



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria Agroalimentària
i de Biosistemes de Barcelona

ESTUDI COMPARATIU DE LA MINERALITZACIÓ DEL NITROGEN DE DIFERENTS MATERIES ORGÀNIQUES EN CONDICIONS DE LABORATORI

Treball final de grau

Enginyeria Agroambiental i del Paisatge

Autora: Clara Pérez Racana

Tutora: Anna Maria Gras Moreu

gener / 2023

Resum

La mineralització de les matèries orgàniques és la informació bàsica que ens permet tenir criteris tècnics suficients per realitzar unes correctes pràctiques de fertilització orgànica, ja sigui en l'elecció de la matèria orgànica segons el moment de fertilització, així com en la quantificació de les dosis d'aquestes. D'aquesta forma, si no tenim aquest coneixement, podem veure que s'incorpora per sobre o per sota de les necessitats reals del cultiu, patint pèrdues econòmiques i danys ambientals; per aquesta raó es va decidir dur a terme aquest treball experimental, en el qual es van triar deu matèries orgàniques, de fàcil accés a la zona de treball, i es va procedir a analitzar el nitrogen mineralitzat, així com la taxa de nitrificació i la taxa de mineralització, de cadascuna, en condicions d'incubació aeròbica, durant 10 setmanes a 15°C. Es va recollir i tractar un sòl de referència i es van fer mostres amb barreges de sòl i cada adob. Es van aplicar dosis d'adob equivalents a una taxa de fertilització de Nitrogen de 90 kg/ha. Els tractaments, que consistien en un adob químic, dos adobs organo-minerals, quatre adobs orgànics i quatre esmenes, contenien quatre repeticions per moment de lectura del nitrat i l'amoni, i aquests s'analitzaven mitjançant el mètode d'espectrometria UV-vis cada 15 dies durant els 75 que va durar l'assaig. Un cop es van tenir tots els resultats de les analítiques es va procedir a passar les dades pel model estadístic d'anàlisi de variància i per la prova de Tukey, amb un nivell de significació del 0,05, per conèixer diferències significatives existents entre les mitjanes dels tractament. Les dades treballades es van expressar gràficament i es va observar que dels onze tractaments estudiats, sis destacaven conjuntament, sense diferències significatives entre ells, però sí que es diferenciaven amb els cinc restants, essent aquests el tractament químic (ENTEC^R), un tractament organo-mineral (Fortec 4-2-7), dos tractaments orgànics (Fracció sòlida composta de purí de porc i Orga-3) i dos tractament amb esmenes (Vegethumus i el Compost). Aquests, presentaven valors de 200 mg NO₃⁻/kg s.m.s, l'últim dia de l'assaig, i una taxa de mineralització de 2,7% de nitrogen mineralitzat per dia. D'igual forma es va observar que al llarg de l'assaig presentaven diferents tendències mineralitzadores, unes produint quasi tot el nitrogen mineral disponible durant els primers 30 dies, com l'ENTEC^R i altres amb una alliberació lenta, obtenint-lo al llarg dels 75 dies que va durar l'assaig, com el Compost. Com a resultat, aquest treball ens dona una informació més concreta sobre el comportament, en condicions controlades, de cada adob estudiat, i per tant, informació pel seu correcte us i selecció segons les necessitats del cultiu i del sòl.

Resumen

La mineralización de las materias orgánicas es la información básica que nos permite tener criterios suficientes para realizar unas correctas prácticas de fertilización orgánica, ya sea para la elección de la materia orgánica según el momento o cultivo a fertilizar, así como en la cuantificación de las dosis de estas. De esta forma, si no tenemos dicho conocimiento, podemos ver que se incorpora por encima o por debajo de las necesidades reales de cultivo, sufriendo pérdidas económicas y daños ambientales; por esta razón se decidió llevar a cabo este ensayo experimental, en el cual se eligieron diferentes materias orgánicas de fácil acceso de la zona de trabajo, y se procedió a analizar el nitrógeno mineralizado, así como la tasa de nitrificación y mineralización de cada una en condiciones de incubación aeróbica, durante diez semanas a 15°C. Se recogió y trató un suelo de referencia para poder usarlo para crear las muestras con tierra y abonos. Se aplicaron dosis de abono equivalentes a una tasa de fertilización de Nitrógeno de 90 kg/ha. Los tratamientos, los cuales constaban de un abono químico, dos organo-minerales, cuatro orgánicos y cuatro enmiendas, contenían cuatro repeticiones por momento de lectura de los nitratos y amonios, y estos se analizaban mediante el método de espectrometría UV-VIS cada 15 días durante los 75 días que duro el ensayo. Una vez obtenidos todos los resultados de las analíticas se procedió a pasar los datos por el modelo estadístico de análisis de varianza y por la prueba Tukey, con un nivel de confianza del 95%, para conocer las diferencias significativas existentes entre las medias de los tratamientos. Los datos trabajados se expresaron gráficamente y se pudo observar que de los once tratamientos estudiados, seis destacaban conjuntamente, sin diferencias significativas entre ellos, pero con diferencias con los cinco restantes, siendo estos el tratamiento químico (ENTEC^R), un tratamiento órgano-mineral (Fortec 4-2-7), dos tratamientos orgánicos (Fracción sólida compostada de purín de cerdo y Orga-3) y dos tratamientos con enmiendas (Vegethumus y el Compost). Presentaban valores de 200 mg NO₃⁻/kg s.m.s el último día del ensayo, y una tasa de mineralización de 2,7% de nitrógeno mineralizado por día. Aun así, se observó que al largo del ensayo presentaban diferentes tendencias mineralizadoras, unas produciendo casi todo el nitrógeno mineral disponible durante los primeros 30 días, como ENTEC^R y otras con una liberación lenta del nitrógeno mineral, obteniéndolo al largo de los 75 días que duró el ensayo, como el Compost. Como resultado, este trabajo proporciona una información más concreta sobre el comportamiento, en condiciones controladas, de cada abono estudiado, y por lo tanto, información para su correcto uso y selección según las necesidades del cultivo y el suelo.

Abstract

The mineralization of organic materials is the basic information that allows us to have technical criteria to make the correct organic fertilization practices, the election of the organic material related to the fertilization moment and the quantification of the doses. This way, without this knowledge, we can see what it's included above or under it, regarding the real necessities, the economical losses and the ambiental damage.

This experimental project was realized choosing different organic materials of easy access in the area, analyzing the mineralized nitrogen, the rate of nitrification and mineralizing of each one in aerobic incubation conditions, for 10 weeks at 15°C. A fertilizing rate of 90kg/ha of nitrogen were applied in equivalent manure doses. The treatments had four repetitions in the moment of lecturing the nitric and ammoniac, and these were analyzed through spectrometry us-vis method every 15 days during the 75 days that the experiment lasted. Once the results were obtained the data was analyzed through statistic variance models and by the Tukey test. The studied data was expressed with graphics, and it could be observed that from the 11 treatments, 6 of them stranded out without significant differences between them. However, there were differences with the 5 remaining treatment, in the chemistry treatment (ENTEC^R), an organic-mineral (Fortec 4-2-7), two organic treatment (solid fraction composted by pig slurry and Orga-3) and two treatments with smens (Vegethumus and the Compost). All of them presented values of 200mg NO₃⁻/kg s.m.s the last day, with a rate of 2.7% in mineralized nitrogen per day. It was observed that during the study different mineralizing rates were present, some of them producing all the nitrogen available in the 75 days, like the Compost. Results found in this study gives more specific information of the behavior of manure in control conditions, allowing us to have more knowledge for its correct use, selection regarding necessities of farming and land.

Índex de continguts del treball experimental

| | |
|---|-----------|
| Agraïments | 5 |
| 1. Introducció | 6 |
| 1.1. Presència del nitrogen al sòl | 6 |
| 1.2. Dinàmiques del nitrogen al sòl | 8 |
| 1.2.1. Mineralització i Nitrificació | 8 |
| 1.2.2. Immobilització i Desnitrificació | 9 |
| 1.3. Problemàtica ambiental dels compostos nitrogenats en agricultura | 9 |
| 1.4. Adobs i matèries orgàniques | 12 |
| 1.5. Estat de l'art de la fertilització orgànica | 13 |
| 2. Objectius | 14 |
| 3. Materials i Mètodes | 15 |
| 3.1. Obtenció i característiques dels materials | 17 |
| 3.1.1. Característiques del sòl de referència | 17 |
| 3.1.2. Característiques dels materials orgànics i l'adob mineral | 18 |
| 3.2. Pre-tractament del sòl de referència i dels materials orgànics | 19 |
| 3.3. Preparació dels recipients | 20 |
| 3.4. Càlcul de les dosis de fertilitzant | 20 |
| 3.5. Càlcul de la dosis d'aigua afegida | 22 |
| 3.6. Condicions d'incubació de les mostres i assaig realitzat | 23 |
| 3.7. Mètode analític d'Espectrometria UV-VIS | 24 |
| 3.8. Obtenció de variables prèvies a l'anàlisi estadístic | 25 |
| 3.9. Tractament estadístic | 26 |
| 4. Resultats i discussions | 27 |
| 4.1. Producció neta d'amoni i nitrat des del dia 0 al dia 75 | 27 |
| 4.2. Taxa de nitrificació acumulada | 34 |
| 4.3. Taxa de mineralització acumulada i final | 35 |
| Conclusions | 38 |
| Bibliografia | 40 |
| Referències bibliogràfiques | 40 |
| Annexos | 43 |

Agraïments

Agraeixo a l'Anna Gras Moreu, tutora d'aquest treball de final de grau, pel seu gran acompanyament i seguiment durant el transcurs del treball, així com a l'equip d'IRTA-Mas Badia per donar-me l'oportunitat d'utilitzar les seves instal·lacions, compartir coneixements i guiar-me en la metodologia portada a terme al següent assaig experimental.

1. Introducció

El nitrogen és un compost químic considerat un macronutrient essencial pel correcte creixement i desenvolupament de les plantes. Juntament amb l'oxigen, el carboni, l'hidrogen, el fòsfor i el sofre, el nitrogen participa en la formació dels teixits vegetals, per tant és un compost imprescindible en el creixement vegetal, i també en varies reaccions metabòliques, com en la formació d'aminoàcids, proteïnes i enzims. Un cultiu amb correctes aportacions de nitrogen dona com a resposta elevats rendiments en relació a la producció, la formació de matèria verda, els vigors i la correcta formació de fruits (Villar i Villar, 2016).

El nitrogen, en les seves formes assimilables per les plantes, el trobem d'una forma limitant als sòls, i el seu rentat dona com a resultat la contaminació per nitrats de les aigües subterrànies i superficials, per tant és molt important la correcta gestió en la fertilització nitrogenada per tal de donar les aportacions necessàries al sòl, en relació a les exigències del cultiu, i fer-ho de forma en que la majoria d'aquest element sigui assimilat per les arrels, per tal d'evitar danys ambientals i pèrdues econòmiques per culpa de la lixiviació i la volatilitat dels compostos (Grigatti, et al. 2007).

1.1. Presència del nitrogen al sòl

El nitrogen al sòl el trobem de forma inorgànica i de forma orgànica. Majoritàriament trobem nitrogen inorgànic en les seves formes solubles, amoni i nitrat (NH_4^+ i NO_3^-), en forma d'amoni, també, fixat a les argiles i el nitrogen orgànic, en una gran varietat de formes, associat a la fracció húmica¹ del sòl; de totes aquestes formes, només és estrictament assimilable per les plantes en les seves formes solubles inorgàniques (NO_3^- i NH_4^+) (Figuerola, et al. 2012).

¹ Denominem humus al conjunt de substàncies orgàniques provinents de la primera transformació de les matèries orgàniques fresques disposades al sòl. Presenta composicions complexes amb la presència d'àcids húmics i fúlvics, i amb una relació carbó-nitrogen constant. La fracció húmica, conjuntament amb les argiles, compon el complex de canvi, on es facilita l'absorció dels nutrients per part de les arrels, i es el compost que acabarà passant pel procés de mineralització per transformar el seus compostos orgànic a inorgànics.

De forma natural, la majoria del nitrogen que trobem al sòl, entre el 90-95%, es troba en les seves formes orgàniques (Foth, 1985), per tant el nitrogen no pot ser utilitzat per les plantes fins que té lloc la seva mineralització, procés de transformació del N orgànic a N mineral, que és realitzat per diferents microorganismes presents al sòl; s'estima que, aproximadament, d'un 1 a un 3% del nitrogen total present al sòl és mineralitzat al llarg d'un any (Keeney, 1982).

L'entrada del nitrogen al sòl pot ser degut a la deposició atmosfèrica, a l'aportació en les aigües de reg, per fixació microbiana de la matèria orgànica o per la fertilització produïda per l'activitat agrícola. Trobem pèrdues per rentat, desnitrificació i immobilització de les seves formes inorgàniques. Totes les transformacions i els fluxos del nitrogen a la natura generen el que coneixem com el Cicle del Nitrogen (MAPA, 2016), representat a la següent figura.

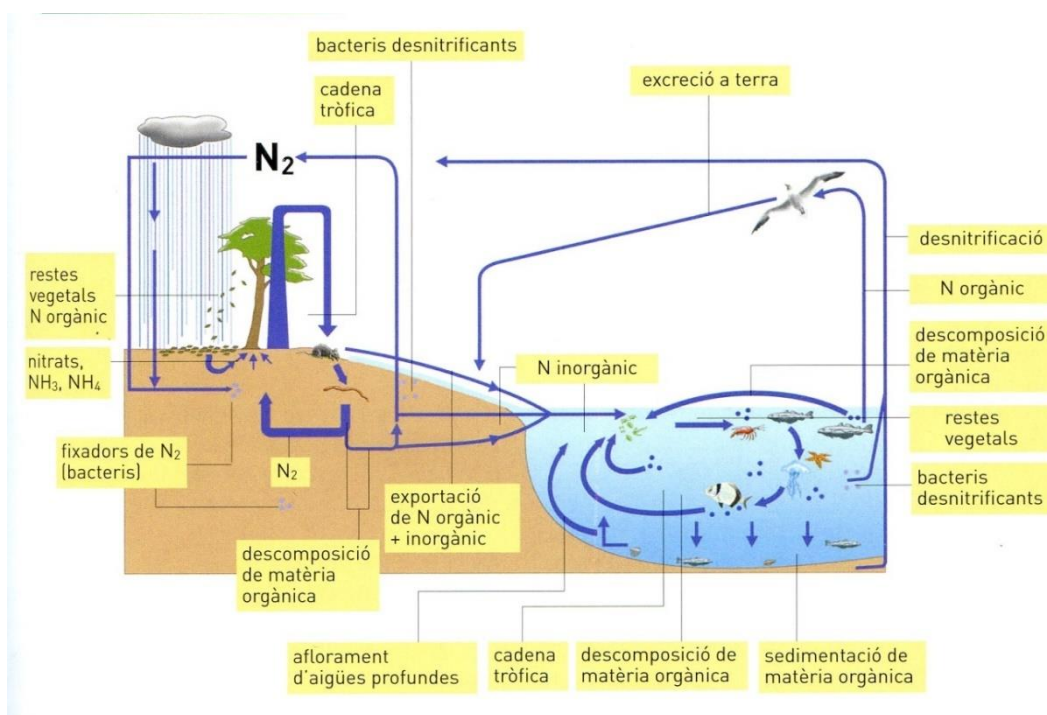


Figura 1: Cicle del Nitrogen

Font: Enciclopèdia Catalana

1.2. Dinàmiques del nitrogen al sòl

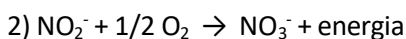
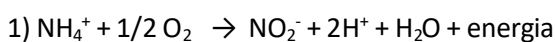
Les diferents transformacions que pot patir el nitrogen al sòl són la mineralització, la nitrificació, la desnitrificació i la immobilització, en les que les dues primeres es consideren els processos principals de la presència de nitrogen inorgànic assimilable per les plantes (Figuroa, et al. 2012); seguidament es procedeix a explicar els diferents conceptes.

1.2.1. Mineralització i Nitrificació

La mineralització és el procés de degradació de la matèria orgànica realitzada per l'acció metabòlica dels microorganismes heteròtrofs del sòl. Durant aquest procés els compostos orgànics es descomponen en els seus constituents (Olmedo, 1993).

El procés de mineralització del nitrogen orgànic dona com a resposta l'amoni (NH_4^+), que posteriorment passa per un procés de nitrificació per donar nitrat.

La nitrificació és el procés que pateix l'amoni per ser transformat a nitrat (NO_3^-) degut al procés d'oxidació¹ enzimàtica produïda per l'acció, generalment, de bacteries autòtrofes, pertinents als gèneres de *Nitrosomonas* i *Nitrobacter*. Aquest procés presenta dues etapes, una en la que es forma el ió nitrit, i l'altre, que gràcies a la seva oxidació immediata es forma el nitrat:



La velocitat de la mineralització depèn de diferents factors, com la temperatura, la presència d'oxigen al sòl, la textura del sòl, el pH, el regim d'humitat, tipologia de vegetació, activitat

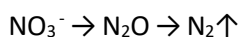
¹ Reacció química en el qual un compost cedeix electrons i fa augmentar el seu estat d'oxidació.

metabòlica del sòl, presència d'inhibidors químics, així com, les pràctiques agrícoles tant de fertilització com de maneig del cultiu.

1.2.2. Immobilització i Desnitrificació

La immobilització del nitrogen és el procés invers a la mineralització ja que es denomina al procés bioquímic, en el qual la microbiota del sòl utilitza les formes minerals del nitrogen, per la formació diferents constituents nitrogenats orgànics de les seves cèl·lules i teixits. Aquest nitrogen es considera immobilitzat perquè està dins dels organismes vius, un cop els microorganismes moren els seus teixits passen pel procés de mineralització i posterior nitrificació, tornant a formar part del cicle de la matèria orgànica.

La desnitrificació és la reducció¹ del nitrat en nitrogen gasos o en òxids de nitrogen NO, N₂O i N₂. Aquest procés es porta a terme per l'acció de microorganismes anaeròbics que utilitzen el nitrat en comptes de l'oxigen atmosfèric en la seva respiració, provocant la reducció del Nitrat. La presència d'aquesta reacció depèn de l'oxigen present al sòl, de la textura, el pH i la temperatura, principalment.



1.3. Problemàtica ambiental dels compostos nitrogenats en agricultura

El nitrat es troba de forma natural al sòl i a les aigües, però actualment trobem un increment constant en les seves concentracions, convertint la contaminació per nitrats de les aigües subterrànies un problemàtica ambiental d'especial preocupació. La contaminació per nitrats té el seu origen, principalment, en les activitats agrícoles i ramaderes (ACA, 2018).

¹Reacció química oposada a l'oxidació, en el qual una espècie química accepta electrons disminuint el seu estat d'oxidació.

Si fem referència a les pràctiques agrícoles, el moment de major contaminació per nitrats és el moment de la fertilització.

Com s'ha dit anteriorment, el nitrogen mineral és un compost que es perd fàcilment per volatilització i per lixiviació (Grigatti, et al. 2007), ja que en no ser un nutrient que pot ser fixat pel complex de canvi del sòl, tot aquell nitrat que no arriba a ser assimilat per les arrels de les plantes acaba lixiviant cap a horitzons més profunds del sòl, i la majoria de cops, arribant a les masses d'aigua subterrànies, i d'aquestes arribant a aigües superficials. Els principals efectes perjudicials dels nitrats a l'aigua consisteixen en l'eutrofització¹ de les masses d'aigua superficials, provocant afectacions directes a la vida aquàtica, i en la salut humana, es considera tòxica en el moment que es redueix a nitrit, ja que afecta directament a la capacitat dels glòbuls vermells per transportar oxigen pel cos (Zamora, 2020).

Durant molt de temps ha existit un ús abusiu dels fertilitzants nitrogenats i adobs en l'activitat agrícola, així com una incorrecta gestió en l'aplicació de residus orgànics per la producció agrícola, però les pràctiques i normatives de fertilització han anat evolucionant, i els agricultors necessiten d'una informació més tècnica i acotada dels fertilitzants que s'utilitzen. Per aquesta raó és molt important entendre la dinàmica del fertilitzant a aplicar, la seva taxa de mineralització, les dosis correctes i les característiques edafoclimàtiques de la zona, ja que les pèrdues suposen un risc per la salut humana i del medi ambient.

A Espanya i Catalunya la problemàtica de la contaminació per nitrats de les masses d'aigua és de gran importància degut a que es un país que presenta grans explotacions agrícoles i ramaderes (ACA, 2022), i per tant, grans pèrdues de nitrats per lixiviació.

¹ Excés de nutrients a l'aigua que afecta al creixement accelerat de la flora aquàtica i pot resultar en una disminució de l'oxigen, portant la massa d'aigua a un estat d'anòxia i una proliferació de la vida anaeròbica, afectant directament la mortalitat de flora i fauna aquàtica.

A Catalunya el 49,2% dels municipis es troben declarats com a vulnerables per la contaminació per nitrats d'origen agrícola de les masses d'aigua superficials i subterrànies, això consisteix el 39,9% del territori català (ACA, 2022).

Els líndars de control per establir que les aigües subterrànies es troben en situació vulnerable és quan continguin més de 50 mg/L de nitrats (Directiva 91/676/CEE).

Aquestes dades van ser actualitzades per últim cop a la cinquena revisió de les "Zones Vulnerables" per la Generalitat de Catalunya, el 14 d'abril de 2021 en la publicació de l'Ordre TES/80/2021, de 9 d'abril, i del Decret 153/2019, de 3 de juliol (ACA,2022).

Les anomenades "Zones Vulnerables" són zones que han sigut catalogades com a zones necessàries de protegir per presència d'un excés de nitrats d'origen agrari a les aigües.

La designació recau sobre el Govern i les administracions competents en matèria de medi ambient, agricultura i ramaderia i salut pública i s'ha de revisar cada quatre anys amb un informe de situació final que es comparteix amb l'organisme Europeu de medi ambient. El seguiment ha sigut regulat per les presents revisions: Decret 283/1998, de 21 d'octubre, Decret 476/2204, de 28 de desembre, l'Acord GOV/128/2009, de 18 de juliol, l'Acord GOV/13/2015 i l'Ordre TES/80/2021, del 9 d'abril (DACC, 2021).

La gestió de la contaminació per nitrats d'origen agrícola esta regulada per la Directiva Europea 91/676/CEE, del Consell de 12 de desembre, més coneguda com a Directiva Nitrats. Aquesta normativa preveu reduir i prevenir les contaminacions provocades per nitrats de l'activitat agrària en general (MITECO). Dita Directiva treballa conjuntament amb la Directiva de marc d'aigua que estableix un marc de protecció i millora de les masses d'aigua.

Tot seguit es presenta una mapa de Catalunya que mostra les masses d'aigua subterrànies que presenten unes concentracions de nitrats superiors als líndars esments anteriorment, i l'evolució de la seva designació com a zona vulnerable.

Zones vulnerables per nitrats a Catalunya

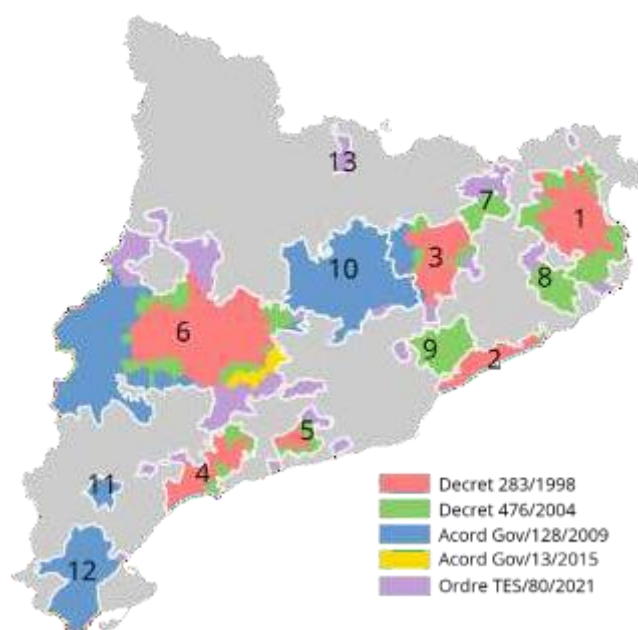


Figura 2: Mapa de Zones Vulnerables per Contaminació de Nitrats de Catalunya. Font: Agència Catalana de l'Aigua

1.4. Adobs i matèries orgàniques

Es considera adob orgànic, segons la normativa espanyola reguladora dels productes fertilitzants, Real Decreto 506/2013, de 23 de juny, a aquelles substàncies que provenen de materials carbonats d'origen animal o/i vegetal que tenen com a finalitat la seva incorporació al sòl per aportar nutrients per les plantes, considerant que posseeixen una concentració de nutrients que facilitaran el creixement i el rendiment dels cultius, així com la millora en la qualitat de la producció, com també la seva participació en l'increment de la fertilitat del sòl, millorant les seves característiques físiques, químiques i biològiques. Normalment els adobs orgànics contenen una concentració de nutrients més baixa que la dels adobs inorgànics, però la seva importància recau en que també aporten beneficis sobre el sòl (Villar i Villar, 2016).

Els fertilitzants orgànics, per tal de ser comercialitzats, han d'estar inscrits al Registre de Productes Fertilitzants que els atorga una autorització administrativa de que són segurs per la salut i el medi ambient, complint amb els requisits de concentració de determinades substàncies, com els metalls pesats o la seva carga microbiana.

Dins dels fertilitzants orgànics trobem els adobs orgànics, explicats anteriorment, les esmenes orgàniques i els adobs organo-minerals. Les esmenes orgàniques són el productes procedents

d'origen vegetal o/i animal que tenen com a objectiu augmentar o mantenir el contingut en matèria orgànica del sòl, per millorar o mantenir les seves propietats fisicoquímiques i biològiques, però de forma indirecta també suposen un mecanisme de fertilització nitrogenada; i els adobs organo-minerals s'obtenen de la combinació d'adobs minerals amb adobs orgànics (MAPA,2016).

1.5. Estat de l'art de la fertilització orgànica

Actualment les pràctiques de fertilització estan tendint cap a una fertilització orgànica o orgànica-mineral, tot i que aquest producte pot resultar en un problema de contaminants ambientals si s'usen incorrectament; si s'apliquen amb unes correctes pràctiques de fertilització pot suposar una millora de la pròpia fertilitat del sòl i a més participa en el reciclatge d'un subproducte, reduint l'impacte ambiental que podria generar (DARP, 2000).

Degut a les problemàtiques abans comentades sobre la fertilització nitrogenada i coneixent l'ús abusiu d'aquests en la producció agrícola, a Catalunya s'ha establert el Codi de bones pràctiques agràries en relació amb el nitrogen, mitjançant l'Ordre de 22 d'octubre de 1998. Aquest Codi pauta diferents accions agrícoles per evitar contaminants, obligant als estats membres a elaborar-lo tenint en comte diferents factors com les aportacions de nitrogen necessàries per cada cultiu, el maneig adequat dels fems, purins i gallinasses dins de l'explotació, la correcta gestió del reg i la fertilització.

També trobem normatives que regulen i fomenten el bon ús dels fertilitzants orgànics, el Decret 153/2019 del 3 de juliol, que regula la gestió de la fertilització del sòl i de les dejeccions ramaderes i altres fertilitzants nitrogenats, juntament amb el Reglament Europeu 2019/1009, del 5 de juny, que regula el mercat de fertilitzants, com altres normatives per tal de prevenir la contaminació provocada pels nitrats d'origen agrari, obligat a ser complit en totes les zones que s'han designat com Zones Vulnerables (DARP, 2019). Actualment s'han establert, també, unes normes de nutrició saludable dels sòls agrícoles mitjançant el Decret 1051/2022 del 27 de desembre, que té com a objectiu la reducció de les pèrdues de nutrients aplicats en l'agricultura i esperant una reducció, d'almenys, un 20% en l'ús de fertilitzants d'ara fins al 2030.

2. Objectius

L'objectiu general d'aquest treball és determinar la taxa de mineralització i nitrificació del nitrogen de deu materials orgànics i un adob mineral, aportats a un sòl de referència, per tal de tenir una informació més concreta del potencial de fertilització nitrogenat de cadascun, i que es puguin emprar correctament segons l'objectiu final de les pràctiques de fertilització.

Els materials orgànics estudiats provenen de fonts de la zona de Girona per tal de que l'empresa amb la que es va fer aquest projecte docent tingui una informació posteriorment aplicable a cultius de la zona.

Per tal d'assolir aquest objectiu és van plantejar els següents objectius específics:

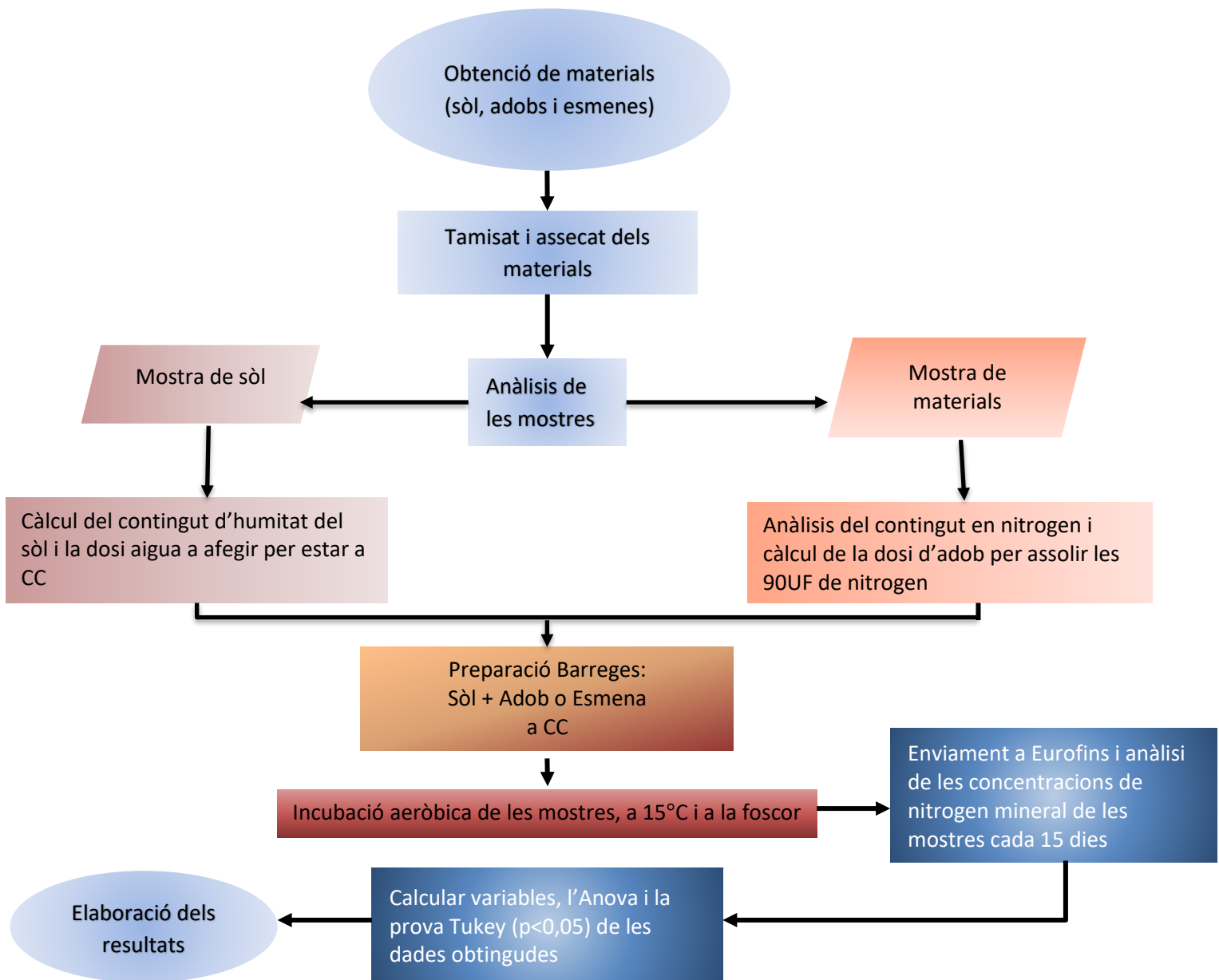
- Realitzar un estudi comparatiu de la evolució temporal de les concentracions de nitrat i amoni entre els diferents materials orgànics i l'aportació mineral al llarg de la incubació.
- Determinar la taxa de mineralització del nitrogen, durant el període d'incubació, dels 10 materials orgànics i l'adob mineral per poder comparar-los.
- Determinar la taxa de nitrificació dels mateixos materials i en les mateixes condicions i amb la mateixa finalitat.

3. Materials i Mètodes

Pel següent estudi es van utilitzar 10 materials orgànics, en els quals trobem adobs orgànics, adobs organo-minerals i esmenes, i un fertilitzant químic, així com una mostra de sòl característic de la zona.

El disseny experimental va consistir en la incubació aeròbica de cinc mostres de cada tractament, subdividides en 4 rèpliques, per tal de fer cinc lectures del nitrogen mineral en cinc dates diferents. El procediment consistia en omplir recipients amb 250 grams de sòl fresc i afegir una quantitat proporcional a una taxa d'aplicació de fertilitzant de 90 kgN/ha, mantenint un tractament control per conèixer el seu comportament natural. Al conjunt d'adobs orgànics i esmenes les anomenarem materials orgànics al llarg del treball.

Tot seguit s'expressa, mitjançant un diagrama de fluxos, els passos a seguir durant la preparació de l'assaig.



3.1. Obtenció i característiques dels materials

El sòl de referència, emprat per elaborar les mostres, va ser extret d'una finca d'IRTA-Mas Badia, 42.052301, 3.064608 °, recollida a una fondària de 0-30 cm i els adobs i materials orgànics inclosos a l'assaig van ser adquirits pels tècnics de diferents cooperatives de les comarques gironines.

3.1.1. Característiques del sòl de referència

La zona d'on es va recollir la mostra de sòl es troba localitzada al municipi de la Tallada del Baix Empordà (Girona). Aquest sòl presenta una textura franco-arenosa. Les característiques fisicoquímiques del sòl van ser analitzades per Eurofins i es troben expressades a la taula 1.

| Paràmetre | Resultat | Paràmetre | Resultat |
|-------------------------------------|---------------|--------------------|----------|
| Humitat % | <1 | | |
| pH | 8.5 | N % s.m.s. | 0.12 |
| Conduct. Eléctrica dS/m | 0.14 | N-NO3 mg/kg s.m.s. | 3.1 |
| Carboni orgànic % s.m.s. | 1.1 | P mg/kg s.m.s. | 36.4 |
| Matèria orgànica % s.m.s. | 2.0 | K mg/kg s.m.s. | 200 |
| Carbonat càlcic equivalent % s.m.s. | 8 | Ca mg/kg s.m.s. | 3423 |
| Argila % | 8.3 | Mg mg/kg s.m.s. | 135 |
| Llim % | 14.6 | Na mg/kg s.m.s. | 23 |
| Arena % | 77.1 | C/N | 9.1 |
| Textura | Franc-arenosa | | |

Taula 1. Anàlisi realitzat per l'empresa Eurofins del sòl de referència

Aquest sòl presenta una textura Franco-arenosa, és a dir, és un sòl en el que els seus components sòlids, sorres, llims i argiles, es troben distribuïts en raons de 60% - 30% - 10% segons l'escala de classificació americana. Aquesta composició li dona al sòl unes característiques físiques concretes i afecta en la seva capacitat de retenció d'humitat.

3.1.2. Característiques dels materials orgànics i l'adob mineral

A la taula 2 surten referenciats tots els fertilitzants emprats al treball, amb la composició, la suposada riquesa en Nitrogen, Fòsfor i Potassi, la presentació, l'origen i la seva classificació la tipologia de fertilitzant.

| Nom comercial | Proveïdor | Tipologia | Presentació | Ingredients | Riquesa N-P- K |
|-----------------------------------|--------------------|-----------|-------------|---|----------------|
| ORGA 3 | FRAYSSINET | Adob | Pellet | Vegethumus, guano i farina de ploma, d'os i carn hidrolitzades, vinassa de remolatxa, Magnesi | 3-2-3 |
| VEGETHUMUS | FRAYSSINET | Esmena | Pellet | Fem d'ovella, marro de cafè i polpes d'oliva, gira-sol, cacau, velló de llana, magnesi | 2,2-2-0,5 |
| COMPOST | ELS SOTS | Esmena | Garbellat | Compost fem de vaca, fracció orgànica urbana, gallinassa i restes vegetals | 1,6-2,6-1,2 |
| FENERVIT | BURÉS | Esmena | Garbellat | Compost fem de vaca i restes vegetals | 2,6-1,5-1 |
| FORTEC FR 4-2-7 | INPROG | Adob | Garbellat | Compost fem de vaca, farina de roca, sulfat de potassa, sulfat amònic | 4-2-7 |
| FORTEC FR 3-2-4 | INPROG | Adob | Garbellat | Compost fem de vaca, farina de roca, sulfat de potassa | 3-2-4 |
| VERFOR | INPROG | Adob | Garbellat | | 3-2-2 |
| FERVOHUMUS | FERVOSA | Esmena | Garbellat | Compost de dejeccions ramaderes, fracció orgànica i biomassa | 2,67-0,63-1,24 |
| FS COMPOSTADA PURÍ DE PORC | GRANGES TERRAGRISA | Adob | Garbellat | Fracció sòlida compostada de purí de porc | 1,96-6,95-0,9 |
| FS PURÍ DE PORC | GRANGES TERRAGRISA | Adob | Garbellat | Fracció sòlida purí de porc | 1,4-3,9-0,7 |
| ENTEC[®] 26 | Iberia | Adob | Granulat | Nitrosulfat amoníac 26 + 36,6% triòxid soluble en aigua amb inhibidor de la nitrificació (DMPP) | 26-0-0 |

Taula 2. Característiques generals, donades pels fabricants, dels materials orgànics i l'adob inorgànic utilitzats al treball experimental

3.2. Pre-tractament del sòl de referència i dels materials orgànics

Els elements grollers de la terra (sòl de referència), pedres, arrels i residus vegetals, van ser retirats mitjançant el tamisatge amb un tamís de 2mm de llum de malla. Un cop vam tenir la fracció de terra fina (TF) es van pesar 100 grams de sòl humit i vam ficar la mostra a l'estufa, a 105°C durant 48 hores, per tal de conèixer el pes sec de la mostra, i per tant, el seu contingut en aigua. També es va posar a secar tota la terra fina sobrant per tal de realitzar les mostres sense presència d'humitat.

El pre-tractament dels materials orgànics va ser similar al del sòl de referència. Dins dels 10 adobs orgànics utilitzats, dues es trobaven en forma de pellet, per tant aquestes van ser molturades prèviament, i després van ser passades pel tamís de 2mm de llum de malla per retirar els elements grollers, les 9 restants només van passar pel procés de tamisatge (2mm).



Figure 3 i 4. Procés de molturat i tamisat de les mostres

Seguidament es van pesar, a diferents safates, 100 grams en fresc de cada adob orgànic i es van assecar a 105°C a l'estufa, per tal de conèixer el seu pes sec i en conseqüència el seu percentatge d'humitat.

A la taula 3 trobem el pes sec de tots els adobs orgànics i del sòl de referència:

| | Pes fresc (g) | Pes sec (g) | Humitat (%) |
|------------------------|---------------|-------------|-------------|
| CONTROL | 100 | 87,7 | 14,0 |
| ORGA-3 | 100 | 84,3 | 18,6 |
| VEGETHUMUS | 100 | 82,6 | 21,1 |
| COMPOST | 100 | 69,9 | 43,1 |
| FENERVIT | 100 | 60,1 | 66,4 |
| FORTEC FR 4-2-7 | 100 | 71,9 | 39,1 |
| FORTEC FR 3-2-4 | 100 | 62,2 | 60,8 |
| VERFOR | 100 | 73,1 | 36,8 |

| | | | |
|-----------------------------------|-----|------|-------|
| FS COMPOSTADA PURÍ DE PORC | 100 | 41,5 | 141,0 |
| FS PURÍ DE PORC | 100 | 31,4 | 218,5 |
| FERVOHUMMUS | 100 | 62,3 | 60,5 |
| ENTEC^R 26 | - | - | - |

Taula 3. Pes sec de les mostres després de passar 48h a 105°C



Figure 5. Presentació de les matèries orgàniques a les safates abans passar pel procés d'assecatge.

3.3. Preparació dels recipients

Els recipients utilitzats a l'assaig eren cilíndrics i amb tapadora, de propilè blanc de 450 ml de capacitat i 12 cm de diàmetre, tenint en compte que no s'utilitzarà tot el seu volum útil. Abans de començar amb la preparació de les mescles es va procedir a foradar les tapes per tal de garantir la ventilació de les mostres.

3.4. Càlcul de les dosis de fertilitzant

Un cop vam tenir el tant per cent d'humitat de les diferents mostres dels materials orgànics, així com la del sòl de referència, es va procedir a elaborar les mescles de sòl amb els adobs i les esmenes, de forma que la quantitat de fertilitzant fos proporcional a una fertilització nitrogenada equivalent a 90 UFN (kg de Nitrogen per hectàrea).

Per conèixer la quantitat de fertilitzant o adob orgànic requerida per cada tractament el primer que vam fer va ser calcular la dosi d'aplicació d'adob en relació a una taxa

d'aplicació de nitrogen de 90 kg/ha gràcies al coneixement de la riquesa en nitrogen de cadascun dels fertilitzants. A continuació tenim l'Equació 1 i l'Equació 2 utilitzades per obtenir els resultats esmentats.

$$Dosi d'aplicació Adob \left(\frac{kg Adob}{ha} \right) = \frac{Taxa d'aplicació de Nitrogen * 100}{\% de riquesa del fertilitzant}$$

On la taxa d'aplicació de Nitrogen són les 90 Unitats de Fertilitzant de nitrogen que volem aplicar i el % de riquesa del fertilitzant és la concentració en nitrogen de l'adob, expressada en $\frac{kg N}{100 kg adob}$

Amb les diferents dades obtingudes i tenint en comte que els recipients contenien 250 grams de sòl fresc, vam poder fer el càlcul final per conèixer la dosi necessària de fertilitzant en grams d'adob per 100 grams de sòl, per fertilitzar a raó de 90 UFN, i ho vam poder extrapolar a grams d'adob per 250 grams de sòl:

$$Dosi Adob \frac{g Adob}{100 g sòl} = Dosi d'aplicació Adob \frac{kg adob}{ha} * \frac{0,0001 ha}{1 m^2} * \frac{A m^2}{250 g sòl} * \frac{1000 g Adob}{1 kg Adob} *$$

100

(Eq.2)

On A fa referència a l'àrea del recipient, en metres quadrats, calculada anteriorment mitjançant l'Equació 3:

$$0,011 (m^2) = \frac{\left(\pi * \frac{d^2}{4} \right)}{10000}$$

(Eq.3)

Els valors obtinguts els trobem expressats en la taula 4:

| | Dosi d'adob (g Adob/100 g sòl) | Dosi d'adob (g Adob/250 g sòl) |
|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| CONTROL | - | - |
| ORGA-3 | 1,36 | 3,4 |
| VEGETHUMUS | 1,84 | 4,6 |
| COMPOST | 2,56 | 6,4 |
| FENERVIT | 1,56 | 3,9 |
| FORTEC FR 4-2-7 | 1,0 | 2,5 |
| FORTEC FR 3-2-4 | 1,36 | 3,4 |
| VERFOR | 1,36 | 3,4 |
| FS COMPOSTADA PURÍ DE PORC | 2,08 | 5,2 |
| FS PURÍ DE PORC | 2,92 | 7,3 |
| FERVOHUMMUS | 1,52 | 3,8 |
| ENTEC ^R 26 | 0,16 | 0,4 |

Taula 4. Dosis d'adob a aplicar de cada mostra en 250 grams de sòl, per tal de tenir un fertilització equivalent a 90 kg de nitrogen per hectàrea.

3.5. Càlcul de la dosis d'aigua afegida

Les mostres es van portar a condicions de capacitat de camp durant l'assaig, per tant vam haver de fer els càlculs pertinents per conèixer la quantitat d'aigua que calia afegir a les mostres.

Anomenem capacitat de camp al contingut d'aigua que es troba retingut al sòl un cop ha arribat a saturació i ja no hi trobem aigua gravitativa, que és aquella aigua que flueix al sòl a causa de la gravetat i es va perdent per drenatge. La capacitat de camp és una variable que depèn de cada tipologia del sòl respecte al contingut en sorres, llims i argiles; per tant, amb la informació que ja tenim de que el nostre sòl de referència és de textura franco-arenosa amb presència de matèria orgànica, podem saber que la CC és troba a un 29% i que la densitat aparent, que també és una variable que depèn de la textura, és de 1,5 g/cm³.

Amb aquestes dades, i el valor del pes sec, anteriorment analitzat, vam poder realitzar els diferents càlculs per obtenir la quantitat d'aigua, en grams, necessària per a que els 250 grams de sòl es trobessin a CC, aquests càlculs els veiem reflectits a les equacions 4, 5, 6 i 7. Per arribar a la humitat del sòl mencionada, es va afegir aigua destil·lada, per evitar que les mostres quedessin alterades.

Càlculs:

$$\frac{\text{grams d'aigua a CC}}{250 \text{ g sòl}} = CC \frac{29 \text{ g aigua}}{100 \text{ g sòl sec}} * \frac{1 \text{ g sòl sec}}{1'5 \text{ cm}^3} * \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \text{ g}} * 250 \text{ g sòl} \quad (\text{Eq.4})$$

$$= \mathbf{48,3 \text{ grams d'aigua}}$$

$$g \text{ aigua en } 100 \text{ g sòl fresc} = \text{pes fresc} - \text{pes sec} = 100g - 87,7 \text{ g} = \mathbf{12,3 \text{ g aigua}} \quad (\text{Eq.5})$$

$$g \text{ aigua en } 250 \text{ g sòl fresc} = \frac{250 \text{ g sòl} * 12,3 \text{ g aigua}}{100 \text{ g sòl}}$$

$$= \mathbf{30,75 \text{ g. aigua sobre } 250g. \text{ sòl fresc}} \quad (\text{Eq.6})$$

$$\text{Aigua a afegir (g)} = g \text{ aigua a CC} - g \text{ aigua en } 250 \text{ g sòl fresc} = 48,3 \text{ g} - 30,75 \text{ g} = \mathbf{18,08 \text{ grams d'aigua a afegir}} \quad (\text{Eq.7})$$

3.6. Condicions d'incubació de les mostres i assaig realitzat

Un cop conegudes totes les dades necessàries vam realitzar les addicions de sòl, fertilitzant i aigua als recipients i aquests es van col·locar a una cambra d'incubació sense presència de llum i a una temperatura constant de 15°C mantenint una humitat elevada.

Com s'ha mencionat al principi de l'apartat, el treball experimental consistia en realitzar 5 lectures de cada tractament de fertilitzant al llarg dels 75 dies d'incubació. Les lectures es realitzaven cada 15 dies i s'enviaven les mostres de sòl, amb les 4 repeticions corresponents, a un laboratori extern que determinava la quantitat de nitrogen de cada mostra, analitzant les concentracions de nitrat i amoni, gràcies a l'anàlisi del nitrogen mineral del sòl. L'anàlisi del nitrogen mineral del sòl es va realitzar al laboratori Eurofins a partir del mètode analític d'Espectrometria ultravioleta-visible.



Figures 6 i 7. Les mostres disposades als respectius recipients i a la cambra d'incubació

3.7. Mètode analític d'Espectrometria UV-VIS

El mètode analític emprat per aquest assaig va ser l'espectrometria ultravioleta-visible, realitzada pel laboratori extern Eurofins, les concentracions màximes llegides de nitrogen mineral es van marcar a 200 mg de substància/ kg s.m.s.

Aquest mètode s'utilitza habitualment en la determinació quantitativa de ions metàl·lics en transició i compostos orgànics molt conjugats, i consisteix en passar la mostra per una espectroscòpia d'absorció, en la qual dita mostra s'il·lumina amb raigs electromagnètics de varies longituds d'ona, totes dins del rang ultravioleta i visible. En aquesta regió de l'espectre electromagnètic, les molècules es sotmeten a transicions electròniques, és a dir, els electrons passen d'un estat basal a un estat excitat, alliberant energia en forma de calor que pot ser quantificable. El resultat de la concentració el podem conèixer gràcies a la llei de Beer-Lambert, que estableix que la absorbància d'una solució és proporcional a la concentració d'aquesta i a l'instrument utilitzat. L'instrument és un espectrofotòmetre UV-Vis, el qual mesura la intensitat de la llum que passa per una mostra i la compara amb la intensitat de llum present abans de passar per la mostra. En el present treball no es determinen les condicions d'extracció per falta d'informació brindada per l'empresa.

Les analítiques realitzades durant l'assaig no es troben adjuntades degut a la protecció de dades de l'empresa.

3.8. Obtenció de variables prèvies a l'anàlisi estadístic

Per expressar els resultats desitjats es van calcular diferents paràmetres, concretament la taxa de nitrificació i la de mineralització.

Es van utilitzar les dades de les concentracions de nitrats i amoni, obtingudes pel laboratori extern, i es van aplicar a l'equació 8, 9 i 10 per obtenir noves variables a analitzar:

- Nitrogen mineral $t_i \left(\frac{mg}{kg \ s.m.s} \right) = \text{Nitrat } t + \text{Amoni } t$ (Eq.8)

- Taxa de nitrificació acumulada (% de nitrogen nitrificat, en relació al nitrogen aportat inicialment, per unitat de temps en dies)

$$= \frac{\left(\left(\frac{\text{Nitrat } t}{N \text{ orgànic } t_0} \right) * 100 \right)}{t} \quad (\text{Eq.9})$$

- Taxa de mineralització acumulada (% de nitrogen mineralitzat, en relació al nitrogen aportat inicialment, per unitat de temps)

$$= \frac{\left(\left(\frac{(\text{Nitrat } t + \text{Amoni } t) - (N \text{ min} - \text{sòl } t_0)}{N \text{ orgànic } t_0} \right) * 100 \right)}{t} \quad (\text{Eq.10})$$

*On tots el valors de nitrogen, i els seus derivats, es troben expressats en $\frac{mg}{kg \ s.m.s}$

*On N orgànic fa referència a la suma del nitrogen present al sòl de referència (N sòl), analitzat inicialment per l'empresa Eurofins, més la quantitat de nitrogen afegit en forma d'adob per cada tractament.

*On t fa referència al dia de lectura de la concentració calculada i t_0 fa referència al moment inicial.

3.9. Tractament estadístic

Un cop passats els 75 dies, i amb tots els resultats del treball experimental, es va procedir a calcular la Anàlisi de Variància (ANOVA) i la prova Tukey, per obtenir-les es va utilitzar sistema estadístic IBM SPSS Statistics.

L'ANOVA consisteix en una prova paramètrica que s'utilitza per determinar si existeixen diferències significatives entre diferents mitjanes quantitatives, és un model matemàtic que s'utilitza per aproximar la relació de dependència entre una variable dependent i una variable independent. D'altra banda, també es va realitzar la prova de Tukey mitjançant el mateix programa estadístic, SPSS; aquesta prova compara mitjanes individuals resultants d'una ANOVA. La prova de Tukey compara un valor obtingut amb un nivell de significació establert, per tal de conèixer si les mitjanes presenten o no diferències significatives a partir de l'acceptació o el rebuig de la hipòtesis nul·la: tots els tractaments són iguals. Per aquest estudi es va utilitzar un nivell de significació de 0,05, per tant, un nivell de confiança del 95%, i com a resultat obtenim agrupacions de tractament significativament diferents.

Tots els resultats estadístics procedents del IBM SPSS es troben adjuntats a l'Annex B del treball.

4. Resultats i discussions

A continuació es presenten els resultats obtinguts en relació a la producció d'amoni i de nitrat al llarg dels 75 dies de la incubació aeròbica.

4.1. Producció neta d'amoni i nitrat des del dia 0 al dia 75

A les taules 5, 6, 7, 8 i 9 trobem les dades obtingudes en cada analítica, amb la representació de les diferències significatives trobades entre tractaments ($p < 0,05$), i ressaltat en vermell el grup de Tukey que presenta diferències significativament superiors als altres grups.

Les dades es troben agrupades pels moments de lectura de les mostres, cada 15 dies, i ordenades de major a menor concentració, posant com a prioritat la concentració de nitrat sobre la d'amoni i la de nitrogen mineral total. Tenim en compte que totes les mostres comencen el dia 0 amb una quantitat de nitrogen mineral de 3,1 mg/kg s.m.s., que es trobava present al sòl de referència utilitzat.

| Dia 0-15 | | | | | | |
|-----------------|--|------|---|---|---|------|
| Tractament | Nitrat (mg NO ₃ ⁻ / kg s.m.s) | | Amoni (mg NH ₄ ⁺ / kg s.m.s) | | Nitrogen mineral (mg Nmin/ kg s.m.s) | |
| PURÍ FS COMPOST | 140,0 | a | 0,2 | b | 140,2 | b |
| ORGA-3 | 125,0 | a | 0,6 | b | 125,6 | bc |
| FORTEC 4-2-7 | 120,0 | ab | 0,4 | b | 120,4 | bcd |
| VEGETHUMUS | 117,5 | ab | 0,5 | b | 118,0 | bcd |
| ENTEC | 107,8 | abc | 179,4 | a | 287,2 | a |
| FORTEC 3-2-4 | 78,3 | bcd | 0,4 | b | 78,7 | bcde |
| PURÍ FS | 74,8 | bcde | 0,6 | b | 75,3 | bcde |
| COMPOST | 71,6 | cde | 0,8 | b | 72,4 | cdef |
| VERFOR | 57,8 | def | 0,7 | b | 58,5 | cdef |
| FERVOHUMUS | 53,8 | def | 0,3 | b | 54,1 | def |
| FENERVIT BURÉS | 32,0 | efg | 0,4 | b | 32,4 | ef |
| CONTROL | 16,5 | g | 0,4 | b | 16,9 | f |

Taula 5. Concentracions de nitrat, amoni i nitrogen mineral analitzat el quinè dia de l'assaig, en mg de substància / kg s.m.s, lletres diferents en columnes indiquen diferències significatives, prova Tukey ($p < 0,05$)

El primer anàlisi, fet el quinè dia de l'assaig, va donar com a resposta una elevada concentració de nitrats, amb diferències significatives de la resta d'adobs estudiats, del tractament Orga-3 i la

fracció sòlida i compostada del purí de porc. També trobem, en aquesta agrupació feta per Tukey, que ENTEC^R, Fortec 4-2-7 i Vegethumus es troben agrupats amb els tractaments significativament superiors tot i que no mostren diferències significatives, de forma única durant la durada de l'assaig, amb el conjunt agrupat per la lletra b, que consta de Fortec 3-2-4 i la fracció sòlida de purí de porc, i l' ENTEC^R, també, es troba agrupat amb el grup c que inclou el Compost.

En relació a l'amoni analitzat, l' ENTEC^R presentava concentracions molt elevades, que en l'anàlisi del trentè dia podem observar com es redueix dita concentració i augmenta la de nitrats, presentant una taxa de nitrificació del 6,8% i 6,3% en la primera i segona lectura de les concentracions. Aquest factor no ve donat per una elevada mineralització, sinó perquè és tracta d'un adob mineral en que, el nitrogen aportat, va ser en forma de nitrogen nítric i amoniacal.

| Dia 0-30 | | | | | | |
|-----------------|--|----|---|-----|---|----|
| Tractament | Nitrat (mg NO ₃ ⁻ / kg s.m.s) | | Amoni (mg NH ₄ ⁺ / kg s.m.s) | | Nitrogen mineral (mg Nmin/ kg s.m.s) | |
| ENTEC | 200,0 | a | 4,3 | ab | 204,3 | a |
| ORGA-3 | 195,0 | ab | 4,0 | abc | 199,0 | ab |
| VEGETHUMUS | 167,5 | bc | 3,9 | abc | 171,4 | bc |
| FORTEC 4-2-7 | 160,0 | cd | 3,7 | c | 163,7 | cd |
| PURÍ FS COMPOST | 160,0 | cd | 3,9 | abc | 163,9 | cd |
| COMPOST | 135,0 | ed | 4,0 | abc | 139,0 | de |
| FORTEC 3-2-4 | 110,0 | ef | 3,9 | abc | 113,9 | ef |
| PURÍ FS | 97,3 | fg | 4,4 | a | 101,7 | fg |
| VERFOR | 90,5 | fg | 3,8 | bc | 94,3 | fg |
| FERVOHUMUS | 74,8 | gh | 3,8 | bc | 78,6 | gh |
| FENERVIT BURÉS | 50,5 | hi | 3,8 | c | 54,3 | hi |
| CONTROL | 31,5 | i | 3,7 | c | 35,2 | i |

Taula 6. Concentracions de nitrat, amoni i nitrogen mineral analitzat el trentè dia de l'assaig, en mg de substància / kg s.m.s, lletres diferents en columnes indiquen diferències significatives, prova Tukey (p<0.05)

A partir d'aquest moment l' ENTEC^R sempre mostra les concentracions més elevades en nitrogen mineral, però podem observar que la taxa de mineralització es redueix significativament, d'igual forma es comporta l'adob Orga-3. Aquestes dades ens permeten afirmar que es tracta de fertilitzants nitrogenats de ràpida alliberació i que la majoria del nitrogen afegit al sòl es trobarà disponible per les plantes de forma immediata, per tant, la seva gestió presentarà especial cura en les dosis, així com en el reg, per evitar pèrdues per lixiviació. També s'ha de tenir en comte, amb

aquesta tipologia d'adobs poden provocar una alteració del pH del sòl degut a la intensa acció de les bactèries nitrificants, que poden consumir alcalinitat durant el seus processos metabòlics (Sánchez-Monedero, et al. 2001).

| Dia 0-45 | | | | | | |
|-----------------|--|----|---|---|---|----|
| Tractament | Nitrat (mg NO ₃ ⁻ / kg s.m.s) | | Amoni (mg NH ₄ ⁺ / kg s.m.s) | | Nitrogen mineral (mg Nmin/ kg s.m.s) | |
| ENTEC | 200,0 | a | 13,6 | a | 213,6 | a |
| ORGA-3 | 175,0 | ab | 13,4 | a | 188,4 | ab |
| PURÍ FS COMPOST | 172,5 | b | 14,3 | a | 186,8 | b |
| VEGETHUMUS | 165,0 | b | 13,8 | a | 178,8 | b |
| FORTEC 4-2-7 | 150,0 | bc | 15,4 | a | 165,4 | bc |
| COMPOST | 137,5 | c | 14,1 | a | 151,6 | c |
| FORTEC 3-2-4 | 104,0 | d | 15,7 | a | 119,7 | d |
| VERFOR | 89,8 | de | 15,8 | a | 105,5 | de |
| FERVOHUMUS | 77,5 | e | 12,4 | a | 89,9 | ef |
| PURÍ FS | 77,0 | e | 12,5 | a | 89,5 | ef |
| FENERVIT BURÉS | 51,8 | f | 14,9 | a | 66,7 | fg |
| CONTROL | 36,0 | f | 12,9 | a | 48,9 | g |

Taula 7. Concentracions de nitrat, amoni i nitrogen mineral analitzat el quaranta-cinquè dia de l'assaig, en mg de substància / kg s.m.s, lletres diferents en columnes indiquen diferències significatives, prova Tukey (p<0.05)

A l'arribar al quaranta-cinquè dia de l'assaig podem veure que en alguns tractaments hi ha una disminució del nitrat, això pot ser conseqüència d'una immobilització del nitrat en la matèria orgànica o per una desnitrificació, falten variables d'estudi per poder conèixer la causa. Mentre que el nitrat es manté en unes concentracions similars a les anteriors, és el moment de l'assaig en que més producció d'amoni trobem a tots els tractaments.

| Dia 0-60 | | | | | | |
|-----------------|--|---|---|------|---|----|
| Tractament | Nitrat (mg NO ₃ ⁻ / kg s.m.s) | | Amoni (mg NH ₄ ⁺ / kg s.m.s) | | Nitrogen mineral (mg Nmin/ kg s.m.s) | |
| ENTEC | 200,0 | a | 4,4 | abc | 204,4 | a |
| ORGA-3 | 197,5 | a | 3,2 | bcd | 200,7 | a |
| VEGETHUMUS | 187,5 | a | 2,2 | d | 189,7 | a |
| PURÍ FS COMPOST | 160,0 | b | 3,4 | abcd | 163,4 | b |
| FORTEC 4-2-7 | 155,0 | b | 3,0 | bcd | 158,0 | b |
| COMPOST | 147,5 | b | 3,5 | abcd | 151,0 | b |
| FORTEC 3-2-4 | 110,0 | c | 4,1 | abc | 114,1 | c |
| VERFOR | 96,8 | c | 2,6 | cd | 99,3 | cd |
| PURÍ FS | 91,8 | c | 4,5 | ab | 96,2 | cd |
| FERVOHUMUS | 90,5 | c | 3,0 | bcd | 93,5 | d |
| FENERVIT BURÉS | 61,0 | d | 3,1 | bcd | 64,1 | e |
| CONTROL | 44,5 | d | 5,3 | a | 49,8 | e |

Taula 8. Concentracions de nitrat, amoni i nitrogen mineral analitzat el seixantè dia de l'assaig, en mg de substància / kg s.m.s, lletres diferents en columnes indiquen diferències significatives, prova Tukey (p<0.05)

La concentració d'amoni anteriorment augmentada, es veu reduïda dràsticament en la següent analítica realitzada quinze dies després, al no trobar un augment significatiu en les concentracions de nitrats no podem afirmar que l'amoni perdut s'hagi nitrificat. Aquest factor podria venir donat per volatilització, immobilització o per la presència de substàncies inhibidores de la nitrificació, que depenen de la textura del sòl, el pH del sòl o per la presència i quantitat del carboni orgànic del sòl, que si es troba en formes molt làbils pot promoure processos de nitrificació degut al caràcter heteròtrof de les bactèries responsables del procés (Webb, et al. 2010). Però no podem atribuir cap resposta al nostre assaig per falta de variables d'estudi, com l'alliberació de gasos, la lixiviació de cada mostra o la relació C/N.

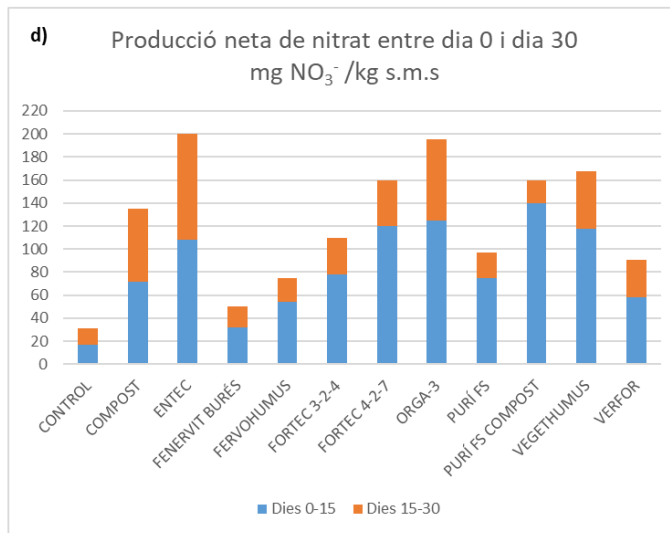
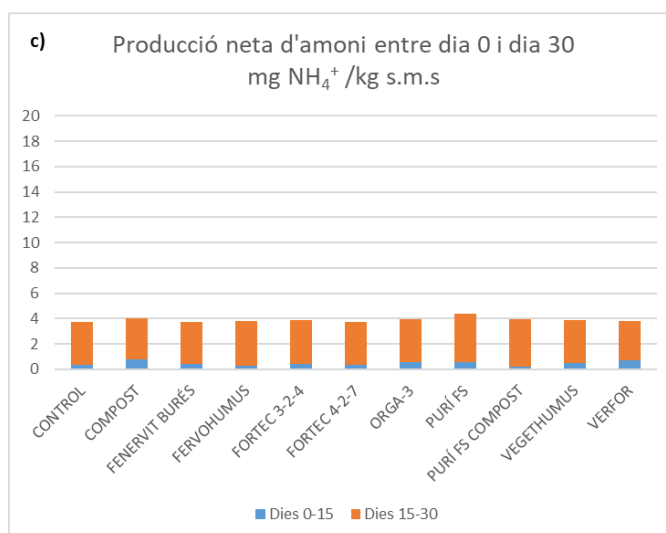
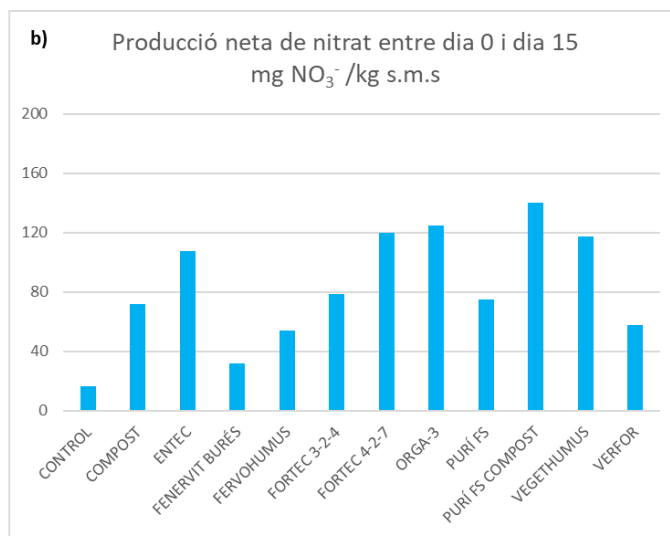
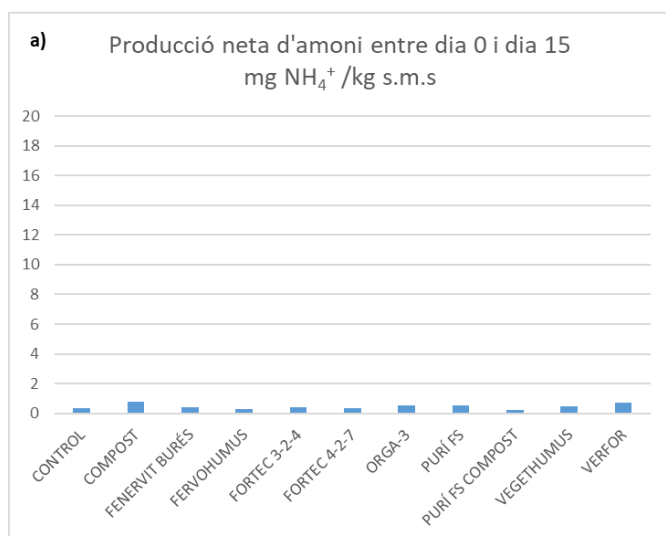
| Dia 0-75 | | | | | | |
|-----------------|--|---|---|----|---|---|
| Tractament | Nitrat (mg NO ₃ ⁻ / kg s.m.s) | | Amoni (mg NH ₄ ⁺ / kg s.m.s) | | Nitrogen mineral (mg Nmin/ kg s.m.s) | |
| ENTEC | 200,0 | a | 6,5 | ab | 206,5 | a |
| FORTEC 4-2-7 | 200,0 | a | 4,3 | c | 204,3 | a |
| ORGA-3 | 200,0 | a | 4,5 | c | 204,5 | a |
| PURÍ FS COMPOST | 200,0 | a | 4,9 | c | 204,9 | a |
| VEGETHUMUS | 200,0 | a | 4,5 | c | 204,5 | a |
| COMPOST | 190,0 | a | 4,6 | c | 194,6 | a |
| FORTEC 3-2-4 | 142,5 | b | 4,3 | c | 146,8 | b |
| VERFOR | 127,5 | b | 4,2 | c | 131,7 | b |
| PURÍ FS | 126,5 | b | 7,1 | a | 133,6 | b |
| FERVOHUMUS | 125,0 | b | 6,0 | b | 131,0 | b |
| FENERVIT BURÉS | 88,0 | c | 4,5 | c | 92,5 | c |
| CONTROL | 60,8 | d | 4,4 | c | 65,1 | d |

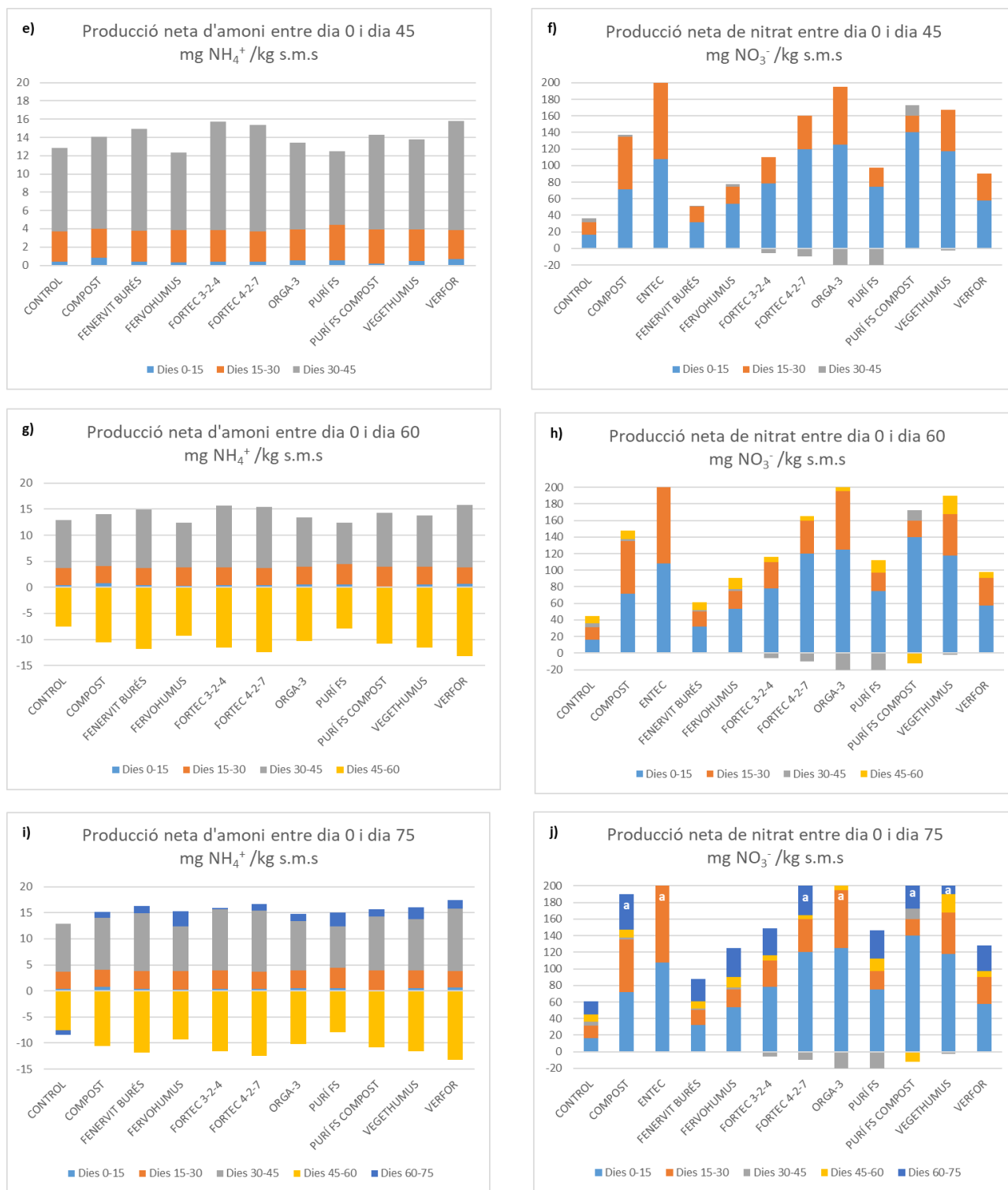
Taula 9. Concentracions de nitrat, amoni i nitrogen mineral analitzat el setanta-quinzè dia de l'assaig, en mg de substància / kg s.m.s, lletres diferents en columnes indiquen diferències significatives, prova Tukey (p<0.05)

L'últim dia de l'assaig, els adobs a destacar, amb diferències significatives sobre la resta, són ENTEC^R i Orga-3, descrits anteriorment, Fortec 4-2-7 que presenta diferències significatives amb els altres dos adobs estudiats de la mateixa empresa INPROG, la fracció sòlida compostada de purí de porc, amb una ràpida alliberació de nitrats els primers trenta dies i el Compost i el Vegethumus, que trobem que són dos esmenes amb un alt efecte fertilitzant i amb una alliberació del nitrogen més equilibrada al llarg dels 75 dies de l'estudi. En aquest moment de l'assaig el Compost passa de trobar-se en les agrupacions de Tukey intermitges a posicionar-se significativament sobre els altres.

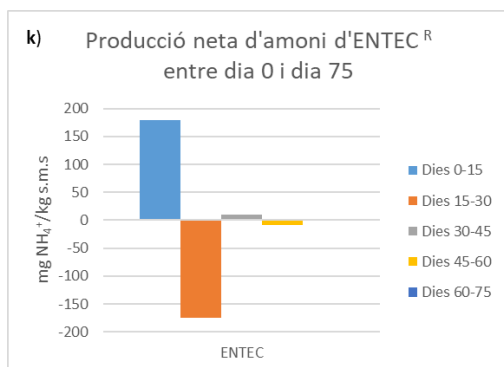
Segons altres estudis, referenciats a continuació, del mateix àmbit d'actuació, tant els purins com els composts són tractaments, que a més de fertilitzar, s'ha vist que modifiquen el contingut en matèria orgànica de forma positiva així com l'activitat microbiològica del sòl, mentre la importància dels fertilitzants químics recau en que ofereixen una ràpida disponibilitat de nutrients per les plantes i l'increment en la producció vegetal, sense presentar millores sobre la microbiologia o la matèria orgànica del sòl (Farrús, 2016) i que els àcids húmics estimulen l'assimilació de nitrogen, fòsfor i ferro present al sòl (Adani, et al. 1998). El problema de l'ús del compost com fertilitzant és que és un material molt variable i no es pot afirmar la presència constant de nutrients en les seves formes orgàniques i inorgàniques, així com solubles e insolubles, i per tant, la seva disponibilitat immediata per les plantes (Bernal, et al. 2017).

En les gràfiques 1 i 2 veiem representades les dades, recentment comentades, de les produccions netes d'amoni i nitrat, passades per l'ANOVA i la prova de Tukey, de cada moment en que es van fer lectures de les concentracions a les mostres, és a dir, cada 15 dies.





Gràfic 1. Produccions netes d'amoni (a, c, e, g, i) i nitrat (b, d, f, h) en mg/kg s.m.s en cada moment de lectura



Degut a la gran diferència de concentracions que presenta el tractament químic ENTEC^R respecte als altres, s'ha decidit fer una gràfica individual del seu comportament en relació a la concentració d'amoni (Gràfica 2)

Gràfic 2. Producció neta d'amoni en mg/kg s.m.s del tractament ENTEC^R

Les gràfiques s'han utilitzat com una eina d'enteniment del conjunt de les produccions d'amoni i nitrats durant la llargada de l'estudi. Les diferents agrupacions realitzades per Tukey, i expressades a les taules 5, 6, 7, 8, 9 i 10, es poden apreciar visualment, així com la proporció nitrificada i mineralitzada, per cada moment de lectura, en relació a la concentració final de nitrat i amoni.

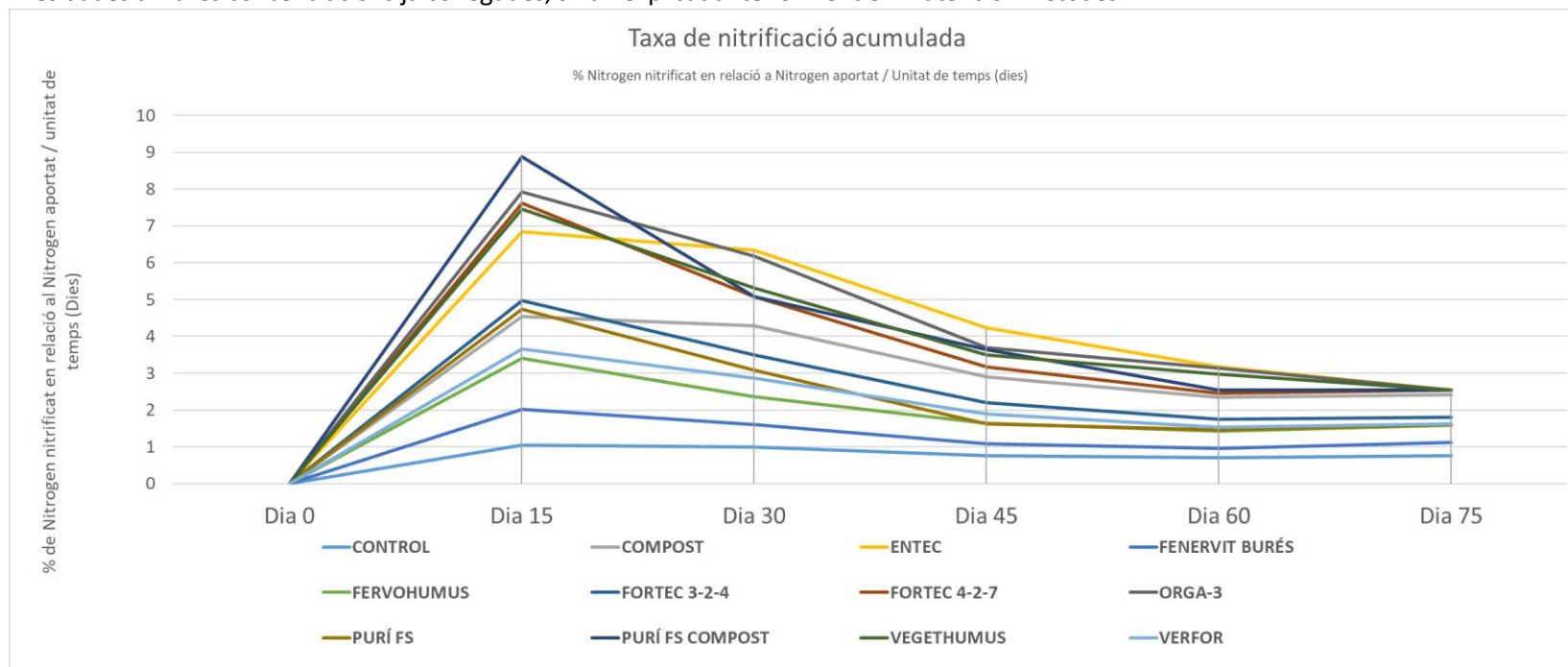
Si observem el conjunt de les gràfiques podem observar els comportaments comentats, com la elevada nitrificació que presenten l'Orga-3, el Vegethumus i la fracció sòlida del purí de porc compostat o la tendència de cada adob, veient com hi han diversos adobs que destaquen per sobre dels altres des del començament fins al final de l'assaig.

Cal destacar les gràfiques **f**, **g** i **j**. A les gràfiques **f** i **g** es perceben clarament les pèrdues de nitrats d'ENTEC^R i les d'amoni, de forma generalitzada, mencionades anteriorment, mentre que al gràfic **j** podem apreciar el conjunt d'adobs i esmenes que, significativament, tenen una major capacitat fertilitzant i entendre el seu ritme de nitrificació, com em dit, en relació als cinc moments d'anàlisi.

Al final de l'assaig observem dues esmenes orgàniques que destaquen conjuntament amb altres quatre tractaments, tot i que s'esperava, segons resultats d'altres estudis, que les esmenes aportessin un 50% dels nitrats que aporta el tractament químic, i que l'únic adob que arribés a la mateixa taxa de mineralització que el tractament químic fossin els adobs organo-minerals (Torres, et al. 2021), encara que la importància de estudiar el comportament de les esmenes requereix en que també constitueixen reserves de nitrogen orgànic al sòl (Olmedo, 1993). Per altra banda, les diferències de comportament entre la fracció sòlida de purí i la compostada confirmen l'antecedent revisat, que afirmava una diferència degut a l'estabilitat i homogeneïtat que comporta el compostatge al producte, el que faltaria revisar seria la fitotoxicitat d'aquests (Fuentes, D., et al., 2002).

4.2. Taxa de nitrificació acumulada

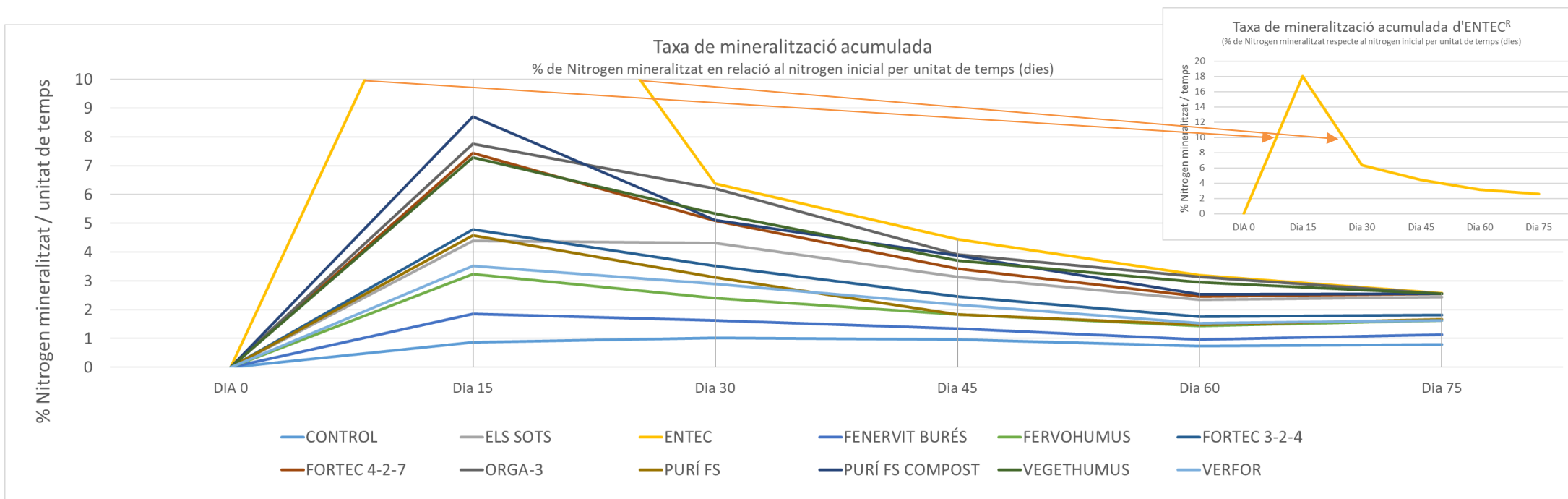
El gràfic 3 ens mostra la tendència de nitrificació dels diferents adobs en relació al temps i al nitrogen present inicialment. El càlcul realitzat per obtenir les dades amb les concentracions ja conegudes, s'han explicat anteriorment en materials i mètodes.



Gràfic 3. Taxa de nitrificació acumulada en %nitrogen nitrificat en relació al nitrogen aportat per unitat de temps (dies)

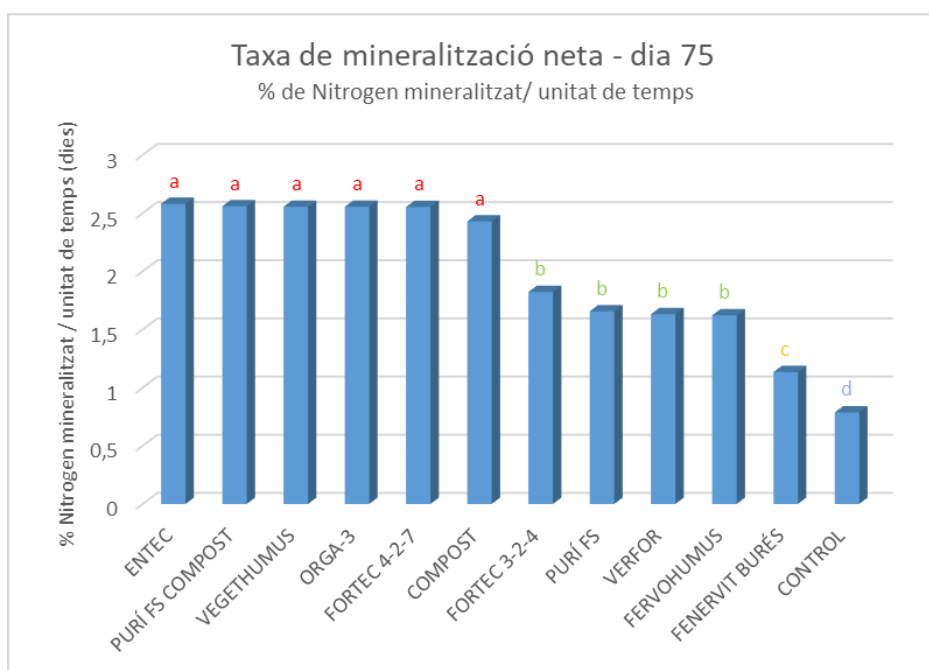
4.3. Taxa de mineralització acumulada i final

Al gràfic 4 trobem representada la taxa de mineralització acumulada. Anomenem taxa de mineralització al tant per cent del nitrogen que es mineralitza per unitat de temps. Aquestes dades ens permeten conèixer quin tant per cent de nitrogen, d'una matèria orgànica, està sent alliberat en forma de nitrogen inorgànic en un període de temps determinat i en condicions de laboratori.



Gràfic 4. Taxa de mineralització acumulada en % nitrogen mineralitzat per unitat de temps (dies)

| Taxa de mineralització neta l'últim dia de l'assaig | | |
|--|----------------------|---|
| Tractaments | % N mineralitzat/dia | |
| ENTEC ^R | 2,6 | a |
| PURÍ FS COMPOST | 2,6 | a |
| VEGETHUMUS | 2,6 | a |
| ORGA-3 | 2,6 | a |
| FORTEC 4-2-7 | 2,6 | a |
| COMPOST | 2,4 | a |
| FORTEC 3-2-4 | 1,8 | b |
| PURÍ FS | 1,7 | b |
| VERFOR | 1,6 | b |
| FERVOHUMUS | 1,6 | b |
| FENERVIT BURÉS | 1,1 | c |
| CONTROL | 0,8 | d |



Taula 10. Percentatge de nitrogen mineralitzat el setanta-cinquè i últim dia de l'assaig

Gràfic 5. Taxa de mineralització acumulada el dia 75 i en l'última lectura de l'assaig, expressada en %nitrogen mineralitzat per unitat de temps (dies), lletres diferents indiquen diferències significatives, prova Tukey ($p < 0.05$)

Les anteriors gràfiques complementen la informació donada anteriorment, on podem conèixer la taxa de mineralització i nitrificació dels adobs estudiats. Aquestes taxes ens indiquen la concentració de nitrogen que s'ha mineralitzat o nitrificat cada dia, des del començament de l'assaig, essent d'aquesta forma eines que ens permeten entendre més fàcilment el comportament i la tendència de cada adob. Tot i que segons altres estudis, el millor indicador per a estudiar la mineralització del nitrogen és un indicador biològic en condicions anaeròbiques de 7 dies (Martínez, et al. 2011).

Aquestes dades són d'utilitat a l'hora de triar un adob per a realitzar una correcta pràctica de fertilització orgànica, ja que permeten conèixer de quina forma serà l'alliberació del nitrogen mineral, i per tant, permet gestionar l'explotació en relació a aquest fet, per evitar pèrdues, principalment, per lixiviació, per exemple, adequant el reg o el moment de l'any; encara que s'ha

de tenir en comte que la mineralització i nitrificació del nitrogen orgànic també va acord a la textura, el pH i la microbiota del sòl, així com de la temperatura i humitat ambiental (Daza, 2018), d'igual forma que la taxa de mineralització depèn de la capa de sòl on es trobi incorporada la matèria orgànica (Benintende, et al. 2008).

Tot i que el coneixement del potencial de mineralització dels diferents adobs orgànics és important, també són importants els resultats dels altres, potser no presenten una aportació de nitrogen rellevant, però ens permeten poder fer gestions de fertilitzacions amb demandes més reduïdes de nitrogen i utilitzant-les com matèries de restauració i manteniment del sòl i la fertilitat (MAPA, 2016).

Els resultats ens han donat més informació, però la millor estimació de la disponibilitat de nitrogen al sòl s'estima a partir de treball de camp (Micrina, et al., 1981), aquest seria un dels següents passos a realitzar per poder continuar amb l'estudi del comportament de les matèries seleccionades i tenir una informació més verídica sobre el seu comportament a la zona i cultiu d'interès.

Conclusions

Després de realitzar una incubació aeròbica, a 15°C durant 75 dies, de diferents materials orgànics i un adob mineral, i analitzar els resultats obtinguts, podem concloure lo següent:

- L'adob químic (ENTEC^R) juntament amb dos adobs orgànics (Orga-3 i la fracció sòlida compostada de purí), un adob organo-mineral (Fortec 4-2-7) i dues esmenes (Vegethumus i el Compost), són els sis tractaments que destaquen, amb diferències significatives, en la producció neta de nitrogen mineral, així com en la taxa de mineralització del nitrogen aportat a les mostres. Les concentracions finals van ser de 200 mg NO₃⁻/kg s.m.s, presentant una taxa de mineralització del 2,7% de nitrogen mineralitzat per dia, al llarg de l'assaig. Tot i que els cinc adobs orgànics comentats no presenten diferències significatives entre elles i el tractament químic al final de l'assaig, sí que presenten diferències en el seu comportament.
- Els millors adobs orgànics per a realitzar una fertilització orgànica nitrogenada de 90 UFN, en relació a les màximes concentracions analitzades de nitrogen mineral durant els setanta-cinc dies que ha durat l'assaig, són els adobs orgànics **Orga-3** i la **fracció sòlida compostada de purí de porc**. Veient que aquestes arriben a les màximes concentracions esperades, sense presentar diferències significatives amb l'adob mineral.
- Dels sis tractaments mencionats, el **Compost**, el qual no destaca significativament sobre la resta fins l'últim dia de l'assaig, és el que dona una alliberació més constant i equilibrada de nitrogen mineral, essent també una esmena que participa en la millora de les característiques fisicoquímiques del sòl. De la mateixa manera que el **Vegethumus**, que presenta una taxa de nitrificació major, amb diferències significatives en les analítiques dutes a terme el trentè i quaranta-cinquè dia de l'assaig.
- L' **ENTEC^R** i l'**Orga-3** són els adobs que més ràpidament nitrifiquen el nitrogen aportat al sòl, amb una taxa de nitrificació acumulada de 6,3% i 6,2% i arribant als valors màxims esperats de nitrats al sol, amb concentracions de 200 i 195 mg Nmin/kg s.m.s., als primers trenta dies de l'assaig
- La **fracció sòlida compostada de purí de porc** emprada correctament, és a dir, amb un bona gestió del compostatge i assegurant el coneixement de les dosis i el moments precisos

d'abonament, permet el reciclatge d'un residu molt generat a Catalunya i abasteix correctament les necessitats de nitrogen esperats.

- Podem entendre que el potencial nitrogenant de l'adob organo-mineral **Fortec 4-2-7** és degut al seu enriquiment mineral amb sulfat amònic, i no per les matèries orgàniques que presenta, ja que trobem diferències significatives en les concentracions de nitrogen mineral i en la taxa de mineralització amb l'adob Fortec 3-2-4. L'adob Fortec 3-2-4 és un adob organo-mineral que presenta les mateixes característiques orgàniques, però diferents característiques minerals amb el Fortec 4-2-7.

Aquest treball ens ha permès recopilar més informació sobre els adobs orgànics estudiats, però seria interessant plantejar-lo amb l'anàlisi de noves variables. Seria interessant poder conèixer el balanç del nitrogen i detectar si en les condicions de laboratori es produeixen pèrdues de nitrogen, i de quina forma: en forma gasosa per volatilització, per presència de substàncies inhibidores o acceleradores dels processos de mineralització i nitrificació o per lixiviació, així com la mineralització neta del sòl de referència per poder fer un estudi en relació de la immobilització. Per últim, seria convenient traspassar l'estudi a condicions de camp al llarg de diferents campanyes per poder validar les dades obtingudes al laboratori i que siguin reproduïbles a nivell de camp.

Bibliografia

Referències bibliogràfiques

- ACA, Agència Catalana de l'Aigua, (2018)** *Determinació de l'origen de nitrats.*
- ACA, Agència Catalana de l'Aigua, (2022)** *Avaluació de la problemàtica originada per l'excès de nitrats d'origen agrari en les masses d'aigua subterrània a Catalunya.*
- Adani, F., Genevini, P., Zaccheo, P., Zocchi, G., (1998)** *The effect of commercial humic acid on tomato plant growth and mineral nutrition. Journal of Plant Nutrition.*
- Benintende, M. C., De Battista, J. J., Benintende, S. M., Saluzzio, M. F., Muller, C., Sterren, M. A., (2008)** *Estimación del aporte de nitrógeno del suelo para la fertilización racional de cultivos.* Ciencia, Docencia y Tecnología, Universidad Nacional de Entre Ríos.
- Bernal, M. P., Sommer S. G., Chadwick, D., Qing, C., Guoxue, L., Michel Jr., F. C., (2017).** *Current Approaches and Future Trends in Compost Quality Criteria for Agronomic, Environmental, and Human Health Benefits.* Donald L. Sparks, Academic Press.
- DARP, Departament d'Agricultura, Ramaderia i Pesca., (2000)** *Manual del codi de bones practiques agràries: Nitrogen.*
- DARP, Departament d'Agricultura, Ramaderia, Pesca i Alimentació, (2019)** *Decret 153/2019: Fertilització del sòl i gestió de les dejeccions ramaderes.* Generalitat de Catalunya.
- DACC, Departament de Territori i Sostenibilitat, (2021)** *ORDRE TES/80/2021, de 9 d'abril, per la qual es revisen les zones vulnerables en relació amb la contaminació per nitrats procedents de fonts agràries i s'apliquen les mesures del programa d'actuació a les zones vulnerables.*
- Daza, M. C., (2018)** *Estrategias para la optimización de la fertilización nitrogenada y la reducción de la lixiviación de nitratos en sistemas productivos de plantas aromáticas.* Universidad del Valle.

- Farrús, E.**, (2016) *Influencia de la fertilización sobre la actividad biológica del suelo. Estudio comparativo de diferentes Fuentes de materia orgánica*, Universitat de les Illes Balears.
- Figuerola, A., Giovanni, J., Forero, A., Salamanca, C., Pinzón, L.**, (2012) *Determinación del nitrógeno potencialmente mineralizable y la tasa de mineralización de nitrógeno en materiales orgánicos*. Universidad Jorge Tadeo Lozano.
- Foth, H. D.**, (1985) *Fundamentos de la Ciencia del Suelo*. CESA, México.
- Fuentes, D., Cortina, J., Valdecantos, J., Casanova, G.**, (2002) *Evaluación de compost procedentes de purines para la producción forestal i ornamental*. CEAM, Departamento de Ecología, Universidad de Valencia.
- Grigatti, M., Perez, M., Blokc, W., Ciavattaa, C. y Veecken, A.**, (2007) *A standardized method for the determination of the intrinsic carbon and nitrogen mineralization capacity of natural organic matter sources*. Soil Biology & Biochemistry.
- Keeney, D.R.**, (1982) *Nitrogen management for maximum efficiency and minimum pollution*. F.J. Stevenson, Agronomy Monographs.
- MAPA, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino**, (2016) *Guía práctica de la fertilización racional de los cultivos en España*. Secretaría General Técnica.
- Martínez, J. M., Galantini, J. A., López, F., Duval, M.**, (2011) *Índices de mineralización de nitrógeno*. Regional Bahía Blanca de AAPRESID.
- Michrina, B.P., Fox, R.H., Piekielek, W.P.**, (1981) *A comparison of laboratory, greenhouse, and field indicators of nitrogen availability*. Communications in soil science and plant analysis.
- MITECO, Ministerio de Transición Ecológica y el Reto Demográfico**, *Directiva 91/676/CEE, Relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias*.
- Olmedo, M.**, (1993) *Mineralización del Nitrógeno orgánico en suelos tratados con compost de alpechín y vinaza concentrada de melaza de remolacha*. CSIC, Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla.

Sánchez-Monedero, M. A., Roig, A., Pareces, C., Bernal M. P., (2001) *Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures.* Bioresource Technology.

Torres, L., Escobar, D., Soto, J., Constanza, M., Torres, P., (2021) *Evaluation of Nitrogen Mineralization in an Acid Soil with Inorganic and Organic Fertilization.* Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería, Grupo de Investigación Estudio y Control de la Contaminación Ambiental ECCA, Cali, Colombia.

Villar, P., Villar, J. M., (2016) *Guia de la fertilitat dels sòls i la nutrició vegetal en producció integrada.* DARP.

Webb, J., Pain, B., Bittman, S., Morgan, J., (2010) *The impacts of manure application methods on emissions of ammonia, nitrous oxide and on crop response.* Agriculture, Ecosystem & Environment.

Zamora, C., (2020) *Avaluació de nanopartícules (nZVI) de Fe en experiments en batch per a l'eliminació de nitrats d'aigües contaminades.* Universitat Politècnica de Catalunya.

Annexos

Annex A. Anàlisi de dades experimentals per IBM SPSS