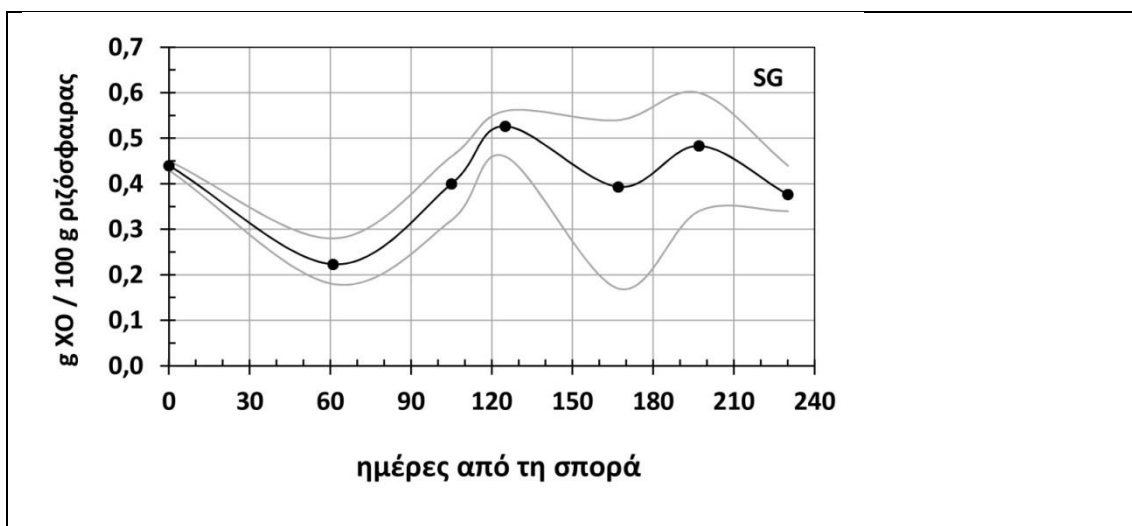
Η σχετική % μεταβολή της περιεκτικότητας του ριζοστρώματος σε οργανική ύλη, δείχνει ότι η κατάσταση δεν μεταβλήθηκε στατιστικά σημαντικά κυμαινόμενη μέσα στο όριο του $\pm 10\%$ περίπου. Μετά την ημ160, δηλαδή μετά τις αγρονομικές διεργασίες εφαρμογής επιφανειακής λίπανσης και ζιζανιοκτονίας βλέπουμε στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις (Εικόνα A7).

2.3 Χουμικά

Η καλλιέργεια ξεκίνησε με περιεκτικότητα του εδάφους σε χουμικά περί τα 0,45 g / 100 g εδάφους. Στις 60 ημέρες η περιεκτικότητα μειώθηκε στα 0,25 g / 100 g και μετά παρατηρήθηκε προοδευτική άνοδος στα 0,50 g / 100 g με παράλληλη αύξηση του εύρους διακύμανσης των τιμών.

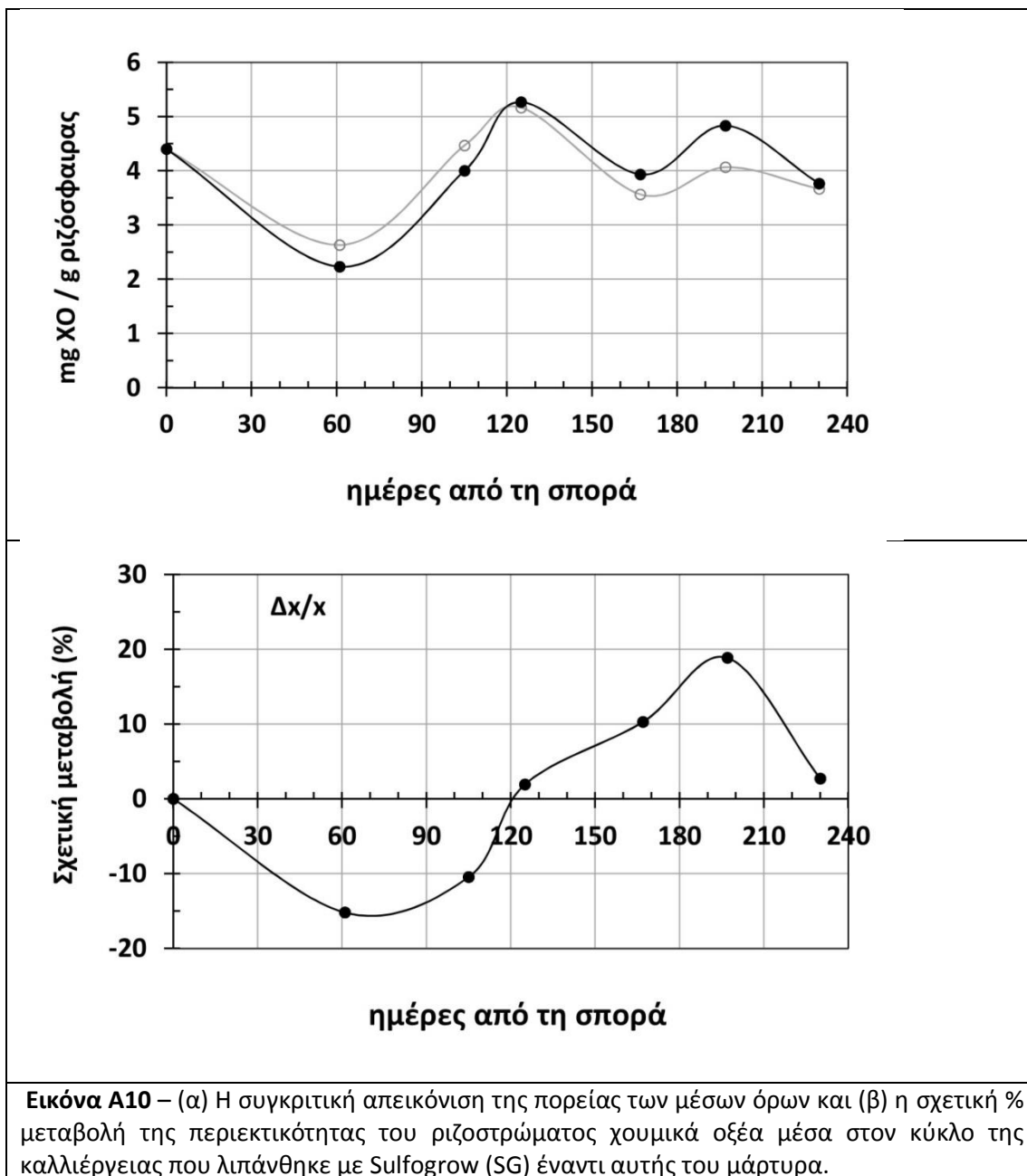


Εικόνα A8 – Η μεταβολή της περιεκτικότητας του ριζοστρώματος σε χουμικά οξέα (ΧΟ) μέσα στον κύκλο της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με συμβατικό λίπασμα (C). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει τους μέσους όρους των προσδιορισμών. Οι γκριζες γραμμές απεικονίζουν το εύρος μέσα το οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της περιεκτικότητας του ριζοστρώματος σε χουμικά οξέα.



Εικόνα A9 – Η μεταβολή της περιεκτικότητας του ριζοστρώματος σε χουμικά οξέα (ΧΟ) μέσα στον κύκλο της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με Sulfogrow (SG). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει τους μέσους όρους των προσδιορισμών. Οι γκριζες γραμμές απεικονίζουν το εύρος μέσα το οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της περιεκτικότητας του ριζοστρώματος σε χουμικά οξέα.

Οι αγρονομικές εργασίες επανέφεραν την περιεκτικότητα του ριζοστρώματος σε χουμικά στα αρχικά επίπεδα με διατήρηση του εύρους διακύμανσης των τιμών. Η συνολική εικόνα θα μπορούσε να περιγραφεί και ως ταλάντωση της περιεκτικότητας των χουμικών περί την τιμή 0,40 g / 100 g (Εικόνα Α8).

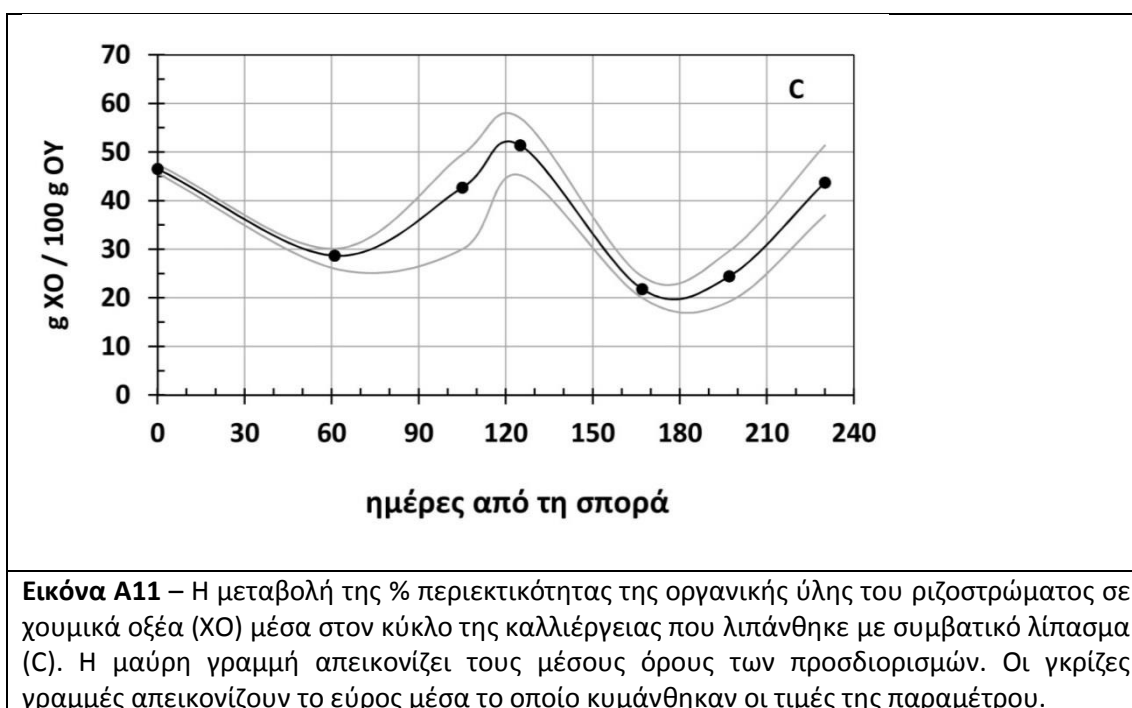


Η εφαρμογή Sulfogrow δεν επηρέασε τη συνολική εικόνα, η οποία εξακολουθεί να είναι μία ταλάντωση περί την τιμή 0,40. Οι διαφορές εντοπίζονται (1) στο χαμηλότερο ελάχιστο την ημ60, με τη μέση τιμή να είναι περί τα 0,20 και (2) το χαρακτηριστικά μεγάλο εύρος διακύμανσης της περιεκτικότητας σε χουμικά μετά τις αγρονομικές επεμβάσεις (Εικόνα Α9).

Η σχετική μεταβολή περιλαμβάνει ένα στατιστικά σημαντικό ελάχιστο την ημ60, δηλαδή μείωση κατά 15%, ένα σημείο καμπής που εμφανίζεται την ημ120 και ένα στατιστικά σημαντικό μέγιστο την ημέρα 190, δηλαδή αύξηση κατά 19% περίπου (Εικόνα A10).

2.4 Η ποσοστιαία συμμετοχή των χουμικών στην οργανική ύλη του ριζοστρώματος

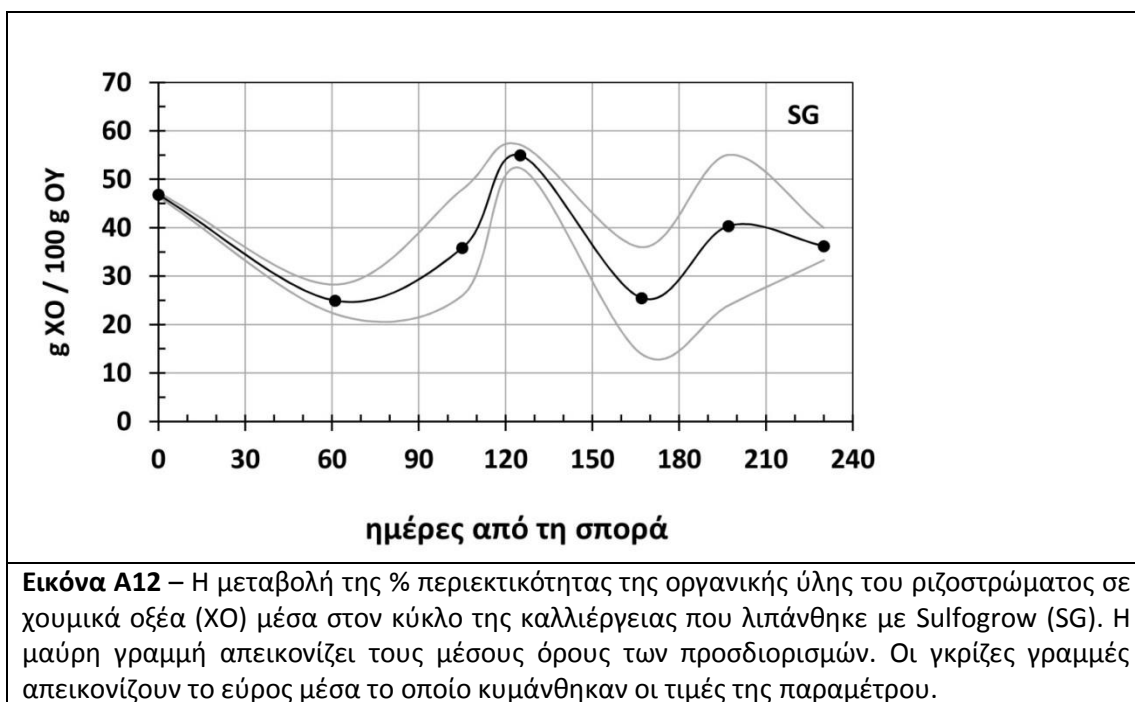
Τα χουμικά οξέα είναι συστατικό της οργανικής ύλης του ριζοστρώματος και υπολογίσαμε την περιεκτικότητά τους στην οργανική που προσδιορίσαμε. Η καλλιέργεια ξεκίνησε με 45% χουμικά στην οργανική ύλη του εδάφους. Στις 60 ημέρες η περιεκτικότητα περιορίστηκε στο 30% και στη συνέχεια εμφανίζεται ανοδική συμπεριφορά, η οποία επανέφερε την περιεκτικότητα των χουμικών στα επίπεδα του 50%. Κατά τη διάρκεια των καλλιεργητικών επεμβάσεων η οργανική ύλη απώλεσε χουμικά, τα οποία έπεσαν στο 20% (Εικόνα A11).



Εικόνα A11 – Η μεταβολή της % περιεκτικότητας της οργανικής ύλης του ριζοστρώματος σε χουμικά οξέα (ΧΟ) μέσα στον κύκλο της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με συμβατικό λίπασμα (C). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει τους μέσους όρους των προσδιορισμών. Οι γκριζες γραμμές απεικονίζουν το εύρος μέσα το οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της παραμέτρου.

Μετά την 2^η επιφανειακή λίπανση τα χουμικά επανήλθαν στο 45% της οργανικής ύλης. Η συνολική εικόνα της μεταβολής της περιεκτικότητας της οργανικής ύλης σε χουμικά δείχνει ταλάντωση περί το 40%. Οι ανοδικές περίοδοι εμφάνισαν εύρος διακύμανσης σαφώς ευρύτερο σε σχέση με τις καθοδικές περιόδους.

Η εφαρμογή Sulfogrow δεν φαίνεται να επηρέασε τον τρόπο ταλάντωσης, επηρέασε όμως αξιοσημείωτα το εύρος διακύμανσης αρχικά μετά τις 60 ημέρες (Εικόνα A12).



Η απεικόνιση των σχετικών μεταβολών δείχνει ότι τις πρώτες 100 ημέρες η περιεκτικότητα της οργανικής ύλης σε χουμικά στη καλλιέργεια Sulfogrow μειωνόταν σταθερά μέχρι και 15%. Στη συνέχεια παρατηρήθηκε αναστροφή της τάσης και μετά την ημ120 βλέπουμε ότι η περιεκτικότητα της οργανικής ύλης σε χουμικά αυξάνεται μέχρι και 65% την ημ200. Το τέλος της καλλιεργητικής περιόδου χαρακτηρίστηκε από δραματική μείωση της περιεκτικότητας της οργανικής ύλης σε χουμικά από το +65% στο -15% (Εικόνα A13).

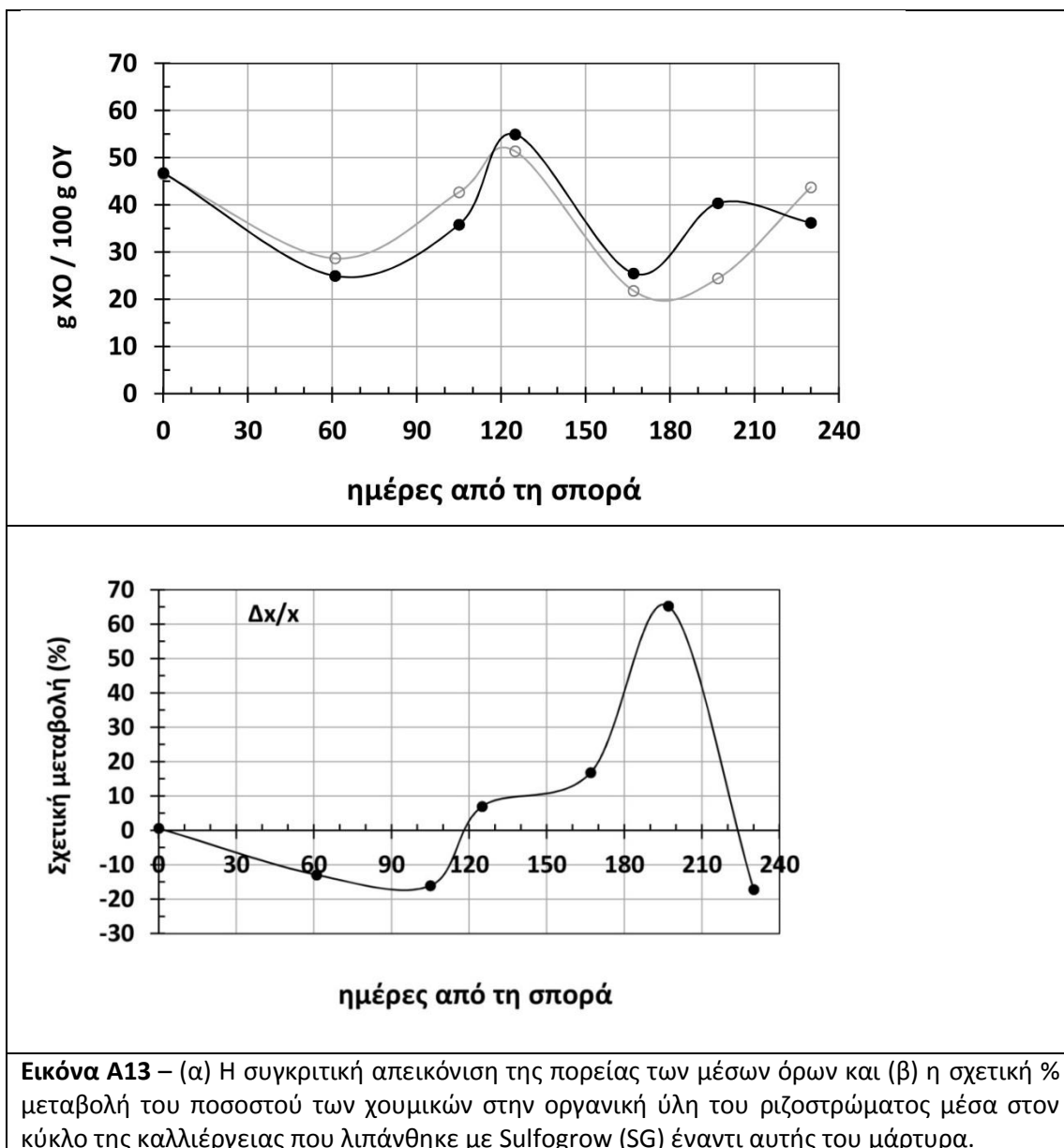
3. Η δυναμική των κλασμάτων του σιδήρου του ριζοστρώματος

3.1 1^ο κλάσμα

Δεν εκχυλίστηκε σίδηρος από αυτό το κλάσμα, κατά συνέπεια συμπεραίνουμε ότι δεν υφίσταται σίδηρος προσαρτημένος στα ανθρακικά του ενεργού ριζοστρώματος.

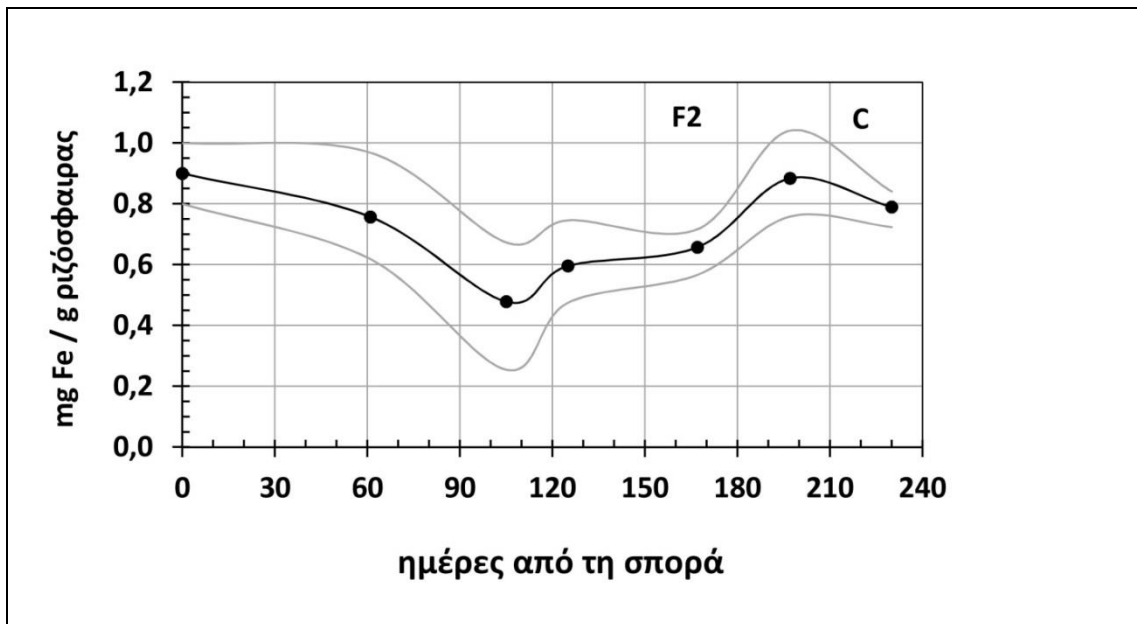
3.2 2^ο κλάσμα

Το 2^ο κλάσμα το οποίο περιλαμβάνει σίδηρο προσροφημένο σε οξειδία σιδήρου – μαγγανίου ανερχόταν στα 0,9 mg Fe /g ριζοστρώματος κατά την έναρξη της καλλιέργειας. Αυτή η συγκέντρωση μειώθηκε μέσα σε 100 ημέρες στα 0,5 mg Fe /g. Κατά τη διάρκεια των αγρονομικών επεμβάσεων ανήλθε και παρέμεινε στο 0,6 mg Fe /g, ενώ μετά από αυτές ανήλθε στην αρχική στάθμη των 0,9 mFe /g (Εικόνα A14).

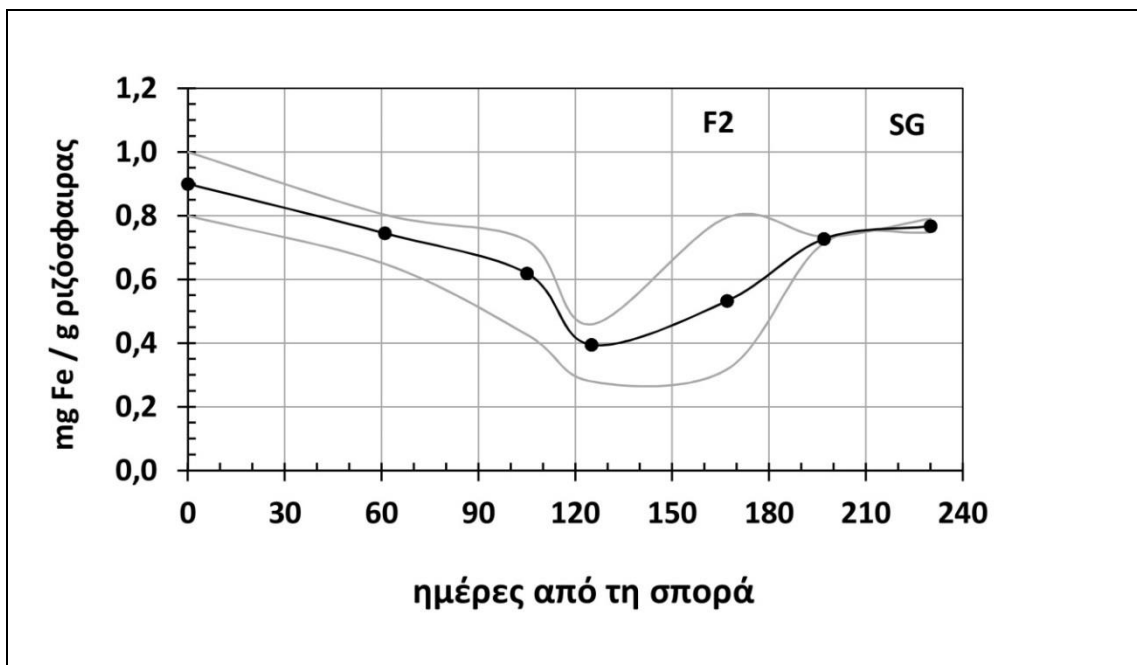


Εικόνα A13 – (α) Η συγκριτική απεικόνιση της πορείας των μέσων όρων και (β) η σχετική % μεταβολή του ποσοστού των χουμικών στην οργανική ύλη του ριζοστρώματος μέσα στον κύκλο της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με Sulfogrow (SG) έναντι αυτής του μάρτυρα.

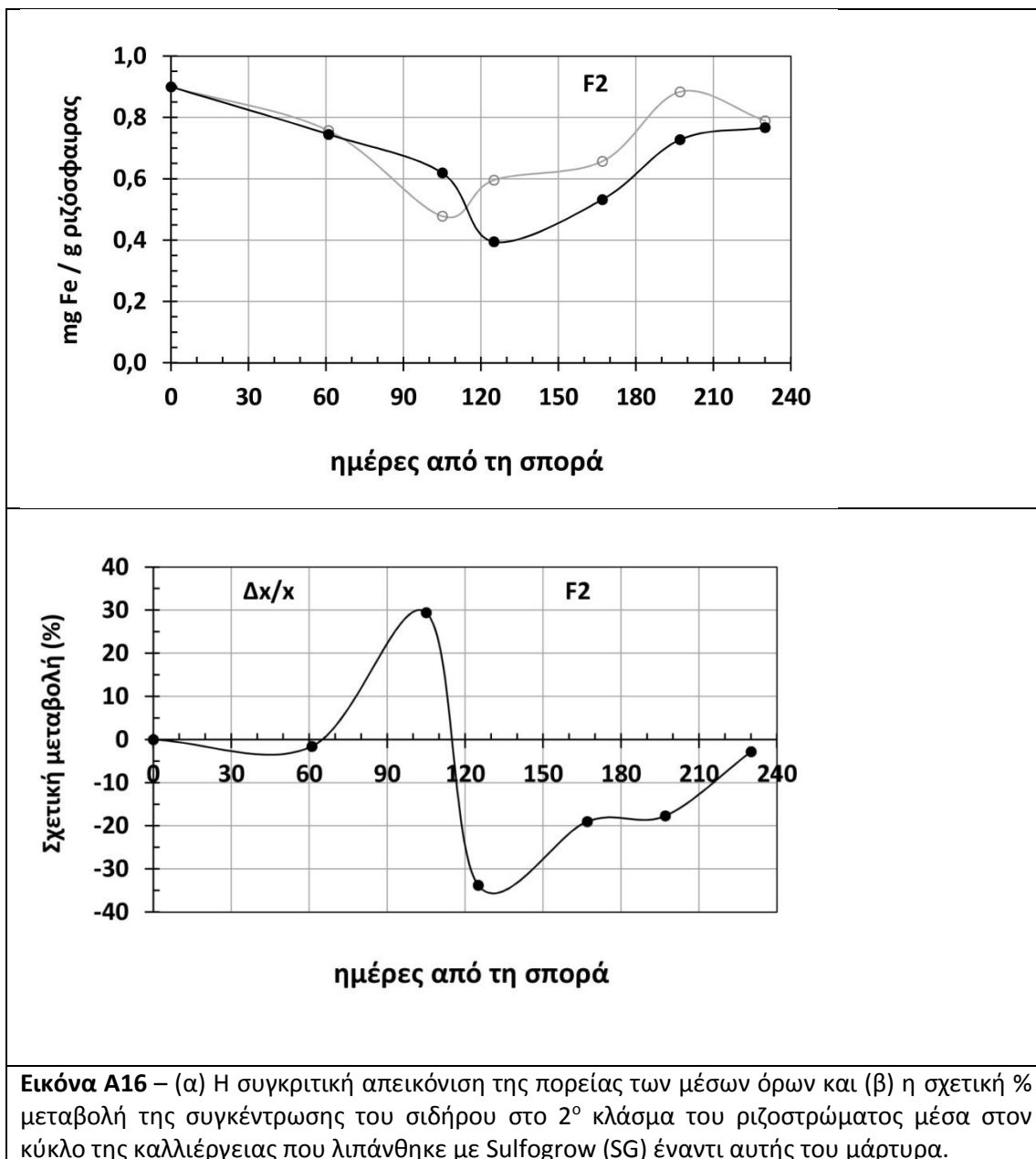
Η εφαρμογή Sulfogrow διαφοροποίησε την δυναμική του κλάσματος. Από τα 0,9 mg Fe /g κατήλθε στα 0,6 mg Fe /g κατά τις πρώτες 100 ημέρες, και ακόμη περισσότερο στα 0,4 mg Fe /g την ημ125. Κατά τις αγρονομικές επεμβάσεις η συγκέντρωση σιδήρου στο κλάσμα ανήλθε στο 0,5 mg Fe /g και μετά προοδευτικά στο 0,8 mg Fe /g (Εικόνα A15). Από την αρχή της καλλιέργειας μέχρι την ημ 120 το εύρος διακύμανσης ήταν στενότερο σε σχέση με τον μάρτυρα, ενώ αυτό αντιστράφηκε μετά την ημ120. Μετά την ημ190 το εύρος ήταν πολύ περιορισμένο.



Εικόνα A14 – Η μεταβολή της συγκέντρωσης του σιδήρου στο 2^ο κλάσμα του ριζοστρώματος κατά τη διάρκεια του κύκλου της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με συμβατικό λίπασμα (C). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει τους μέσους όρους των προσδιορισμών. Οι γκριζες γραμμές απεικονίζουν το εύρος μέσα το οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της παραμέτρου.



Εικόνα A15 – Η μεταβολή της συγκέντρωσης του σιδήρου στο 2^ο κλάσμα του ριζοστρώματος κατά τη διάρκεια του κύκλου της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με Sulfogrow (SG). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει τους μέσους όρους των προσδιορισμών. Οι γκριζες γραμμές απεικονίζουν το εύρος μέσα το οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της παραμέτρου.



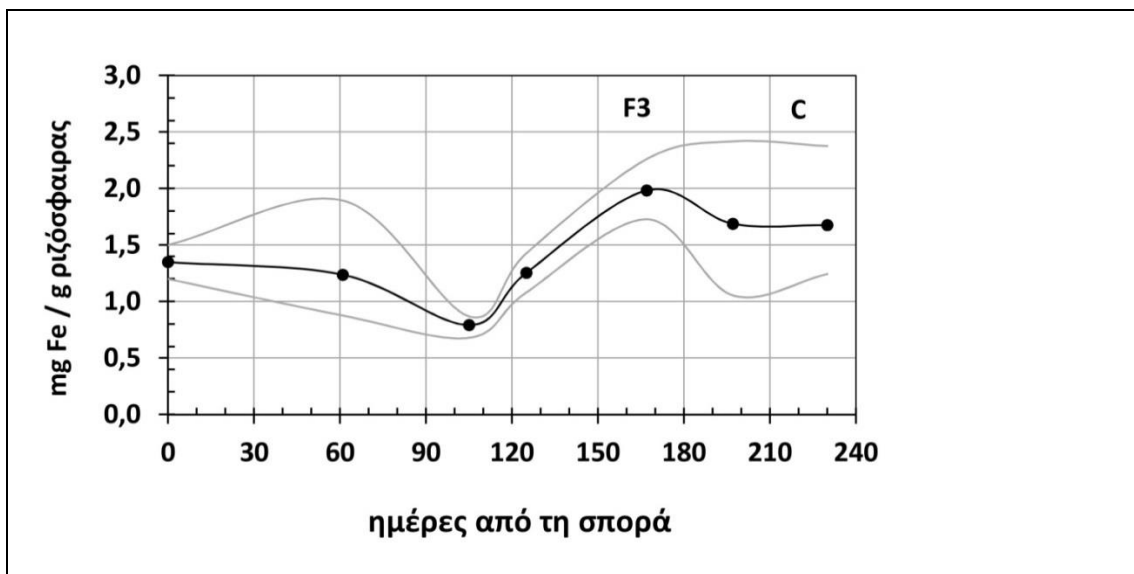
Εικόνα A16 – (α) Η συγκριτική απεικόνιση της πορείας των μέσων όρων και (β) η σχετική % μεταβολή της συγκέντρωσης του σιδήρου στο 2^ο κλάσμα του ριζοστρώματος μέσα στον κύκλο της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με Sulfogrow (SG) έναντι αυτής του μάρτυρα.

Η αναστροφή που παρατηρήθηκε στο μάρτυρα εμφανίζεται μετατοπισμένη χρονικά στο Sulfogrow κατά περίπου 20 ημέρες. Αυτή η διαφοροποίηση απεικονίζεται ποσοτικά με τη σχετική μεταβολή, όπου βλέπουμε ότι ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του κλάσματος στη μονάδα μάζας του ριζοστρώματος ήταν κατά 30% υψηλότερος έναντι του μάρτυρα. Μετά ο μέσος όρος υπολείπεται κατά 35%. Από την ημ125 και μετά υπάρχει προοδευτική επαναφορά στα επίπεδα του μάρτυρα (Εικόνα A16)

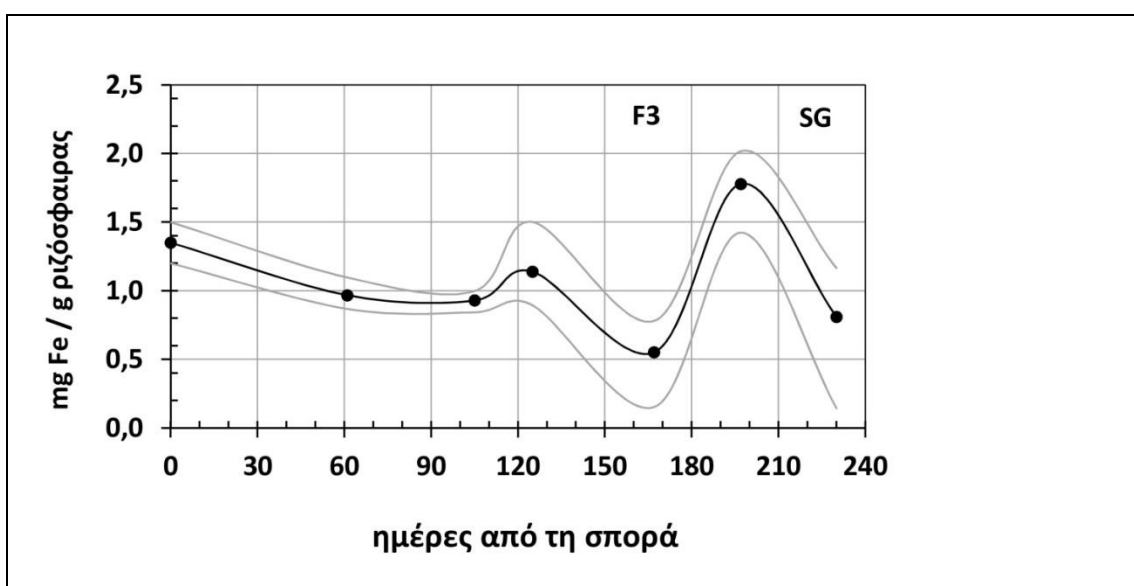
3.3 3^ο κλάσμα

Το τρίτο κλάσμα, το οποίο περιελάμβανε τον σίδηρο που είναι δεσμευμένος ή προσροφημένος στην οργανική ύλη του ριζοστρώματος έδειξε ότι η καλλιέργεια ξεκίνησε

με 1,4 mg Fe /g, το οποίο μειώθηκε προοδευτικά μέχρι την ημ110στο 0,8 mg Fe /g. Στη συνέχεια η τάση αναστράφηκε και ακολούθησε ανοδική πορεία, οπότε στο τέλος των αγρονομικών επεμβάσεων η συγκέντρωση του σιδήρου σε αυτό το κλάσμα έφτασε τα 2,0 mg Fe /g. Είναι αξιοσημείωτο ότι το εύρος διακύμανσης ήταν χαρακτηριστικά μεγάλο περί την ημ60 και μετά την ημ180, ενώ μεταξύ των ημερών 100 και 150 είναι αισθητά περιορισμένο (Εικόνα A17).

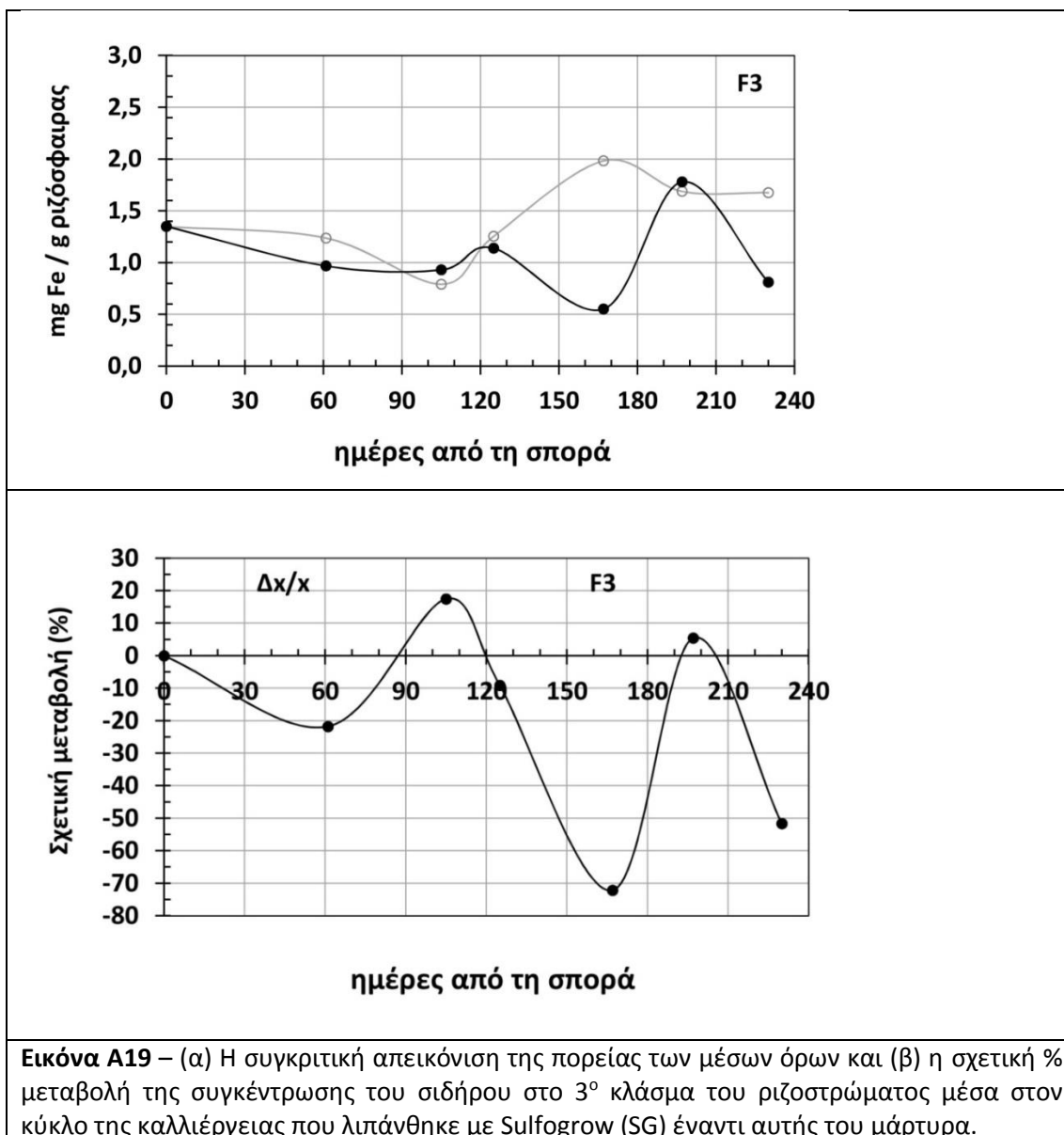


Εικόνα A17 – Η μεταβολή της συγκέντρωσης του σιδήρου στο 3^ο κλάσμα του ριζοστρώματος κατά τη διάρκεια του κύκλου της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με συμβατικό λίπασμα (C). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει τους μέσους όρους των προσδιορισμών. Οι γκριζες γραμμές απεικονίζουν το εύρος μέσα το οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της παραμέτρου.



Εικόνα A18 – Η μεταβολή της συγκέντρωσης του σιδήρου στο 3^ο κλάσμα του ριζοστρώματος κατά τη διάρκεια του κύκλου της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με Sulfogrow (SG). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει τους μέσους όρους των προσδιορισμών. Οι γκριζες γραμμές απεικονίζουν το εύρος μέσα το οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της παραμέτρου.

Το Sulfogrow διαφοροποίησε την δυναμική αυτού του κλάσματος. Από το 1,4 mg Fe /g κατήλθε στο 1 mg Fe /g την ημ60 με στενό εύρος διακύμανσης, όπου και παρέμεινε μέχρι την ημ110. Μετά ξεκίνησε μία ταλάντωση περί την τιμή 1 mg Fe /g. Εμφανίστηκε μία προσωρινή αύξηση την ημ125 και κατά τη διάρκεια των αγρονομικών επεμβάσεων το κλάσμα έπεσε στο 0,5 mg Fe /g κατά μέσον όρο την ημ170. Μετά υπήρξε μία ραγδαία αύξηση του κλάσματος στο 1,8 mg Fe /g κατά την ημ200, την οποία ακολούθησε νέα ραγδαία μείωση στο 0,8 mg Fe /g (Εικόνα A18).

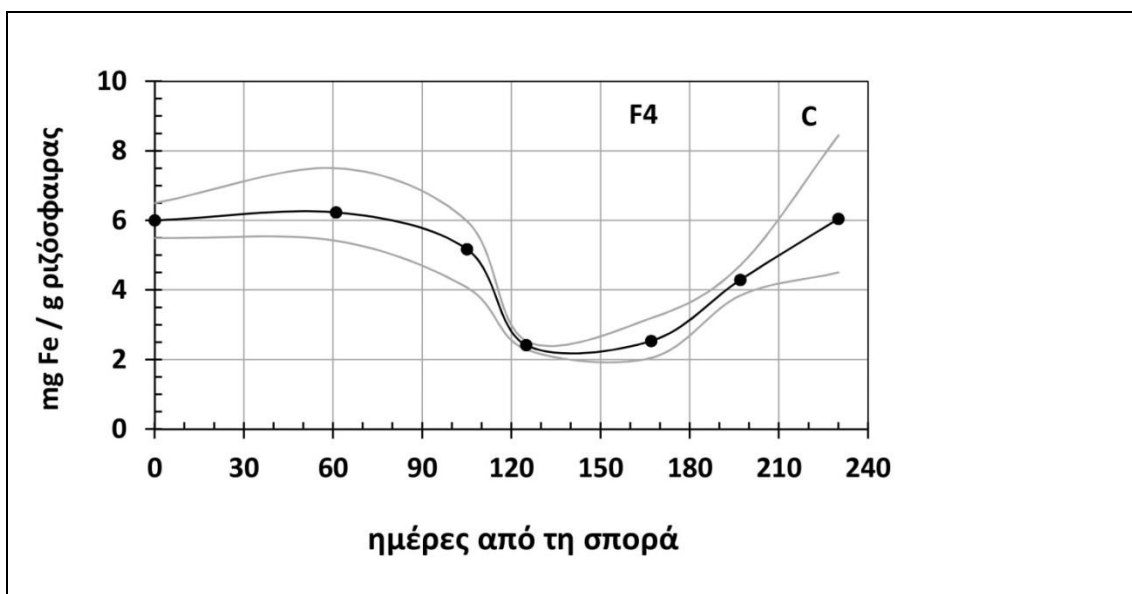


Εικόνα A19 – (α) Η συγκριτική απεικόνιση της πορείας των μέσων όρων και (β) η σχετική % μεταβολή της συγκέντρωσης του σιδήρου στο 3^ο κλάσμα του ριζοστρώματος μέσα στον κύκλο της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με Sulfogrow (SG) έναντι αυτής του μάρτυρα.

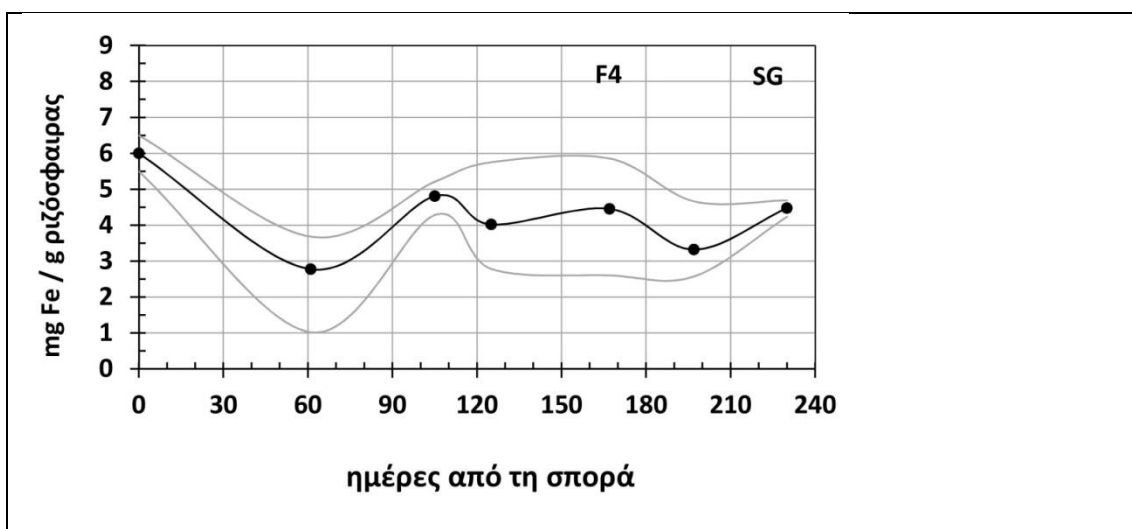
Αυτή η συμπεριφορά απεικονίζεται και στη μελέτη της σχετικής μεταβολής των τιμών των μέσων όρων του κλάσματος στο ριζόστρωμα της καλλιέργειας Sulfogrow έναντι του μάρτυρα (Εικόνα A19). Υπάρχουν τρία τοπικά ελάχιστα τις ημ60 (-20%), 165 (-70) και 230 (-50%) και δύο τοπικά μέγιστα τις ημ105 (+20%) και 195 (+6%, μη στατιστικά σημαντικό, αλλά αποτελεί σημείο αναστροφής της ταλάντωσης).

3.5 4^ο κλάσμα

Το τέταρτο κλάσμα είναι ο σίδηρος που σχετίζεται με τα σωματίδια της αργίλου.

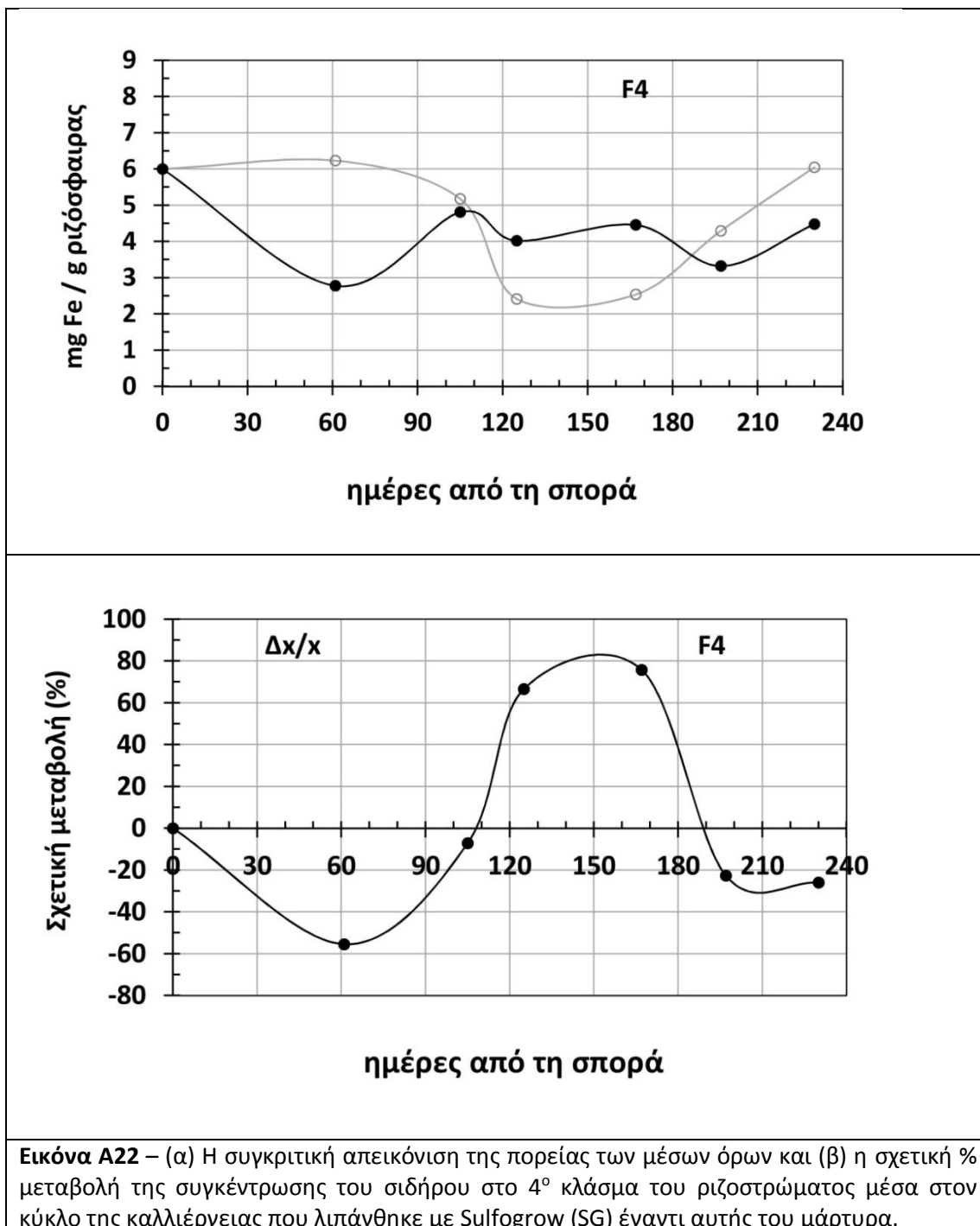


Εικόνα A20 – Η μεταβολή της συγκέντρωσης του σιδήρου στο 4^ο κλάσμα του ριζοστρώματος κατά τη διάρκεια του κύκλου της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με συμβατικό λίπασμα (C). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει τους μέσους όρους των προσδιορισμών. Οι γκριζες γραμμές απεικονίζουν το εύρος μέσα το οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της παραμέτρου.



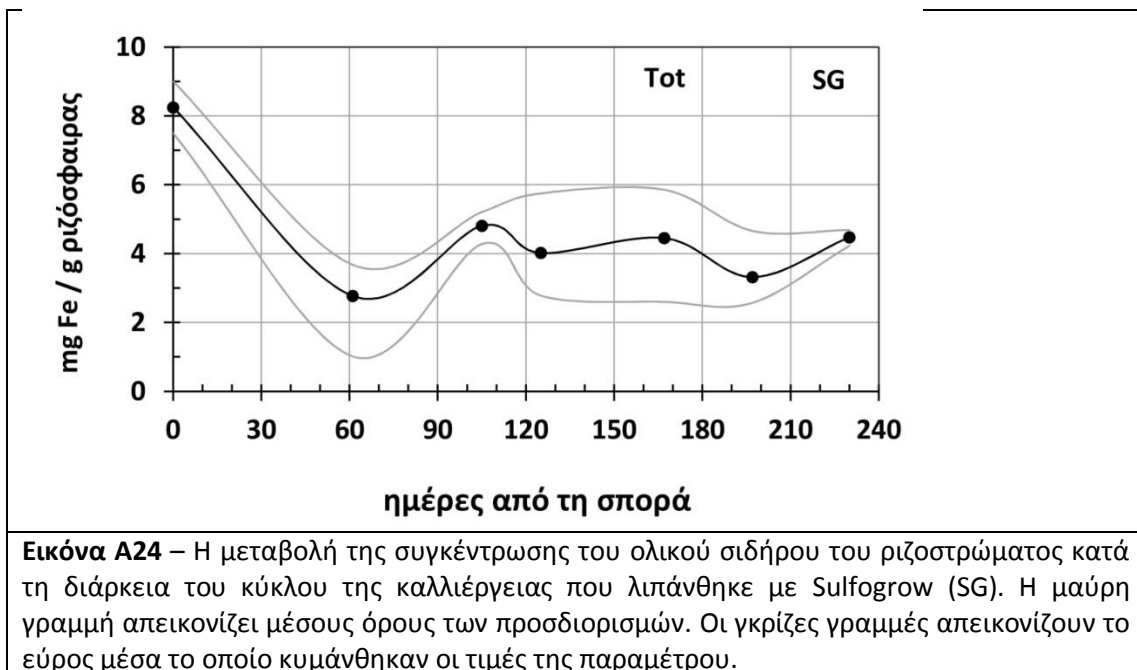
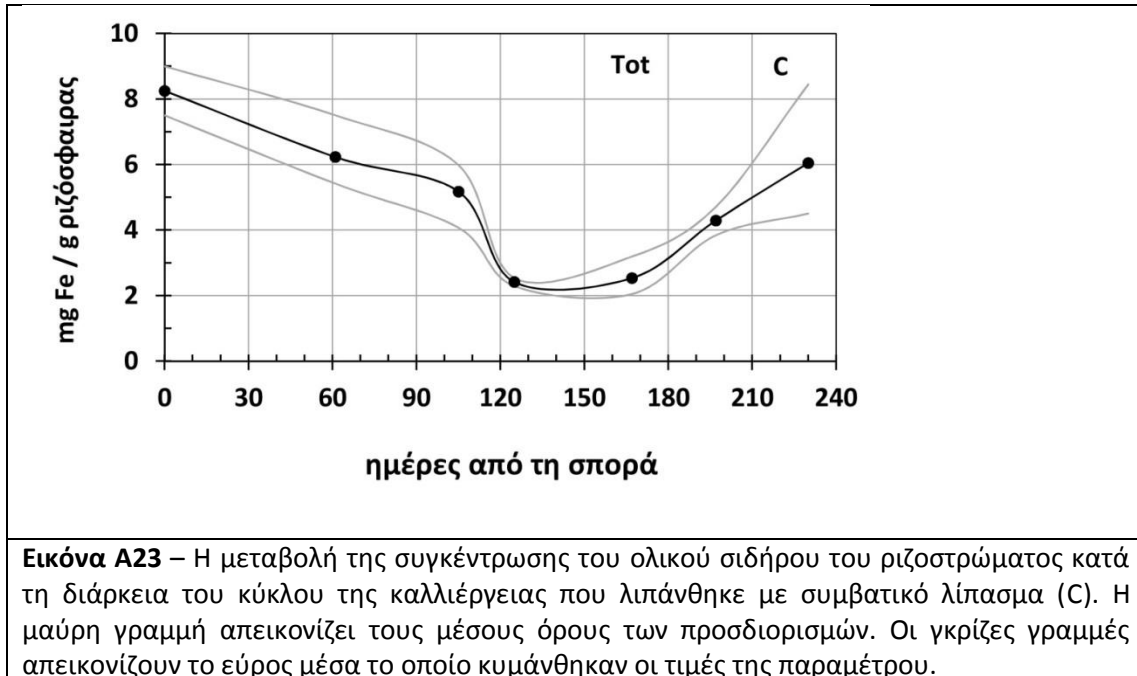
Εικόνα A21 – Η μεταβολή της συγκέντρωσης του σιδήρου στο 4^ο κλάσμα του ριζοστρώματος κατά τη διάρκεια του κύκλου της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με Sulfogrow (SG). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει μέσους όρους των προσδιορισμών. Οι γκριζες γραμμές απεικονίζουν το εύρος μέσα το οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της παραμέτρου.

Αυτό το κλάσμα ήταν περίπου σταθερό τις πρώτες 100 ημέρες, περί τα 6 mg Fe /g, και στη συνέχεια μειώθηκε δραστικά στα 2,5 mg Fe /g, όπου παρέμεινε μέχρι την ημ170. Μετά ακολούθησε άνοδος στα 6 mg Fe /g, δηλαδή την περίοδο μετά τις αγρονομικές επεμβάσεις μέχρι και την ολοκλήρωση της καλλιέργειας (Εικόνα Α20).



Η εφαρμογή του Sulfogrow άλλαξε το προφίλ του 4^{ου} κλάσματος. Από 6 mg Fe /g στην αρχή της καλλιέργειας μειώθηκε στο 3 mg Fe /g στις 60 ημέρες, με σημαντικό εύρος

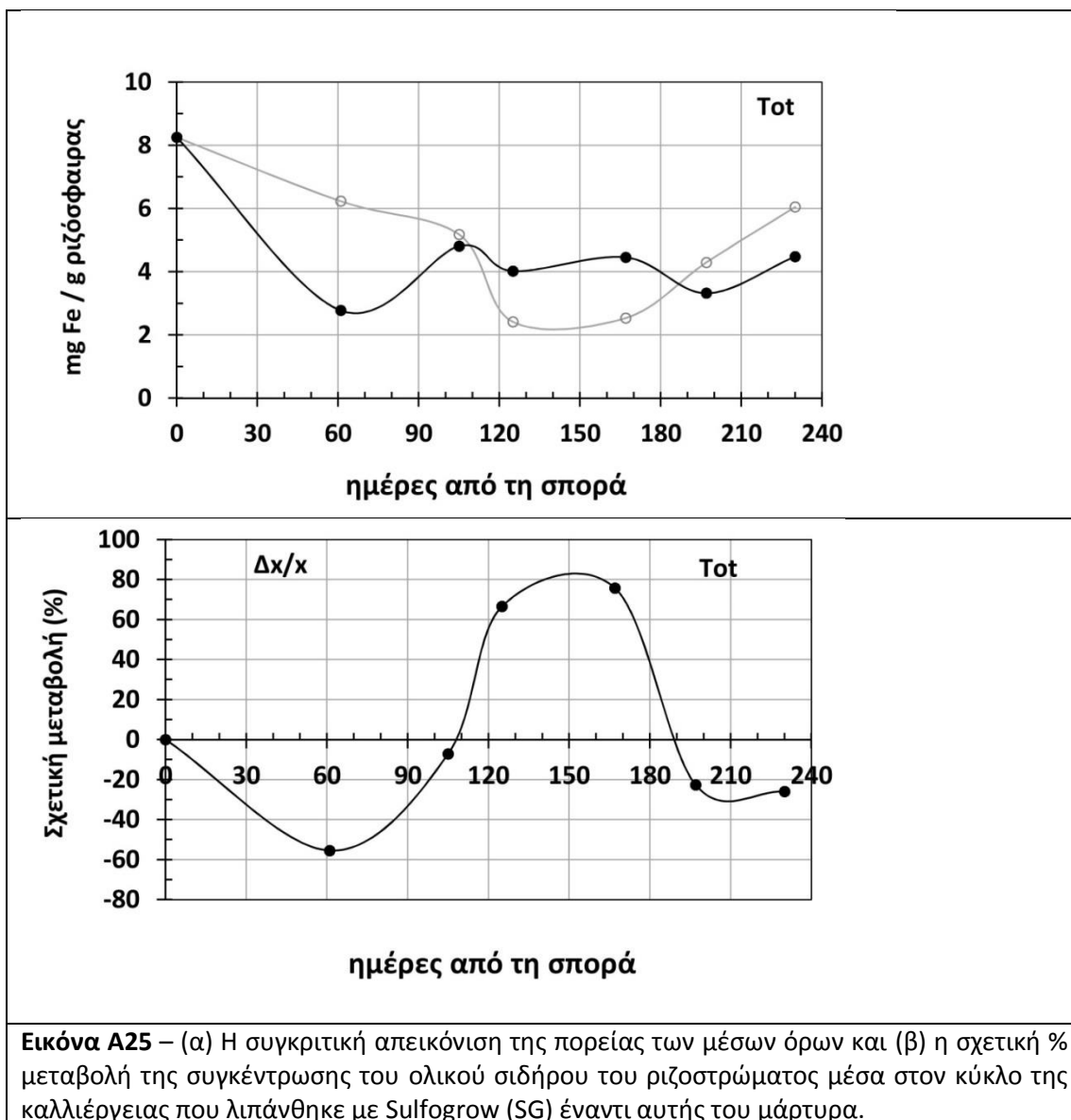
διακύμανσης, στη συνέχεια ανήλθε στο 4 mg Fe /g όπου παρέμεινε περίπου σταθερό με σταθερό και μεγάλο εύρος διακύμανσης (Εικόνα A21). Οι αγρονομικές εργασίες δεν επηρέασαν τη συμπεριφορά του κλάσματος στο ριζόστρωμα της καλλιέργειας Sulfogrow.



Αυτή η διαφοροποίηση στη συμπεριφορά του κλάσματος μέσα σε κάθε καλλιέργεια έδωσε σχετική μεταβολή που ταλαντώθηκε σε πολύ μεγάλο, στατιστικά σημαντικό εύρος (Εικόνα A22). Τα δύο ελάχιστα εντοπίστηκαν τις ημ60 (-60%) και ημ190 (-30%), ενώ στο διάστημα μεταξύ 130 και 170 εμφανίστηκε πλατώ με μέγιστο (+70%).

3.5 Συγκέντρωση ολικού σιδήρου στη ριζόσφαιρα

Η συγκέντρωση του ολικού σιδήρου είναι το άθροισμα των συγκεντρώσεων των κλασμάτων 2, 3 και 4. Επειδή το κυρίαρχο κλάσμα είναι το 4^ο, ο τρόπος μεταβολής της συγκέντρωσης του συνολικού σιδήρου είναι παρόμοιος στα βασικά χαρακτηριστικά με αυτόν του 4^{ου} κλάσματος (Εικόνες A23, A24, A25).

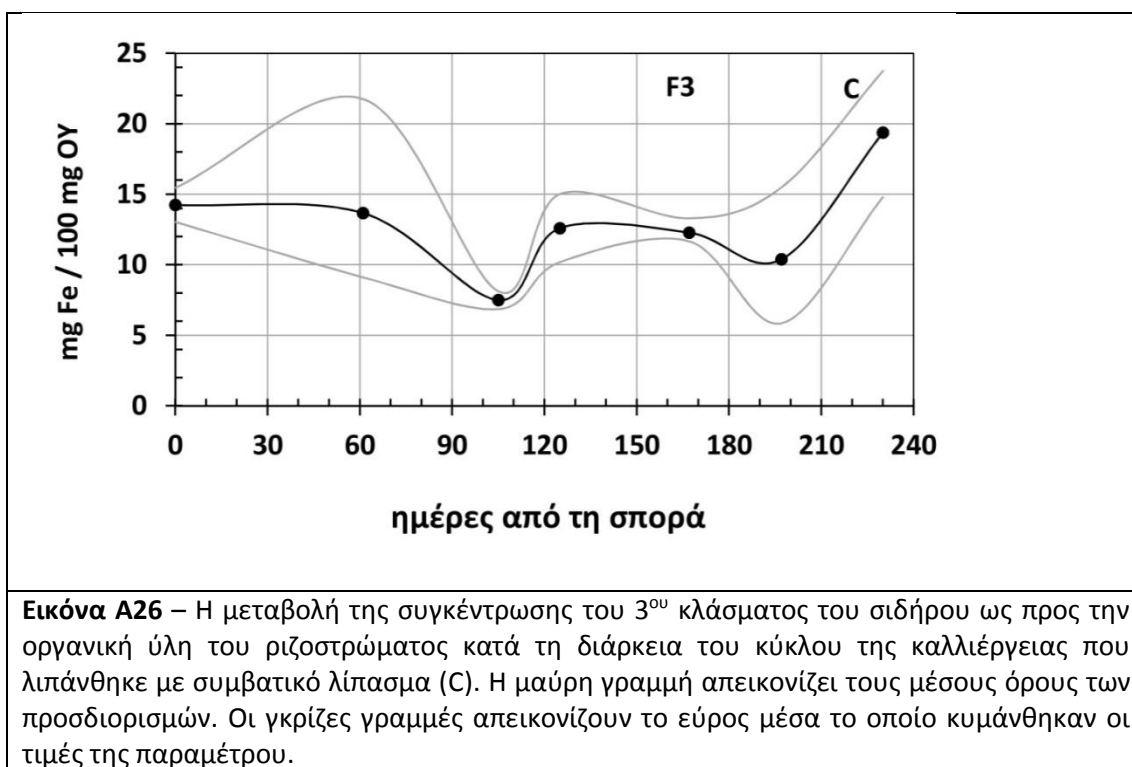


Εικόνα A25 – (α) Η συγκριτική απεικόνιση της πορείας των μέσων όρων και (β) η σχετική % μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου του ριζοστρώματος μέσα στον κύκλο της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με Sulfogrow (SG) έναντι αυτής του μάρτυρα.

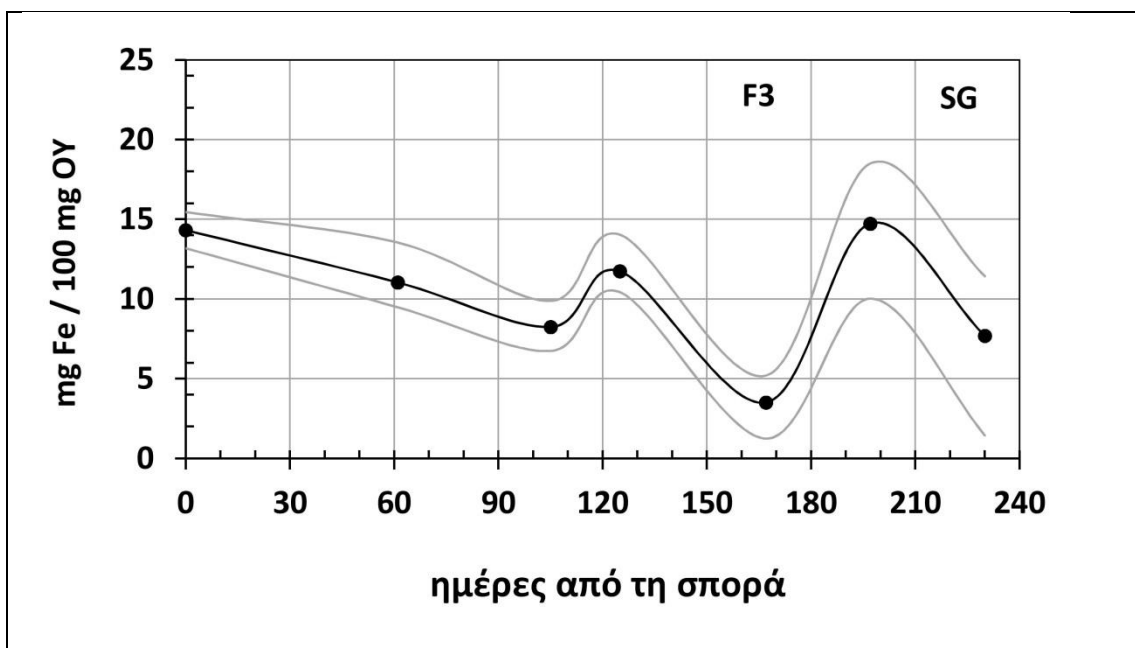
4. Το ποσοστό του σιδήρου που είναι προσαρτημένος στην οργανική ύλη του ριζοστρώματος

Το 3^ο κλάσμα περιλαμβάνει τον σίδηρο που είναι σε στενή σχέση με την οργανική ύλη, οπότε εκφράσαμε την περιεκτικότητα του σιδήρου αυτού του κλάσματος ανά μονάδα μάζας οργανικής ύλης ριζοστρώματος.

Η συγκέντρωση του σιδήρου στην οργανική ύλη ήταν κατά μέσον όρο 15 mg Fe /100 mg ΟΥ, με πολύ μεγάλο εύρος διακύμανσης την ημ60 από 8 μέχρι 23 mg Fe /100 mg ΟΥ. Την ημ105 η συγκέντρωση του σιδήρου ήταν 8 mg Fe /100 mg ΟΥ με ελάχιστη διακύμανση. Μετά την ημ120, η συγκέντρωση του σιδήρου επανήλθε στο 15 mg Fe /100 mg ΟΥ με σχετικά περιορισμένο εύρος διακύμανσης που δεν επηρεάστηκε από τις αγρονομικές επεμβάσεις. Μετά την ημ200, η συγκέντρωση του σιδήρου στην οργανική ύλη ανήλθε στο 20 mg Fe /100 mg ΟΥ (Εικόνα Α26).



Η καλλιέργεια Sulfogrow έδειξε διαφορετική δυναμική της συγκέντρωσης του σιδήρου ανά μονάδα οργανικής ύλης, σε σχέση με την καλλιέργεια μάρτυρα. Από αρχική συγκέντρωση 15 mg Fe /100 mg ΟΥ μειώθηκε στα 8 mg Fe /100 mg ΟΥ με σταθερό εύρος διακύμανσης. Στη συνέχεια η καλλιέργεια μπήκε σε μία περίοδο διακύμανσης περί αυτή την τιμή. Μετά το τέλος των αγρονομικών εργασιών η συγκέντρωση ανήλθε στο 15 και επανήλθε στα 8 mg Fe /100 mg ΟΥ με αυξανόμενο εύρος διακύμανσης (Εικόνα Α27).



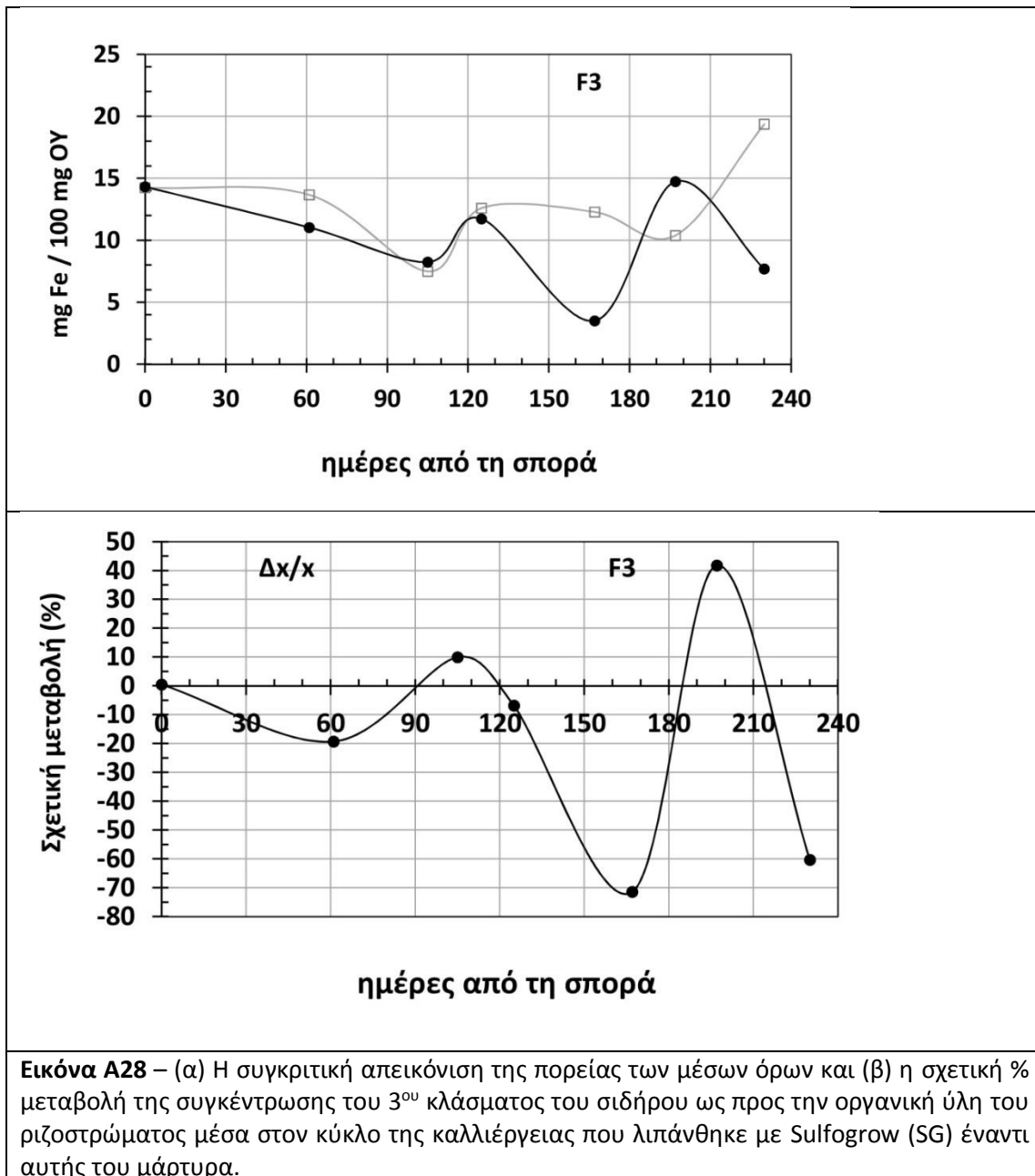
Εικόνα A27 – Η μεταβολή της συγκέντρωσης του 3^{ου} κλάσματος του σιδήρου ως προς την οργανική ύλη του ριζοστρώματος κατά τη διάρκεια του κύκλου της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με Sulfogrow (SG). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει τους μέσους όρους των προσδιορισμών. Οι γκριζες γραμμές απεικονίζουν το εύρος μέσα το οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της παραμέτρου.

Η σχετική μεταβολή των μέσων τιμών της συγκέντρωσης του σιδήρου στη οργανική ύλη του ριζοστρώματος της καλλιέργειας του Sulfogrow έδειξε χαρακτηριστική ταλάντωση (Εικόνα A28). Η ταλάντωση είχε ως χαρακτηριστικά σημεία την ημ60 (-20%), την ημ165 (-70%), την ημ195 (+40%) και την ημ225 (-60%). Επομένως, η εφαρμογή Sulfogrow διαφοροποίησε την ποσότητα του σιδήρου που συκρατήθηκε πάνω στην οργανική ύλη.

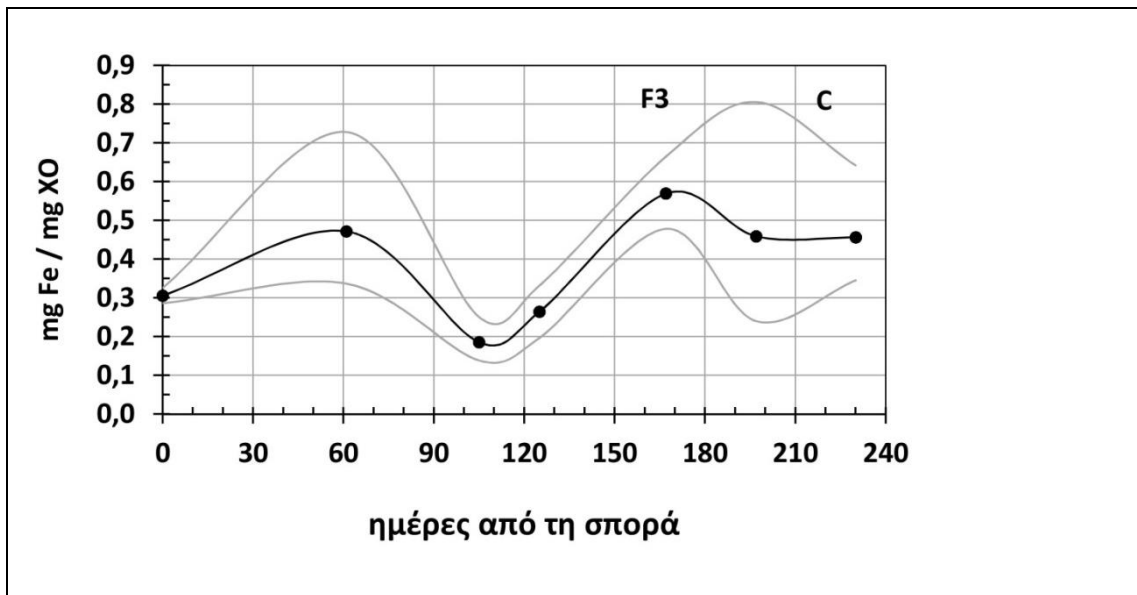
5. Ο λόγος του σιδήρου προς τα χουμικά της οργανικής ύλης του ριζοστρώματος

Τα χουμικά σχετίζονται οξειδοαναγωγικά με τον σίδηρο, οπότε εξετάσαμε και τον λόγο των ποσοτήτων σιδήρου προς χουμικά μέσα στην οργανική ύλη του ριζοστρώματος.

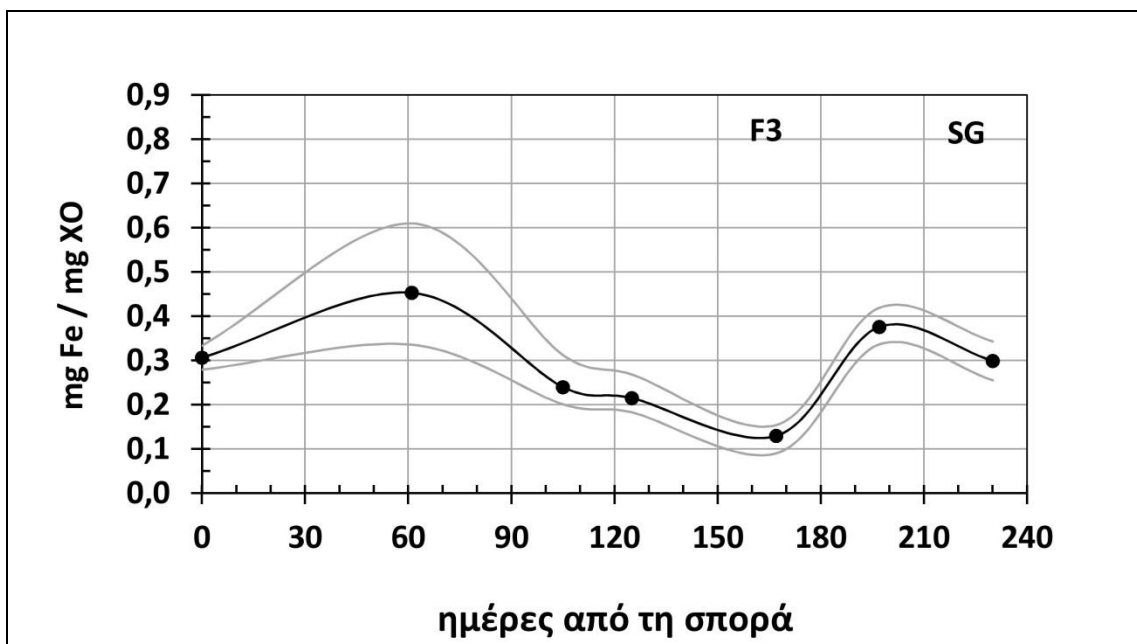
Η δυναμική του λόγου σιδήρου προς χουμικά της οργανικής ύλης του ριζοστρώματος της καλλιέργειας μάρτυρα έδειξε ταλάντωση περί την τιμή 0,4 mg Fe /mg ΧΟ. Την ημ60 υπήρχε μεγάλο εύρος διακύμανσης όπως και μετά την ημ160, ενώ την ημ115 υπήρχε ένα ελάχιστο περί το 0,2 mg Fe /mg ΧΟ με περιορισμένο εύρος διακύμανσης (Εικόνα A29).



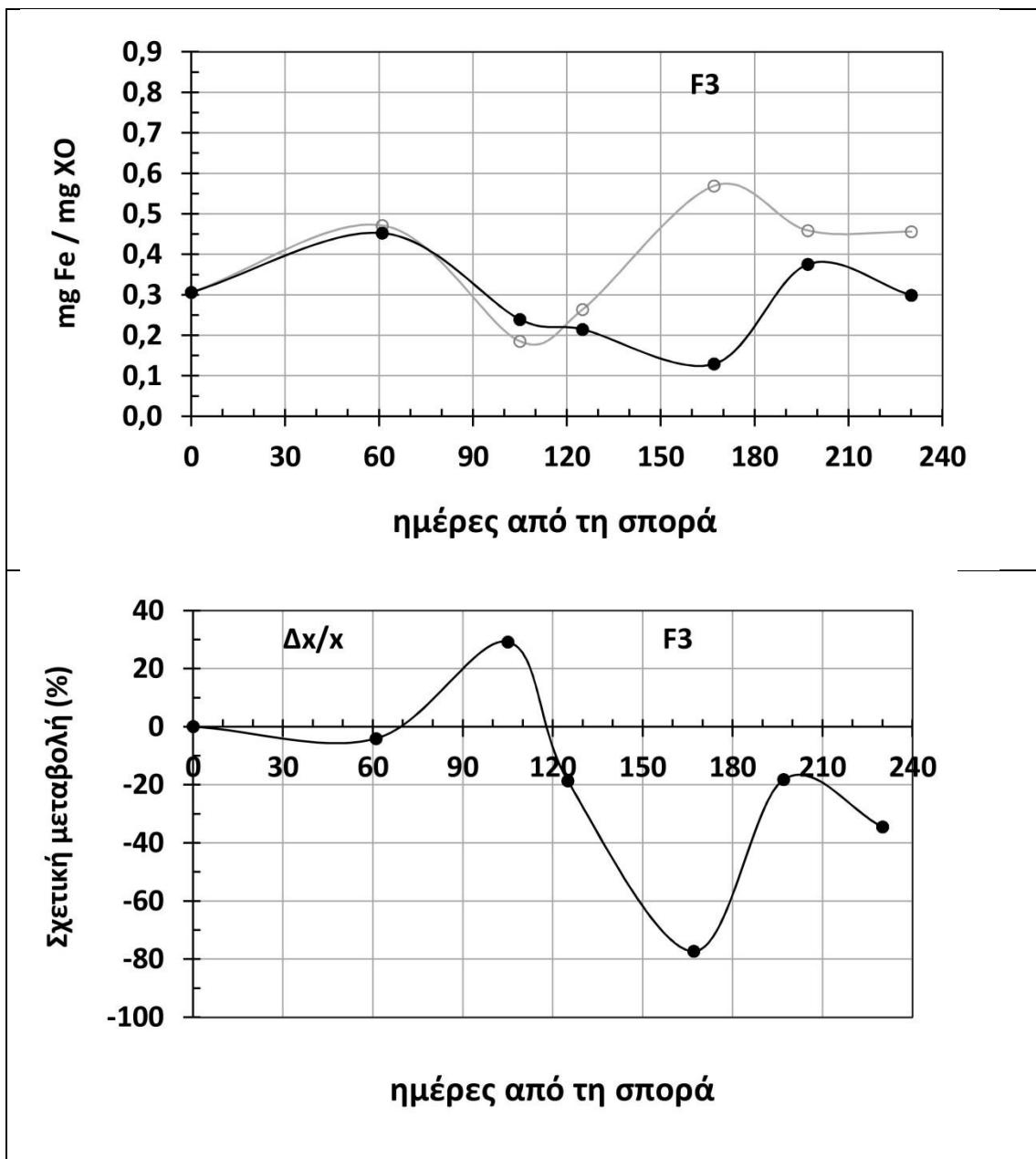
Η εφαρμογή Sulfogrow διαφοροποίησε τον λόγο σιδήρου προς χουμικά μεσα στην οργανική ύλη του ριζοστρώματος μετά την ημ100. Ο λόγος συνέχισε να κατέρχεται μέχρι και την ημ165, οπότε ολοκληρώθηκαν οι αγρονομικές εργασίες, και στη συνέχεια βλέπουμε άνοδο στο επίπεδο του 0,3 mg Fe /mg XO με στενό εύρος διακύμανσης (Εικόνα A30).



Εικόνα A29 – Η μεταβολή της συγκέντρωσης του 3^{ου} κλάσματος του σιδήρου ως προς τα χουμικά του ριζοστρώματος κατά τη διάρκεια του κύκλου της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με συμβατικό λίπασμα (C). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει τους μέσους όρους των προσδιορισμών. Οι γκριζες γραμμές απεικονίζουν το εύρος μέσα το οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της παραμέτρου.



Εικόνα A30 – Η μεταβολή της συγκέντρωσης του 3^{ου} κλάσματος του σιδήρου ως προς τα χουμικά του ριζοστρώματος κατά τη διάρκεια του κύκλου της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με Sulfogrow (SG). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει τους μέσους όρους των προσδιορισμών. Οι γκριζες γραμμές απεικονίζουν το εύρος μέσα το οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της παραμέτρου.



Εικόνα A31 – (α) Η συγκριτική απεικόνιση της πορείας των μέσων όρων και (β) η σχετική % μεταβολή της συγκέντρωσης του 3^{ου} κλάσματος του σιδήρου ως προς τα χουμικά του ριζοστρώματος μέσα στον κύκλο της καλλιέργειας που λιπάνθηκε με Sulfogrow (SG) έναντι αυτής του μάρτυρα.

Πρακτικά, το σημείο καμψής που παρατηρήθηκε στον μάρτυρα κατά την ημ105, στη περίπτωση του Sulfogrow μετατοπίστηκε κατά δύο μήνες, δηλαδή στο μάρτυρα συνέβη πριν τις αγρονομικές εργασίες, ενώ στο Sulfogrow μετά από αυτές. Μετά την ημ180 η κατάσταση στο μάρτυρα είχε πολύ μεγάλη διακύμανση, ενώ στο Sulfogrow η διακύμανση ήταν περιορισμένη και στα κάτω όρια της προηγούμενης. Η ταλάντωση που προέκυψε από τον υπολογισμό της σχετικής μεταβολής των μέσων τιμών (Εικόνα A31) δείχνει μόνο ένα μέγιστο την ημ115 (+30%) και μετά μειώνεται δραματικά στο -80% την ημ165, για να ανακάμψει στο -30% έως -20% μετά τις αγρονομικές εργασίες.

Συζήτηση

Το θέμα της εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης του στοιχειακού θείου στην κινητοποίηση του σιδήρου από την οργανική ουσία ασβεστούχου εδάφους καλλιεργούμενου με σιτάρι. Το στοιχειακό θείο προστέθηκε με την βασική λίπανση ως υλικό επικάλυψης του κόκκου του λιπάσματος σε ποσοστό 2%. Αυτό σημαίνει ότι στα 100 kg συμβατικού λιπάσματος προστίθενται δύο κιλά σκόνης στοιχειακού θείου. Αυτή η ποσότητα είναι πολύ μικρή για να θεωρηθεί ότι το προστιθέμενο στοιχειακό θείο θα λειτουργήσει ως εδαφοβελτιωτικό.

Όπως είδαμε, η εφαρμογή του Sulfogrow είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου στο κύριο στέλεχος κατά 70% και στα αδέρφια κατά 15% δύο μήνες μετά τη σπορά και κατά 110% στο κύριο στέλεχος κατά την ημ195. Πώς μπορεί να σχετίζονται αυτές οι μεταβολές με το στοιχειακό θείο που προστέθηκε με το Sulfogrow;

Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι οι βιογεωχημικοί κύκλοι του σιδήρου, του θείου και του άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους (Lee et al 2012), πάνω στη οποία στηριχθήκαμε κατά τον σχεδιασμό της πειραματικής προσέγγισης του θέματός μας. Έτσι στη συνέχεια συνοψίζουμε τα βασικά στοιχεία καθενός από αυτούς τους κύκλους, προκειμένου να ερμηνεύσουμε τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στη προηγούμενη ενότητα.

Ο βιογεωχημικός κύκλος του σιδήρου - Το οξειδοαναγωγικό σύστημα του σιδήρου (**ΟΑΣFe**), γνωστό επίσης και ως «οξειδοαναγωγικός κύκλος $Fe^{III}-Fe^{II}$ », περιλαμβάνει την οξείδωση του δισθενούς, ανηγμένου σιδήρου (Fe^{II} ή Fe^{2+}) και την αναγωγή του τριθενούς, οξειδωμένου σιδήρου (Fe^{III} ή Fe^{3+}). Αυτό το σύστημα επηρεάζεται τόσο από το δυναμικό οξειδοαναγωγής (E_h) και το pH, όσο και από τη μικροβιακή δραστηριότητα του εδαφικού περιβάλλοντος. Ο οξειδωμένος σίδηρος είναι διαλυτός σε συνθήκες $pH < 5$ και βρίσκεται με μορφή (υδρ)οξειδίων του Fe^{III} σε σχεδόν ουδέτερο pH (Lindsay 1979). Η αναγωγή του Fe^{III} ή των (υδρ)οξειδίων του Fe^{III} σε Fe^{II} πραγματοποιείται είτε αβιοτικά είτε βιοτικά σε υγρή, αέρια όσο και στερεή μορφή. Οι μηχανισμοί και οι διαδικασίες της αναγωγικής διάλυσης του Fe^{III} έχουν μελετηθεί τόσο αβιοτικά (Stumm and Sulzberger 1992) όσο και βιοτικά (Lovley et al. 2004).

Σε αναγωγικά περιβάλλοντα, τα (υδρ)οξείδια μπορούν να υποστούν αναγωγή με αβιοτικό μηχανισμό μέσω επιφανειακών διαδικασιών (Stumm and Sulzberger 1992, Tanwar et al. 2009, Catalano et al. 2010). Εναλλακτικά, η αναγωγή των (υδρ)οξειδίων του Fe^{III} μπορεί να πραγματοποιηθεί με σιδηρο-αναγωγικά βακτήρια, που συνδέονται με την οξείδωση του οργανικού άνθρακα ή H_2 (Lovley et al. 2004, Lovley 2008). Οι ενώσεις του Fe^{II} στο έδαφος είναι μια ομάδα ισχυρών αναγωγικών μέσων, η οποία μπορεί να ανάξει τα (υδρ)οξείδια του Fe^{III} και να δημιουργήσει δευτερεύοντα ορυκτά όπως ο γκαιτίτης, ο σιδηρίτης, ο μαγνητίτης και οι πράσινες σκωριάσεις (Borch et al. 2010). Οξείδωση του Fe^{II} μπορεί να συμβεί όταν η δραστηριότητα φωτοσυνθετικών μικροοργανισμών οδηγεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις περιβαλλοντικού O_2 ή όταν μεσολαβούν αναερόβια φωτοσυνθετικά βακτήρια σε χαμηλές συγκεντρώσεις O_2 (Kappler and Straub 2005).

Το ΟΑΣFe συνδέεται με τους βιογεωχημικούς κύκλους του άνθρακα (C) του αζώτου (N), του θείου (S) και του φώσφορου (P) είτε με το καθένα ξεχωριστά είτε και διαδραστικά. Το ΟΑΣFe δεν λειτουργεί μόνο ως δότης και δέκτης ηλεκτρονίων που συνδέεται με διάφορες διεργασίες αναγωγής και οξειδωσης στο έδαφος, αλλά επιπλέον παρέχει επιφάνεια για διεργασίες προσρόφησης.

Ο βιογεωχημικός κύκλος του θείου - Τα σουλφίδια του σιδήρου συνδέουν το κύκλο του θείου με το ΟΑΣFe. Αυτό υποστηρίζεται από τις διαδικασίες και τις ροές που πραγματοποιούνται στον παγκόσμιο γεωχημικό κύκλο των σουλφιδίων του σιδήρου και στην υπόθεση του «κόσμου του σιδήρου-θείου» (Rickard and Luther 2007). Η χημεία του S^{II} δείχνει ότι το H₂S και το HS⁻ είναι οι δύο κύριες μορφές θείου σε υδατικά διαλύματα που βρίσκονται σε επαφή με ιζήματα, ενώ το θειολικό ανιόν S²⁻ βρίσκεται σε αμελητέα ποσότητα (Rickard and Luther 2007).

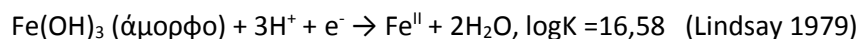
Τα σύμπλοκα των σουλφιδίων του σιδήρου σε υδατικό διάλυμα, που παράγονται από την αντίδραση του H₂S ή του HS⁻ είναι η επικρατέστερη άποψη στη βιβλιογραφία (Fig.3). Με βάση τη στοιχειομετρία, έχουν προταθεί τα υδατοδιαλυτά σύμπλοκα των σουλφιδίων του σιδήρου, όπως το Fe₂S₂ (Buffle et al. 1988), το Fe_x(HS)_{2x} (x>=2) (Davison et al. 1998) και το [Fe₂(HS)]³⁺ (Luther et al. 2003), ενώ άλλοι ερευνητές αναφέρονται στα διαλυτά σύμπλοκα των σουλφιδίων σιδήρου με τον συμβολισμό FeS_{aq} (Rickard and Morse 2005) χωρίς να γίνεται χρήση της στοιχειομετρίας. Με βάση τα παραπάνω, τα υδατοδιαλυτά σύμπλοκα των σουλφιδίων του σιδήρου μπορούν να υπάρξουν ως υδατοδιαλυτά συμπλέγματα FeS και φαίνεται ότι τα FeS_{aq} κατέχουν βασικό ρόλο στο γεωχημικό δυναμικό των οικοσυστημάτων καθώς απομακρύνουν το τοξικό H₂S (Luther et al. 2001, Luther and Rickard 2005). Επιπρόσθετα, τα συμπλέγματα FeS_{aq} φαίνεται να είναι ο απαραίτητος ενδιάμεσος σύνδεσμος κατά το σχηματισμό στερεών σουλφιδίων του Fe, όπως ο μακιναβίτης και ο σιδηροπυρίτης (Luther et al. 2003, Slowey and Brown 2007, Papadas et al. 2009). Η οξείδωση του FeS_{aq} στις επιφάνειες των (υδρ)οξειδίων Fe^{III} απελευθερώνει Fe^{II} και SO₄²⁻ στο διάλυμα. Ο διαλυτός Fe^{II} αντιδρά παραπέρα με άλλο FeS_{aq} και με αυτό τον μηχανισμό προοδευτικά σχηματίζονται ανόργανα θειούχα συστατικά του Fe. Έτσι, η εναλλαγή του S μεταξύ υδατικής και στερεής φάσης φαίνεται να ελέγχεται από τα (υδρ)οξείδια του Fe^{III} (Poulton et al. 2004, Zorfi et al. 2008).

Τα θειούχα ανόργανα συστατικά Fe είναι οι κύριες δεξαμενές αναγόμενου S σε αναερόβια υποεπιφανειακά περιβάλλοντα (Rickard and Morse 2005). Ο σχηματισμός ανόργανων θειούχων συστατικών Fe υποκινεί την ακινητοποίηση του διαλυτού Fe^{II} καθώς και τοξικά ιχνοστοιχεία (Kirk et al. 2010, Johnston et al. 2010). Ο σιδηροπυρίτης είναι ένα από τα κύρια θειούχα ανόργανα συστατικά Fe για την συμπλοκοποίηση του αναγόμενου S (Rickard and Morse 2005). Ο σιδηροπυρίτης μπορεί να σχηματίσει με (Hunger and Benning 2007) ή χωρίς (Burton et al. 2011) πρόδρομες ενώσεις όπως ο μακιναβίτης (FeS) και ο γρειγίτης (Fe₃O₄). Αυτό ενδεχομένως να προκαλεί αποσύνδεση στο χώρο μεταξύ της συσσώρευσης μονοσουλφιδίων και της σταθερότητας του σιδηροπυρίτη (Burton et al. 2011), δείχνοντας έτσι την πολυπλοκότητα της των διεργασιών της ανοργανοποίησης του Fe-S σε αναγωγικά περιβάλλοντα.

Τα ανόργανα συμπλέγματα του θειούχου σιδήρου είναι πιθανόν να οξειδωθούν όταν αναγωγικά εδάφη ή ιζήματα αναταραχθούν ή αναμιχθούν μέσα σε ένα όξινο περιβάλλον. Η οξείδωση των ανόργανων συστατικών θειούχου Fe μπορεί να συνδυαστεί με αναγωγή των (υδρ)οξειδίων του Fe^{III} (Zorfi et al. 2008, Pollok et al. 2009, Aller et al. 2010, Li et al. 2011), οδηγώντας έτσι σε οξύνιση (Boman et al. 2010, Claff et al. 2011, Keene et al. 2011) και στην αποδέσμευση διαλυτού Fe^{II} και τοξικών ιχνοστοιχείων (Kocar et al. 2010, Burton et al. 2011). Κατά την οξύνιση ανόργανων συστατικών θειούχου Fe παρατηρήθηκε ένα πλήθος βασικών ενδιάμεσων σύμπλοκων S (Burton et al. 2009, Zorfi et al. 2008) (Fig.3), στο οποίο συμπεριλαμβάνονται το στοιχειακό S (S₈⁰), το θειοθειϊκό (S₂O₃²⁻), το τριθειονικό (S₃O₆²⁻), το τετραθειονικό (S₄O₆²⁻) και το HS₃O₃⁻.

Το ΟΑΣFe δεν σχετίζεται μόνο με την ανοργανοποίηση του FeS, αλλά επιπλέον εμπλέκεται και στην οξείδωση των σουλφιδίων του Fe. Η σχέση CO₂/CO μπορεί να μειωθεί από το FeS_{aq} και να σχηματιστούν οργανικά σουλφίδια σε οριακά περιβάλλοντα (Rickard and Luther 2007). Από τα προηγούμενα διαφαίνεται ότι ο κύκλος του C και του S αλληλεπιδρούν με τον Fe^{III}-Fe^{II} οξειδοαναγωγικό κύκλο.

Ο βιογεωχημικός κύκλος του άνθρακα - Στα αναγωγικά εδάφη και ιζήματα υπάρχει μεγάλο απόθεμα οργανικής ύλης. Πρόκειται για μια θερμοδυναμικά ασταθή πηγή άνθρακα που υπόκεινται σε μικροβιακή αποδόμηση. Η μικροβιακή μετατροπή απελευθερώνει πρωτόνια και ηλεκτρόνια, τα οποία συνήθως αξιοποιούνται μέσω οξειδοαναγωγικών διαδικασιών από υποδοχείς ηλεκτρονίων (οξειδωτικά μέσα) όπως το O₂, NO₃⁻, Fe^{III}, SO₄²⁻ και CO₂ (Lindsay 1979, Bohn 1985). Αυτό μπορεί να δειχθεί με το εξής παράδειγμα:



Έχει δειχθεί (Sahrawat 2004a) ότι η έλλειψη Fe^{III} (υδρ)οξειδίων ως τερματικών υποδοχέων ηλεκτρονίων αυξάνει τη συσσώρευση οργανικής ύλης σε κατακλυσμένα εδάφη και ιζήματα. Παρατηρήθηκε μια συνεχής ελάττωση Fe^{III} πρώτης τάξης, η οποία συσχετίζεται με τον αρχικό ρυθμό ανοργανοποίησης της οργανικής ύλης σε ιζήματα κατακλυσμένα με νερό (Roden και Wetzel 2002). Έτσι, το ΟΑΣFe θεωρείται ως μία σημαντική οξειδοαναγωγική διαδικασία που συνδέει τη μείωση των (υδρ)οξειδίων του Fe^{III} με την οξείδωση (ή ανοργανοποίηση) της οργανικής ύλης.

Με την αναερόβια αποσύνθεση της οργανικής ύλης μπορούν να παραχθούν οργανικές συμπλεκτικές ενώσεις όταν το έδαφος ή το ιζηματογενές περιβάλλον γίνεται αναγωγικό (Sahrawat 2004a). Παρουσία αυτών των οργανικών συμπλεκτικών μορίων, η διάλυση των (υδρ)οξειδίων του Fe^{III} ελέγχεται θερμοδυναμικά από διεργασίες που σχετίζονται με επιφάνειες έναντι των διεργασιών μαζικής μεταφοράς (Stumm and Sulzberger 1992). Ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ οργανικών συμπλεκτικών μορίων (όπως το οξαλικό) και Fe^{III} πάνω στην επιφάνεια των (υδρ)οξειδίων του Fe^{III} μπορεί να πολώσει τους δεσμούς Fe^{III}-O, που χαλαρώνουν ή σπάζουν και ενισχύουν την απελευθέρωση Fe^{III} μέσα στο διάλυμα ως οργανικά σύμπλοκα του Fe^{III} (Ratering and Schnell 2000). Εναλλακτικά, οι ενεργές ομάδες αυτών των οργανικών συμπλεκτικών μορίων, όπως οι ομάδες του υδροξυλίου και του καρβοξυλίου μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα στις επιφάνειες των (υδρ)οξειδίων του Fe^{III}, να μεταφέρουν εσωτερικά-σφαιρικά ηλεκτρόνια και να ανάγουν δομικά τα

(υδρ)οξειδία του Fe^{III} . Οι δεσμοί Fe^{II} -O του αναγόμενου κρυσταλλικού πλέγματος σπάζουν εύκολα και απελευθερώνουν Fe^{II} στο διάλυμα (Larsen et al. 2006, Hofmann and Liang 2007, Debnath et al. 2010). Αντίθετα, ο δεσμός Fe^{II} μπορεί να δράσει πάνω στα (υδρ)οξειδία του Fe^{III} , οδηγώντας στη διάλυση αυτών των (υδρ)οξειδίων (Suter et al. 1991). Αυτή η επαγόμενη αναγωγική διάλυση των (υδρ)οξειδίων του Fe^{III} μπορεί να συνοψιστεί σε τρία βήματα: (1) μία γρήγορη διάχυση των οργανικών συμπλεκτικών μορίων στην επιφάνεια των οξειδίων και προσρόφησή τους πάνω σε αυτή, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα (2) τη μεταφορά εσωτερικών-σφαιρικών ηλεκτρονίων στην επιφάνεια των οξειδίων και την αναγωγή του Fe^{III} σε Fe^{II} . Ακολουθεί (3) η απομάκρυνση και η διάχυση του Fe^{II} στο διάλυμα (Stumm and Sulzberger 1992). Ο ρυθμός διάλυσης εξαρτάται από την επιφάνεια και τη δομή των (υδρ)οξειδίων του Fe^{III} . Άλλος ένας παράγοντας είναι η παρουσία Fe^{II} πάνω στην επιφάνεια, καθώς μπορεί να μπλοκάρει τα ενεργά σημεία των (υδρ)οξειδίων του Fe^{III} και να ελαττώσει το ρυθμό αναγωγής. Επιπλέον, ο ρυθμός διάλυσης εξαρτάται από το pH, καθώς η ελεύθερη ενέργεια των ηλεκτρονίων και η αντίδραση που προκύπτει για τη μεταφορά της, ελαττώνεται όσο το περιβάλλον γίνεται πιο αλκαλικό (Stumm and Sulzberger 1992).

Οι μικροοργανισμοί μπορούν να συνδέσουν ενζυμικά την οξείδωση της οργανικής ύλης με την αναγωγή των (υδρ)οξειδίων του Fe^{III} (Christen 2001, Roden and Wetzal 2002, Lovley et al. 2004, Beal et al. 2009, Hori et al. 2010). Έχει δημιουργηθεί ένα μοντέλο (Lovley 1995) σύμφωνα με το οποίο η οξείδωση της οργανικής ύλης σε CO_2 πραγματοποιείται όταν ο Fe^{III} δρα ως μοναδικός υποδοχέας ηλεκτρονίων. Σε αυτό το μοντέλο, μονομερείς ενώσεις όπως σάκχαρα και αμινοξέα, λιπαρά οξέα, και μονο-αρωματικά μόρια υδrolύθηκαν από μικροβιακά ένζυμα, σχηματίστηκε H_2 και οξειδώθηκαν σε CO_2 και H_2O από μικροοργανισμούς που ανάγουν Fe^{III} .

Οι χουμικές ουσίες μπορούν να λειτουργήσουν σαν όχημα μεταξύ μικροοργανισμών που ανάγουν Fe^{III} και αδιάλυτων (υδρ)οξειδίων του Fe^{III} και έτσι γίνεται δυνατή η σύνδεση της οξείδωσης της οργανικής ύλης με την αναγωγή των (υδρ)οξειδίων του Fe^{III} σε αναγωγικά εδάφη ή ιζήματα (Lovley et al. 1996, Kappler et al. 2004, Jiang and Kappler 2008, Rakshit et al. 2009). Οι μικροοργανισμοί μπορούν να ανάγουν τον Fe^{III} με απευθείας ή με έμμεση επαφή με αδιάλυτα (υδρ)οξειδία του Fe^{III} παρουσία αδιάλυτων χουμικών ουσιών. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με το μοντέλο που πρότεινε ότι οι χουμικές ουσίες προερχόντουσαν από την αποσύνθεση της εδαφικής οργανικής ύλης και ότι ήταν αδρανείς και αντιστεκόντουσαν τη σήψη στο έδαφος για πολλά χρόνια.

Οι ομάδες κινόνης ενεργούν ως οι κύριοι υποδοχείς ηλεκτρονίων μέσα στις χουμικές ουσίες, και οι αναγόμενες μορφές τους μπορούν να μεταφέρουν ηλεκτρόνια στον Fe^{III} στην υδατική ή στη στερεή φάση (Scott et al. 1998, Nurmi and Trathyek 2002, Cory και McKnight 2005, Aeschbacher et al. 2010). Η μικροβιακή μεταφορά ηλεκτρονίων εξαρτάται από τη συγκέντρωση της υπάρχουσας χουμικής ουσίας. Μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω χουμικών ουσιών σε (υδρ)οξειδία του Fe^{III} δεν πραγματοποιείται σε υδατικά περιβάλλοντα, όπου οι χουμικές ουσίες βρίσκονται κάτω από το όριο των 5 mg C ανά λίτρο (Jiang and Kappler 2008). Η δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων εξαρτάται από τη χημική δομή των χουμικών ουσιών και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες κάτω από τις οποίες παράγονται οι χουμικές ουσίες (Lovley και Blunt-Harris 1999, Struyk και Sposito 2001, Bauer et al. 2007). Η

διαλυμένη οργανική ύλη λειτουργεί ως ο πιο αξιόπιστος μεταφορέας ηλεκτρονίων στα ιζήματα και στα υδάτινα οικοσυστήματα, κατά ένα μέρος εξ' αιτίας της συνεχούς παρουσίας της και κατά ένα άλλο μέρος λόγω των λειτουργικών ομάδων κινόνης και των μεταλλο-δεσμευτικών τμημάτων που μπορεί να έχει (Hakala και Weber 2007, Fimmen et al. 2007, Zhang and Weber 2009).

Επομένως, το ΟΑΣFe συσχετίζεται δυναμικά με τον βιογεωχημικό κύκλο του άνθρακα σε ένα αναγωγικό περιβάλλον και ο συνδυασμός της ανοργανοποίησης της οργανικής ύλης με το ΟΑΣFe μπορεί να συμβάλλει σημαντικά διασυνδέοντας με τον κύκλο του θείου.

Όμως το περιβάλλον του ριζοστρώματος στην περίπτωση μας ήταν οξειδωτικό. Από τα αποτελέσματα της δυναμικής συμπεριφοράς των κλασμάτων του σιδήρου φαίνεται ότι το ΟΑΣFe εξακολουθεί να είναι ενεργό. Συνθέτοντας τα ευρήματα αυτής της εργασίας, βλέπουμε ότι η προσθήκη στοιχειακού θείου μαζί με το λίπασμα διαφοροποίησε σε πολλά σημεία τη συμπεριφορά των παραμέτρων του ριζοστρώματος που εξετάστηκαν. Το pH δεν μειώθηκε, αλλά αντίθετα το σύστημα λειτούργησε ως ρυθμιστικό (Εικόνα A4α, ημέρες 90-120). Επίσης, η καλλιέργεια εμφάνισε δύο φάσεις, μία φάση μέχρι την ημ110 και μία φάση μετά την ημ110 η οποία συμπεριελάμβανε ζιζανιοκτονία και επιφανειακή λίπανση με συμβατικό λίπασμα. Η οργανική ύλη διαφοροποιήθηκε μετά τις αγρονομικές εργασίες, όπου ο μάρτυρας εμφάνισε πολύ υψηλότερη οργανική ύλη. Η καλλιέργεια μάρτυρας είχε πολύ περισσότερα ζιζάνια από την καλλιέργεια Sulfogrow. Κατά συνέπεια, με τη ζιζανιοκτονία, το νεκρό ριζικό σύστημα των ζιζανίων φαίνεται ότι προστέθηκε στην ήδη υπάρχουσα οργανική ύλη (Εικόνα A7α).

Η περιεκτικότητα σε χουμικά ήταν χαμηλότερη πριν την ημ110 και υψηλότερη μετά τη ζιζανιοκτονία και την επιφανειακή λίπανση. Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι τα σημεία των μορίων των χουμικών που αντιδρούν κατά τη μέθοδο προσδιορισμού έχουν τεθεί εκτός λειτουργίας (είτε έχουν καταστραφεί, είτε έχουν αδρανοποιηθεί με κάποιο τρόπο, είτε έχει υπάρξει μετασχηματισμός). Η δυναμική της συμπεριφοράς των χουμικών είναι ένα σημείο που απαιτεί παραπέρα μελέτη (Εικόνα A10α). Το ποσοστό των χουμικών στην οργανική ύλη του ριζοστρώματος ήταν χαμηλότερο από την ημ60 έως την ημ110 και υψηλότερο μετά τις αγρονομικές εργασίες (Εικόνα A13α). Αυτά τα ευρήματα δείχνουν ότι τα χουμικά συμμετείχαν στις διεργασίες του ριζοστρώματος που ενδεχομένως να οφείλονται στην παρουσία ή στις μετατροπές του στοιχειακού θείου.

Από τα προηγούμενα προκύπτει ότι υπάρχουν τρεις χαρακτηριστικές περιόδους με διαφορετική δυναμική η καθημία: η περίοδος μεταξύ 60 και 110 ημερών, που χρονικά εκτείνεται από μισά Ιανουαρίου έως αρχές Μαρτίου (βλαστητικό στάδιο), η περίοδος των αγρονομικών επεμβάσεων (επιφανειακή λίπανση και ζιζανιοκτονία) και η περίοδος μεταξύ 170 και 230 που χρονικά εκτείνεται από αρχές Μαΐου μέχρι τέλος Ιουνίου (μετά την ζιζανιοκτονία και την επιφανειακή λίπανση, που περιλαμβάνει το αναπαραγωγικό στάδιο).

Όσον αφορά τα κλάσματα του σιδήρου του ενεργού ριζοστρώματος, δεν εκχυλίστηκε σίδηρος στο 1^ο κλάσμα, ενώ υπήρχε στα υπόλοιπα τρία κλάσματα. Τα κλάσματα εμφάνισαν δυναμική συμπεριφορά τόσο στην καλλιέργεια μάρτυρα όσο και στην καλλιέργεια

Sulfogrow. Η παρουσία του Sulfogrow διαφοροποίησε τη δυναμική συμπεριφορά των κλασμάτων σε αρκετά σημεία. Συνθέτοντας τις δυναμικές των κλασμάτων προέκυψε η εξής εικόνα. Κατά την περίοδο 60-110 ημερών το 2^ο κλάσμα ήταν πλουσιότερο σε σίδηρο (σίδηρος στα οξείδια σιδήρου μαγγανίου, Εικόνα A16α), το 3^ο κλάσμα ήταν χαμηλότερο την ημ60 και υψηλότερο την ημ110 (σίδηρος στην οργανική ύλη – χουμικά, Εικόνα A19α), και το 4^ο κλάσμα πολύ χαμηλότερο την ημ60 και ίδιο την ημ110 (σίδηρος στην ανόργανη ύλη του εδάφους, Εικόνα A22α). Κατά την περίοδο από την ημ170 και μετά, το 2^ο κλάσμα υπολειπόταν κατά 20%, το 3^ο κλάσμα υπολειπόταν κατά 70% αλλά ανήλθε στα επίπεδα του μάρτυρα (Εικόνα A19α), ενώ το 4^ο κλάσμα ήταν κυμάνθηκε ελαφρά (Εικόνα A22α). Η τάση ταλάντωσης μεταξύ 3^{ου} και 4^{ου} κλάσματος ήταν αντίθετη, γεγονός το οποίο μπορεί να υποδηλώνει και μετακίνηση σιδήρου μεταξύ των κλασμάτων

Στην τελευταία ενότητα εξετάσαμε τη δυναμική του 3^{ου} κλάσματος, δηλαδή αυτού που σχετίζεται με την οργανική ύλη, ως προς τη δυναμική της οργανικής ύλης, καθώς και τη δυναμική των χουμικών. Κατά την περίοδο μεταξύ 60-110 ημερών η οργανική ύλη ήταν φτωχότερη σε σίδηρο κατά 20% την ημ60 αλλά με περίπου ίδιο επίπεδο σιδήρου σε σχέση με τον μάρτυρα (Εικόνα A28α). Αν όλος ο σίδηρος της οργανικής ύλης σχετίζεται με τα χουμικά, τότε φαίνεται ότι ο λόγος σιδήρου του 3^{ου} κλάσματος προς χουμικά (βάρος κατά βάρος) ήταν υψηλότερος κατά 30% στο τέλος αυτής της περιόδου, ενώ η τάση συμμεταβολής ήταν ίδια σε μάρτυρα και Sulfogrow (μείωση του λόγου και στα δύο ριζοστρώματα με χαμηλότερο στο Sulfogrow). Στο τέλος των αγρονομικών επεμβάσεων, ο μάρτυρας είχε πολύ υψηλότερο λόγο σιδήρου προς χουμικά, ενώ στην περίπτωση του Sulfogrow ο λόγος εμφάνισε τη χαμηλότερη τιμή. Κατά την ημ 197 ο λόγος στο μάρτυρα είχε μειωθεί ενώ στο Sulfogrow είχε αυξηθεί μεν αλλά σε επίπεδο χαμηλότερο του μάρτυρα κατά 20%. Στο τέλος της καλλιέργειας αυτή η διαφορά είχε πλησιάσει το 35%.

Κατά συνέπεια, το σενάριο το οποίο προκύπτει από την παραπάνω ανάλυση είναι ότι η ενσωμάτωση στοιχειακού θείου σε ποσοστό μέχρι 2% στην ποσότητα του συμβατικού λιπάσματος, δεν λειτούργησε μεν ως εδαφοβελτιωτικό κατά την παραδοσιακή έννοια της μείωσης του pH, αλλά επέδρασε στα κλάσματα του σιδήρου του ριζοστρώματος καθώς και στο λόγο σιδήρου προς χουμικά. Η δυναμική των μεταβολών του λόγου δείχνει να αποτελεί μέρος της ερμηνείας της δυναμικής συμπεριφοράς του σιδήρου στο υπέργειο μέρος της καλλιέργειας. Το στοιχειακό θείο μετατρέπεται σε θειικά, ένα μέρος από τα οποία ενδεχομένως να ξαναμετατρέπεται σε στοιχειακό θείο με τη συμμετοχή του σιδήρου και των χουμικών. Επειδή όμως το περιβάλλον του ριζοστρώματος είναι οξειδωτικό, ενδεχομένως να στις διεπιφάνειες να υπάρχουν τοπικά αναγωγικές συνθήκες δημιουργούμενες από το ριζικό σύστημα. Ένα τέτοιο σενάριο μηχανισμού θα εξηγούσε την παρατεταμένη δράση του Sulfogrow στην αύξηση της ξηρής μάζας του υπέργειου (όπως έχει δείχθει από τον Σιγάλα, 2015), οπότε το στοιχειακό θείο φαίνεται ότι μάλλον ενεργεί ως βιοδιεργέρτης άμεσα ή μέσω των χουμικών (σύμφωνα με τον ορισμό των “biostimulants”, Chorianopoulou et al. 2016).

Συμπεράσματα

Η καλλιέργεια που λιπάνθηκε με Sulfogrow παρουσίασε συνοπτικά τις παρακάτω διαφοροποιήσεις ως προς την καλλιέργεια αναφοράς:

Την ημέρα 60

Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κύριο στέλεχος ήταν αυξημένη κατά 75%.

Η συγκέντρωση των χουμικών ήταν μειωμένη κατά 15%, τόσο ανά μονάδα μάζας ριζοστρώματος, όσο και ανά μονάδα μάζας της οργανικής ύλης του ριζοστρώματος.

Η συγκέντρωση του σιδήρου του προσροφημένου στην οργανική ύλη του ριζοστρώματος ήταν μειωμένη κατά 20%.

Η συγκέντρωσ του σιδήρου που σχετίζεται με τα σωματίδια της αργίλου ήταν μειωμένη κατά 60%.

Ο λόγος σιδήρου προς χουμικά παρέμεινε σταθερός.

Μεταξύ των ημερών 60 – 110

Το pH διατηρήθηκε σταθερό στο 7,8 έναντι του μάρτυρα που παρουσίασε ευρεία διακύμανση.

Τα χουμικά ήταν χαμηλότερα κατά -15% έως -10% με τάση μείωσης της διαφοράς με το μάρτυρα.

Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με τα οξείδια ήταν αυξημένη προοδευτικά έως και -30%.

Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με την οργανική ύλη αυξήθηκε προοδευτικά από -20% σε +20%.

Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με την άργιλο από -60% ανήλθε στα επίπεδα του μάρτυρα.

Ο λόγος σιδήρου προς χουμικά αυξήθηκε προοδευτικά μέχρι και 30% (δηλαδή αυξανόταν ο σίδηρος ανά μονάδα μάζας χουμικών).

Κατά τις αγρονομικές επεμβάσεις (ημέρες 146-167)

Τα χουμικά του ριζοχώματος αυξήθηκαν προοδευτικά μέχρι και 40%.

Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με τα οξείδια ήταν μειωμένη κατά περίπου 25%.

Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με την οργανική ύλη ήταν μειωμένη μέχρι και 70%.

Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με την άργιλο ήταν αυξημένη κατά 70%.

Ο λόγος σιδήρου προς χουμικά ήταν μειωμένος μέχρι και 80%.

Κατά τις ημέρες 170 – 230

Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κύριο στέλεχος ήταν αυξημένη κατά 110% και στα αδέρφια κατά 60%.

Το pH επανήλθε στο 7,8 έναντι του μάρτυρα που παρέμεινε στο 7,9.

Η οργανική ύλη ήταν σε χαμηλότερα επίπεδα, αλλά μειώθηκε με πιο αργό ρυθμό με αποτέλεσμα να είναι αυξημένη κατά 20% στο τέλος της καλλιέργειας.

Τα χουμικά ήταν σε υψηλότερα επίπεδα από 10% έως και 20%. Λόγω των μεταβολών της περιεκτικότητας της οργανικής ύλης στο ριζόστρωμα το τέλος της καλλιεργητικής περιόδου χαρακτηρίστηκε από δραματική μείωση της περιεκτικότητας της οργανικής ύλης σε χουμικά από το +65% στο -15%.

Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με τα οξείδια από -20% επανήλθε στα επίπεδα του μάρτυρα.

Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με την οργανική ύλη από -70% αυξήθηκε στα επίπεδα του μάρτυρα (ημέρα 190) και ξαναμειώθηκε κατά 50% στο τέλος της καλλιέργειας.

Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κλάσμα που σχετίζεται με την άργιλο μειώθηκε δραματικά και μετά την ημέρα 190 διατηρήθηκε μειωμένη κατά 30%.

Ο λόγος σιδήρου προς χουμικά διατηρήθηκε μειωμένος περί το 30% μετά την ημέρα 190.

Βιβλιογραφία

- Adams A.E., MacKenzie W.S., and Guilford C. (1984). Atlas of Sedimentary Rocks Under the Microscope. William Clowes Ltd., Essex, Great Britain, pg. 78-81.
- Aeschbacher M., Sander M., Schwarzenbach R.P. (2010). Novel electrochemical approach to assess the redox properties of humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 44,87–93.
- Agemian H. and Chau A. S. Y. (1976). A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in dediments. *Analyst(London)*, 101, 761-767.
- Aller R.C., Madrid V., Chistoserdov A., Aller J.Y., Heilbrum C. (2010). Unsteady diagenetic processes and sulfur biogeochemistry in tropical deltaic muds: implications for oceanic isotope cycles and the sedimentary record. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74,4671–4692.
- Azevedo R.A., Lea P.J. (2011). Research on abiotic and biotic stress—what next? *Ann. Appl. Biol.* 159, 317–319.
- Bauer M., Heitmann T., Macalady D.L., Blodau C. (2007). Electron transfer capacities and reaction kinetics of peat dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 41,139–145.
- Beal E.J., House C.H., Orphan V.J. (2009). Manganese- and iron-dependent marine methane oxidation. *Science* 325,184–187.
- Boggs Jr. Sam (2006). Principles of Sedimentology and Stratigraphy (4th ed.). Pearson Education Inc., Upper Saddle River, NJ, pg. 217-223.
- Bohn H.L. (1985). Oxidation and reduction. In: Bohn HL (ed) Soil chemistry. Wiley, New York, pp 262–289.
- Boman A., Fröjdö S., Backlund K., Åström M.E. (2010). Impact of isostatic land uplift and artificial drainage on oxidation of brackish-water sediments rich in metastable iron sulfide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74,1268–1281.
- Borch T., Kretzschmar R., Kappler A., Van Cappellen P., Ginder-vogel M., Voegelin A., Campbell K. (2010). Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environ. Sci. Technol.* 44,15–23.
- Buffle J., de Vitre R.R., Perret D., Leppard G.G. (1988). Combining field measurements for speciation in non perturbable waters. In: Kramer J.R. Jr, Allen H.E. (eds) Metal speciation: theory, analysis and application. Lewis Publishers, Boca Raton, pp 99–124.
- Burns G.R. (1967). Oxidation of sulphur in soils. *Tech. Bull. No. 13*. The Sulphur Institute, Washington. Page 41.
- Burton E.D., Bush R.T., Johnston S.G., Sullivan L.A., Keene A.F. (2011). Sulfur biogeochemical cycling and novel Fe–S mineralization pathways in a tidally re-flooded wetland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75,3434–3451.

- Canellas L.P., Martínez-Balmori D., Médici L.O., Aguiar N.O., Campostrini E., Rosa R.C., Facanha A., Olivares F.L. (2013). A combination of humic substances and *Herbaspirillum seropedicae* inoculation enhances the growth of maize (Zeamays L.). *Plant Soil* 366, 119–132.
- Canellas L.P., Olivares F.L., (2014). Physiological responses to humic substances as plant growth promoter. *Chem. Biol. Technol. Agric.* 1, 1–11.
- Catalano J.G., Fenter P., Park C., Zhang Z., Rosso K.M. (2010). Structure and oxidation state of hematite surfaces reacted with aqueous Fe(II) at acidic and neutral pH. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1498–1512.
- Chen Y., De Nobili M., Aviad T. (2004). Stimulatory effects of humic substances on plant growth. In: Magdoff, F., Weil, R.R. (Eds.), *Soil Organic Matter in Sustainable Agriculture*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Chorianopoulou S. N., G. I. Saridis, P. Sigalas, M. Margetis, D. Benardos, H. Mavrogiannis, D. L. Bouranis. Enhancing plant nutrition via S⁰-based rhizosphere engineering: The application of a new generation of S⁰-coated fertilizer to durum wheat crop. *Proceedings of the 10th Jubilee Plant Sulfur Workshop: Fundamental, Environmental and Agricultural Aspects*, Springer, *in press*.
- Chorianopoulou S., A. Venieraki, F. Maniou, H. Mavrogiannis, D. Benardos, P. Katinakis and D. Bouranis (2016) Sulfogrow[®]: A new type of plant biostimulant? *Proceedings of the 13th International Conference on Protection and Restoration of the Environment*, Mykonos island, Greece, July 3rd – 7th, *in press*.
- Christen K. (2001). Linking iron with carbon sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 35, 98A–99A.
- Claff S.R., Burton E.D., Sullivan L.A., Bush R.T. (2011) Metal partitioning dynamics during the oxidation and acidification of sulfidic soil. *Chem. Geol.* 286, 146–157.
- Collison J.D. (1989). *Sedimentary Structures*. The University Printing House, Oxford, Great Britain, pg. 159-164.
- Cory R.M., McKnight D.M. (2005). Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8142–8149.
- Darwinkel A. (1973). Patterns of tillering and grain production of winter wheat at a wide range of plant densities. *Netherlands journal of agricultural science* 26, 383-398.
- Davison W., Phillips N., Tabner B.J. (1998). Soluble iron sulfide species in natural waters: reappraisal of their stoichiometry and stability constants. *Aquat. Sci.* 377, 193–203.
- Fimmen R.L., Cory R.M., Chin Y.P., Trouts T.D., McKnight D.M. (2007). Probing the oxidation–reduction properties of terrestrially and microbially derived dissolved organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3003–3015.

- Gardiner J. (1974). The chemistry of Cd in natural water. *Water Res.*, 8, 157-164
- Germida, J.J., Jansen, H.H. (1993). Factors affecting the oxidation of elemental sulfur in soils. *Fertil. Res.*, 35, 101-114.
- Gibbs R. J. (1973). Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science*, 180, 71-73.
- Grayston S.J. and Germida J.J. (1990). Influence of crop rhizospheres on populations and activity of heterotrophic sulfur-oxidizing microorganisms. *Soil Biol. Biochem.* 22, 457-463.
- Hager A., (2003). Role of the plasma membrane H⁺-ATPase in auxin-induced elongation growth: historical and new aspects. *J. Plant Res.* 116, 483–505.
- Hakala J.A.C.Y., Weber E.J. (2007). Influence of dissolved organic matter and Fe(II) on the abiotic reduction of pentachlorobenzene. *Environ. Sci. Technol.* 41,7337–7342.
- Harnmeijer Jelte P. (2003). *Banded Iron-Formations: A Continuing Enigma of Geology.* University of Washington, WA, USA.
- Heyne, E.G. (1987). *Wheat and wheat improvement.* 2nd edition. Madison, Wisconsin, USA. P.32-40.
- Hofmann A., Liang L. (2007). Mobilization of colloidal ferrihydrite particles in porous media—An inner-sphere complexation approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71,5847–5861.
- Hori T., Müller A., Igarashi Y., Conrad R., Friedrich M.W. (2010). Identification of iron-reducing microorganisms in anoxic rice paddy soil by ¹³C-acetate probing. *ISME J.* 4,267–278.
- Hu C.J., Bai C., Zheng X.D., Wang Y.M., Wang Y. (2002). Characterization and functional analysis of the siderophore – iron transporter CaArn1p in *Candida albicans*. *J. Biol. Chem.* 598-605.
- Hunger S., Benning L.G. (2007). Greigite: a true intermediate on the polysulfide pathway to pyrite. *Geochem. Trans.* 8,1.
- Jackson Julia A. (1997). *Glossary of Geology.* American Geologic Institute, Ventura Publisher, Alexandria, VA, pg. 335-336.
- Jansen H.H. (1990). Elemental sulphur oxidation as influenced by plant growth and degree of dispersion within soil. *Can. J. Soil Sci.* 70, 499-502.
- Jenne E. A. (1968). Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water. The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. *Trace Inorganics in Water.* A. Chem. Ser. 73, 337-387
- Jiang J., Kappler A. (2008). Kinetics of microbial and chemical reduction of humic substances: implications for electron shuttling. *Environ. Sci. Technol.* 42,3563–3569.

- Jiang J., Kappler A. (2008). Kinetics of microbial and chemical reduction of humic substances: implications for electron shuttling. *Environ. Sci. Technol.* 42,3563–3569.
- Johnston S.G., Burton E.D., Bush R.T., Keene A.F., Sullivan L.A., Smith D., Martens M.A., McElnea A.E., Ahern C.R., Powell B. (2010). Abundance and fractionation of Al, Fe and trace metals following tidal inundation of a tropical acid sulfate soil. *Appl. Geochem.* 25,323–335.
- Kappler A., Benz M., Schink B., Brune A. (2004). Electron shuttling via humic acids in microbial iron(III) reduction in a freshwater sediment. *FEMS Microbiol. Ecol.* 47,85–92.
- Kappler A., Straub K.L. (2005). Geomicrobiological cycling of iron. *Rev. Mineral Geochem.* 59,85–108.
- Keene A.F., Johnston S.G., Bush R.T., Sullivan L.A., Burton E.D., McElnea A.E., Ahern C.R., Powell B. (2011). Effects of hyper-enriched reactive Fe on sulfidisation in a tidally inundation acid sulfate soil wetland. *Biogeochemistry* 103,263–279.
- Kirk M.F., Roden E.E., Crossey L.J., Brealey A.J., Spilde M.N. (2010). Experimental analysis of arsenic precipitation during microbial sulfate and iron reduction in model aquifer sediment reactors. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 74,2538–2555.
- Kocar B.D., Borch T., Fendorf S. (2010). Arsenic repartitioning during biogenic sulfidization and transformation of ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74,980–994.
- Larsen O., Postma D., Jakobsen R. (2006). The reactivity of iron oxides towards reductive dissolution with ascorbic acid in a shallow sandy aquifer (Rømø, Denmark). *Geochim. Cosmochim. Acta* 70,4827–4835.
- Lee Y., Kim S., Lazar P., Moon J.C., Hwang S., Thangapandian S. (2012). Comparative molecular modeling study of *Arabidopsis* NADPH-dependent thioredoxin reductase and its hybrid protein. *PLoS ONE* 7,279.
- Leeder Mike (2006). *Sedimentology and Sedimentary Basins*. Blackwell Publishing, Malden, MA, pg. 20-21, 70-73.
- Li X., Cutter G.A., Thunell R.C., Tappa E., Gilhooly W.P. III, Lyons T.W., Astor Y., Scranton M.I. (2011). Particulate sulfur species in the water column of the Cariaco Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75,148–163.
- Lindsay WL (1979) Iron. In: Lindsay WL (ed) *Chemical equilibria in soils*. Wiley, New York, pp 1–160.
- Loganathan P. and Bureau R. G. (1973). Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese and iron. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37,1277-1293
- Loring D. H. (1976). The distribution and partition of zinc, copper and lead in the sediments of the Saguenay Fiord. *Can. J. Earth Sci.*, 13, 960-971.

- Lovley D.R. (1995). Microbial reduction of iron, manganese, and other metals. *Adv. Agron.* 54,175–231.
- Lovley D.R. (2008) Extracellular electron transfer: wires, capacitors, iron lungs, and more. *Geobiology* 6,225–231.
- Lovley D.R., Blunt-Harris E.L. (1999). Role of humic-bound iron as an electron transfer agent in dissimilatory Fe(III) reduction. *Appl. Environ. Microbiol.* 65,4252–4254.
- Lovley D.R., Coates J.D., Blunt-Harris E.L., Phillips E.J.P., Woodward J.C. (1996). Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature* 382,445–448.
- Lovley D.R., Holmes D.E., Nevin K.P. (2004) Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Adv. Microb. Physiol.* 49,219–286.
- Luther G.W. III, Glazer B., Ma S., Trouwborst R., Shultz B., Druschel G., Kraiya C. (2003). Iron and sulfur chemistry in a stratified lake: evidence for iron-rich sulfide complexes. *Aquat. Geochem.* 9,87–110.
- Luther G.W. III, Rickard D.T. (2005). Metal sulfide cluster complexes and their biogeochemical importance in the environment. *J. Nanopart Res.* 7,713–733.
- Luther G.W. III, Rozan T.F., Taillefert M., Nuzzio D.B., Di Meo C., Shank T.M., Lutz R.A., Craig Cary S. (2001). Chemical speciation drives hydrothermal vent ecology. *Nature* 410,813–816.
- Malo B. A. (1977). Partial extraction of metals from aquatic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 11, 277-282.
- Middleton Gerard V. (2003). *Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, pg. 124-125, 130-133, 159-160, 367-368, 376-384, 486-489, 555-557, 701-702.
- Nardi S., Pizzeghello D., Muscolo A., Vianello A., (2002). Physiological effects of humic substances on higher plants. *Soil Biol. Biochem.* 34, 1527–1536.
- Nardi, S., Concheri, G., Pizzeghello, D., Sturaro, A., Rella, R., Parvoli, G., (2000). Soil organic matter mobilization by root exudates. *Chemosphere* 41, 653–658.
- Nissenbaum A. (1972). Organic geochemistry of Dead Sea sediments. *Earth Sci.*, 21, 143-154.
- Nurmi J.T., Trathyek P.G. (2002). Electrochemical properties of natural organic matter (NOM), fractions of NOM, and model biogeochemical electron shuttles. *Environ. Sci. Technol.* 36,617–624.
- Papadas I.T., Katerinopoulos L., Gianni A., Zacharias I., Deligiannakis Y. (2009). A theoretical and experimental physicochemical study of sulfur species in the anoxic lagoon of Aitoliko-Greece. *Chemosphere* 74,1011–1017.
- Papakosta–Tasopoulou, D. (2008). *Cereals*. Edition Syghroni Paidia, Thessaloniki, 415.

- Parrish J. Michael (1991). *The Process of Fossilization*. Belhaeven Press, Oxford, UK, pg. 95-97.
- Pettijohn, Potter, and Siever (1987). *Sand and Sandstone*. Springer-Verlag Publishing Inc., New York, NY, pg. 50-51.
- Pollok K., Hellige K., Harries D., Peiffer S. (2009). Redox processes at the nanoscale: a TEM perspective of iron sulphide–iron (oxyhydr) oxide reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73,A1039– A1039.
- Possek H. S., Anderson F. J., and Weber W. J. Jr. (1968). Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide. *Environ. Sci. Technol.*,12, 1087-1093.
- Poulton S.W., Krom M.D., Raiswell R. (2004). A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr)oxide minerals towards dissolved sulfide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68,3703–3715.
- Presley E. J., Kolodny Y., Nissenbaum A., and Kaplan I. R. (1972). Early diagenesis in a reducing fjord Saanich Inlet, British Columbia II. Trace element distribution in interstitial water and sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 36. 1073-1090.
- Rakshit S., Uchimiya M., Sposito G. (2009). Iron(III) bioreduction in soil in the presence of added humic substances. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73,65–71.
- Ratering S., Schnell S. (2000). Nitrate-dependent iron(II) oxidation in paddy soil. *Environ. Microbiol.* 3,100–109.
- Rawson, H.M., Hindmarsh, J.H., Fischer, R.A. and Stockman, Y.M., (1983). Changes in leaf photosynthesis with plant ontogeny and relationships with yield per ear in wheat cultivars and 120 progeny. *Aust. J. Plant Physiol.*, 10, 503-514.
- Rickard D., Luther G.W. III (2007). Chemistry of iron sulfides. *Chem. Rev.* 107,514–562.
- Rickard D., Morse J.W. (2005). Acid volatile sulfide (AVS). *Mar. Chem.* 97,141–197.
- Roden E.E., Wetzel R.G. (2002). Kinetics of microbial Fe(III) oxide reduction in fresh water sediments. *Limnol. Oceanogr.* 47,198–211.
- Sahrawat K.L. (2004a). Organic matter accumulation in submerged soils. *Adv. Agron.* 81,169–201.
- Scholle Peter (1979). *Constituents, Textures, Cements, and Porosities of Sandstones and Associated Rocks*. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, pg. 43-45.
- Scott D.T., McKnight D.M., Blunt-Harris E.L., Kolesar S.E., Lovley D.R. (1998). Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* 32,2984–2989.

- Simmons S.R. (1987). Growth, development, and Physiology. Chapter 3. In: EG Heyne, ed. *Wheat and Wheat Improvement*, Edition 2. ASA Inc, CSSA, Inc and SSS of America Inc, Madison Wisconsin, USA. 77-104.
- Slowey A.J., Brown G.E. (2007). Transformation of mercury, iron, and sulfur during the reductive dissolution of iron oxyhydroxide by sulfide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71,877–894.
- Somani L.L. and Totawat K.L. (1998). Soil conditioners and amendments. Agrotechpub. Academy, Udaipur. 1st edition. pp: 28-160.
- Sprengel J. (1826). About plant humus, humic acids and salts of humic acids. *Treatise on Chemistry*, 239, 573-576.
- Stow Dorrik Av. (2005). *Sedimentary Rocks in the Field*. Academic press - Manson Publishing, London, UK, pg. 218.
- Struyk Z., Sposito G. (2001). Redox properties of standard humic acids. *Geoderma* 102,329–346.
- Stumm W., Sulzberger B. (1992) The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochim Cosmochim Acta* 56,3233–3257.
- Suter D., Banwart S., Stumm W. (1991). Dissolution of hydrous iron (III) oxides by reductive mechanisms. *Langmuir* 7,809–813.
- Tanwar K.S., Petitto S.C., Ghose S.K., Eng P.J., Trainor T.P. (2009). Fe(II) adsorption on hematite(0001). *Geochim Cosmochim Acta* 73,4346–4365.
- White J., Edwards J. (2007). Wheat growth and development. PROCROP. State of the New South Wales through NSW Department of Primary Industries.
- Whitehead D. C., Tinsley J. (1963). The biochemistry of humus formation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 14, 849–857.
- Yang K., Zhu J., Zhang M., Yan Q., Sun O.J. (2010). Soil microbial biomass carbon and nitrogen in forest ecosystems of Northeast China: A comparison between natural secondary forest and larch plantation. *Journal of Plant Ecology*, 3, 175–182
- Zandonadi D.B., Canellas L.P., Facanha A.R. (2007). Indoleacetic and humic acids induce lateral root development through a concerted plasma membrane and tonoplast H⁺ pumps activation. *Planta* 225, 1583–1595.
- Zhang H.C., Weber E.J. (2009). Elucidating the role of electron shuttles in reductive transformations in anaerobic sediments. *Environ. Sci. Technol.* 43,1042–1048.
- Zopfi J., Böttcher M.E., Jørgensen B.B. (2008). Biogeochemistry of sulfur and iron in Thioploca-colonized surface sediments in the upwelling area off central Chile. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72,827–843.

Παπακώστα - Τασοπούλου Δ. (2012) Ειδική γεωργία σιτηρά & ψυχανθή, Σύγχρονη Παιδεία, 31-109, 111-148.

Σιγάλας Π. (2016) Επίδραση του στοιχειακού θείου στην αποδοτικότητα της χρήσης των θειϊκών από φυτά σίτου καλλιεργούμενα σε ασβεστούχο έδαφος. Πτυχιακή Μελέτη. Γ.Π.Α.