



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΗ»**

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟΥ
CLOTHIANIDIN ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΚΠΛΥΜΑΤΑ
ΥΔΡΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ**

**ΠΑΠΠΑ ΑΡΤΕΜΙΣ
ΓΕΩΠΟΝΟΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2021

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλλαν στην εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής. Συγκεκριμένα:

Στον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας κ. Κωνσταντίνου Ιωάννη, επιβλέποντα καθηγητή της μεταπτυχιακής μου διατριβής, για την πολύτιμη καθοδήγηση και την αμέριστη υποστήριξή του καθ' όλη την διάρκεια της συνεργασίας μας. Υπήρξε πάντοτε πρόθυμος να λύσει τις απορίες μου και να με βοηθήσει σε κάθε δυσκολία που αντιμετώπισα συμβάλλοντας καταλυτικά στην διεκπεραίωση της παρούσας διατριβής. Το επιστημονικό του υπόβαθρο αλλά και η διάθεσή του συνέβαλλαν στο να αποκομίσω πολύτιμες γνώσεις σε όλα τα επίπεδα.

Στη Μονάδα Περιβαλλοντικής, Οργανικής και Βιοχημικής Ανάλυσης υψηλής ευκρίνειας, Orbitrap-LC-MS του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την πρόσβαση στις υπηρεσίες της Μονάδας.

Στην μεταπτυχιακή φοιτήτρια, Φωτίου Δέσποινα, για την πολύτιμη βοήθεια και υποστήριξη στην διεκπεραίωση της πειραματικής διαδικασίας της εργασίας μου.

Στις φίλες, Αγγελοπούλου Ελεονόρα, Κοκκότου Μαργαρίτα, Κουλαμά Μαριωάννα, Μανώλη Νότα και Φωτίου Δέσποινα τόσο για την συνεργασία μας στο πλαίσιο των μεταπτυχιακών σπουδών μου όσο και για τους φιλικούς δεσμούς που αναπτύξαμε και εύχομαι να μας συντροφεύουν και στην υπόλοιπη ζωή μας.

Τέλος, στους γονείς μου, Δημήτρη και Χρυσούλα, και στα αδέρφια μου, Δώρα, Βασίλη, Κώστα, για την συμπαράσταση και την υποστήριξή τους κατά την διάρκεια των τριών χρόνων της μεταπτυχιακής μου φοίτησης.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα των τελευταίων δεκαετιών είναι η ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος από οργανικούς μικρο-ρύπους. Στην κατεύθυνση αυτή κρίνεται απαραίτητη η μελέτη της μεταφοράς, του μετασχηματισμού αλλά και της απομάκρυνσής τους από το περιβάλλον. Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η φωτολυτική αποδόμηση του εντομοκτόνου clothianidin υπό την επίδραση αιωρημάτων και υδατικών εκπλυμάτων υδροεξανθρακώματος. Το clothianidin χρησιμοποιείται ευρέως στην γεωργία όμως εξαιτίας των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του και της τοξικότητας του έχει ανιχνευθεί σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα και έχει συμπεριληφθεί σε λίστες ρύπων προτεραιότητας για τα υδατικά συστήματα.

Συμπληρωματικά με προηγούμενο φυσικοχημικό χαρακτηρισμό του υδροεξανθρακώματος χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (ATR). Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του clothianidin στα πειράματα ακτινοβολήσης με προσομοιωμένο ηλιακό φως, παρουσία και μη του υδροεξανθρακώματος, βρέθηκε να ακολουθεί σε όλες τις περιπτώσεις κινητική πρώτης τάξης, $C_t = C_0 e^{-kt}$. Παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού φωτοδιάσπασης στα υδατικά εκπλύματα με συγκέντρωση υδροεξανθρακώματος 50 και 100 mg L⁻¹ σε σχέση με τα αντίστοιχα αιωρήματα ενώ υπήρξε μείωση του ρυθμού φωτοδιάσπασης στις συγκεντρώσεις 200 και 400 mg L⁻¹ των υδατικών εκπλυμάτων σε σύγκριση με τα αντίστοιχα υδατικά αιωρήματα. Γενικά, ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του clothianidin παρουσία αιωρημάτων και εκπλυμάτων του υδροεξανθρακώματος μειώνεται σε σύγκριση με τον ρυθμό φωτοδιάσπασης σε υδατικά διαλύματα απουσία αυτών με εξαίρεση την περίπτωση του υδατικού αιωρήματος με συγκέντρωση υδροεξανθρακώματος 200 mg L⁻¹ όπου ο ρυθμός ήταν ταχύτερος. Τέλος, προσδιορίστηκαν τα προϊόντα της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin πραγματοποιήθηκε με χρήση υγρής χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας (LC-MS-Orbitrap).

ABSTRACT

A STUDY OF THE PHOTOLYTIC DECOMPOSITION OF THE INSECTICIDE CLOTHIANIDIN IN AQUATIC SUSPENSIONS AND HYDROCHARS EXTRACTS

One of the biggest environmental problems of the last decades is the pollution of the aquatic environment by organic micro-pollutants. In this direction, it is considered necessary to study their transport, transformation and removal from the environment. In the present dissertation the photolytic degradation of the clothianidin insecticide under the influence of suspensions and aqueous extracts of hydrocarbon was studied. Clothianidin is widely used in agriculture but due to its physicochemical properties and toxicity it has been detected in surface and groundwater and has been included in priority lists of pollutants for aquatic systems.

In addition to previous physicochemical characterization of the hydrochar, infrared spectroscopy (FTIR) with the technique of Total Reflection (ATR) was used. The photodegradation rate of clothianidin in irradiated experiments with simulated sunlight, in the presence or absence of hydrochar, was found to follow in all cases first order kinetics, $C_t = C_0 e^{-kt}$. There was an increase in the photodegradation rate in aqueous washed solutions with a concentration of hydrochar of 50 and 100 mg L⁻¹ compared to the respective suspensions while there was a decrease in the photodegradation rate at concentrations of 200 and 400 mg L⁻¹ in aqueous washed solutions compared to the respective aqueous solutions. Generally, the photodegradation rate of clothianidin in the presence of hydrochar suspensions and washed is reduced compared to the photodegradation rate in aqueous solutions in their absence except in the case of the aqueous suspension solution with a hydrochar concentration of 200 mg L⁻¹. Finally, the photolytic degradation products of clothianidin were determined using liquid chromatography-mass spectrometry of high resolution and accuracy (LC-MS-Orbitrap).

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
ABSTRACT	iv
Κατάλογος Πινάκων.....	ix
Κατάλογος Σχημάτων.....	x
Κατάλογος Εικόνων	xiii
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1. Περί της ρύπανσης των υδάτινων πόρων από φυτοπροστατευτικές ενώσεις.....	1
1.2. Η τύχη των παρασιτοκτόνων στο περιβάλλον.....	2
1.2.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες παρασιτοκτόνων	3
1.2.2. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον	5
1.2.3. Προσρόφηση	6
1.2.4. Διεργασίες μεταφοράς.....	10
1.2.4.1. Εξάτμιση.....	10
1.2.4.2. Επιφανειακή απορροή (Runoff)	10
1.2.4.3. Έκπλυση (Leaching).....	11
1.2.4.4. Πρόσληψη από τα φυτά.....	11
1.2.5. Διεργασίες αποδόμησης	12
1.2.5.1. Υδρόλυση	12
1.2.5.2. Φωτόλυση ή φωτοδιάσπαση.....	12
1.2.5.3. Οξείδωση-Αναγωγή.....	13
1.2.5.4. Μικροβιακή διάσπαση ή βιοδιάσπαση.....	13
1.3. Φωτολυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων σε φυσικά ύδατα	14
1.3.1.1. Γνωστά χρωμοφόρα.....	16
1.3.1.2. Άγνωστα χρωμοφόρα	18
1.3.2. Έμμεση φωτόλυση	22
1.3.2.1. Μεταφορά ενέργειας	24
1.3.2.2. Μεταφορά ηλεκτρονίων	25
1.3.2.3. Ελεύθερες ρίζες και βραχύβια οξειδωτικά	26
1.3.3. Ετερογενείς φωτοχημικές αντιδράσεις.....	30
1.4. Φωτοδιάσπαση οργανικών ρύπων στο περιβάλλον.....	32

1.4.1.	Άμεση φωτόλυση	32
1.4.2.	Έμμεση φωτόλυση	33
1.5.	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά-δράση του εντομοκτόνου Clothianidin – Κριτήρια για την επιλογή του στην μελέτη.....	35
1.5.1.	Περιβαλλοντική τύχη του clothianidin.....	36
1.5.2.	Μεταβολικές οδοί του clothianidin	39
1.5.3.	Τοξικότητα	40
2.	<i>ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΔΡΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ..</i>	43
2.1.	Προέλευση βιομάζας.....	43
2.2.	Παραγωγή υδροεξανθρακωμάτων.....	45
2.2.1.	Μηχανισμοί αντίδρασης της παραγωγής υδροεξανθρακωμάτων.....	46
2.2.1.2.	Αφυδάτωση και αποκαρβοξυλίωση	47
2.2.1.3.	Πολυμερισμός	48
2.3.	Ο ρόλος του κρίσιμου σημείου του νερού στην διεργασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης (HTC)	49
2.4.	Λειτουργικές παράμετροι της διεργασίας υδροθερμικής ανθρακοποίησης	50
2.4.1.	Επίδραση της θερμοκρασίας	50
2.4.2.	Επίδραση του χρόνου παραμονής	52
2.4.3.	Επίδραση της πρώτης ύλης.....	53
2.4.4.	Επίδραση της πίεσης	54
2.4.5.	Επίδραση καταλυτών.....	54
2.4.6.	Επίδραση του pH του νερού.....	55
2.4.7.	Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης	56
2.4.8.	Επίδραση της συγκέντρωσης του υποστρώματος	57
2.5.	Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα της HTC.....	58
2.6.	Ιδιότητες των υδροεξανθρακωμάτων	59
2.6.1.	Θερμογόνος δύναμη	59
2.6.2.	Χημικές ιδιότητες	59
2.6.3.	Μικροκρυσταλλική δομή και επιφανειακή μορφολογία	60
2.7.	Περιβαλλοντικό αντίκτυπο των υδροεξανθρακωμάτων.....	61
2.7.1.	Επίδραση του υδροεξανθρακώματος στα φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους 61	
2.7.2.	Επίδραση του υδροεξανθρακώματος στα χημικά χαρακτηριστικά του εδάφους 62	

2.7.3.	Επίδραση του υδροεξανθρακώματος στα βιολογικά χαρακτηριστικά του εδάφους	64
2.7.4.	Επίδραση του υδροεξανθρακώματος στην ανάπτυξη των φυτών	66
2.8.	Άλλες εφαρμογές υδροεξανθρακωμάτων	67
2.8.1.	Εφαρμογή του υδροεξανθρακώματος για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής	67
2.8.2.	Εφαρμογή του υδροεξανθρακώματος για τον έλεγχο της ρύπανσης και την αποκατάσταση αυτής	68
2.8.3.	Εφαρμογή του υδροεξανθρακώματος για την αποθήκευση ενέργειας	70
3.	<i>ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ</i>	72
B.	<i>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</i>	74
4.	<i>ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ</i>	74
4.1.	Πρότυπες ενώσεις – Διαλύτες – Υλικά	74
4.1.1.	Πρότυπες ενώσεις	74
4.1.2.	Διαλύτες	74
4.1.3.	Υλικά	74
4.2.	Συσκευές – Αναλυτικά όργανα	74
4.2.1.	Συσκευές	74
4.2.2.	Αναλυτικά όργανα	75
4.3.	Χαρακτηρισμός του υδροεξανθρακώματος με φασματοσκοπία FTIR	75
4.4.	Προσδιορισμός του clothianidin με την χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC)	76
4.5.	Πειραματική πορεία φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin	78
4.6.	Πειραματική πορεία φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin σε διαλύματα υδροεξανθρακώματος	80
4.7.	Παρακολούθηση της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin με φασματοφωτομετρία UV-Vis	81
4.8.	Προσδιορισμός της ανοργανοποίησης του clothianidin με την χρήση της ιοντικής χρωματογραφίας	81
4.9.	Ταυτοποίηση των προϊόντων διάσπασης της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin με σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερ-υψηλής πίεσης - συζευγμένης φασματομετρίας μάζας UPLC-ESI-MS/MS με ανιχνευτή μαζών LIT-Orbitrap	82
4.10.	Προσδιορισμός τοξικότητας με την τεχνική Microtox	83
5.	<i>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ</i>	85
5.1.	Χαρακτηρισμός του υδροεξανθρακώματος με φασματοσκοπία ATR-FT-IR	85
5.2.	Φωτοδιάσπαση του clothianidin σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα υδροεξανθρακώματος	87

5.3.	Παρακολούθηση της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin με φασματοσκοπία UV-Vis	92
5.4.	Ανίχνευση – ταυτοποίηση των προϊόντων της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin με σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερ-υψηλής πίεσης - συζευγμένης φασματομετρίας μάζας UPLC-ESI-MS/MS με ανιχνευτή μαζών LIT-Orbitrap	93
5.5.	Μεταβολή της τοξικότητας κατά την φωτολυτική διάσπαση του clothianidin.....	108
6.	<i>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</i>	110
7.	<i>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</i>	113

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Σχετικές δραστηριότητες ορισμένων ριζών και βραχύβιων οξειδωτικών με φυσικά συστατικά των επιφανειακών νερών

Πίνακας 2.1: Ταξινόμηση βιομάζας σε κατηγορίες

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικές δονήσεις των λειτουργικών ομάδων των κορυφών FTIR του υδροεξανθρακώματος

Πίνακας 5.2: Εξισώσεις και παράμετροι (σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές προσδιορισμού) της φωτοδιάσπασης του clothianidin σε υδατικά αιωρήματα υδροεξανθρακώματος και σε απουσία αυτών

Πίνακας 5.3: Εξισώσεις και παράμετροι (σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές προσδιορισμού) της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin σε υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος και απουσία αυτών

Πίνακας 5.4: Συγκεντρωτικά δεδομένα ταυτοποίησης των προϊόντων φωτολυτικής αποδόμησης του Chlothianidin σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα υδροεξανθρακώματος

Πίνακας 5.5: Προτεινόμενες δομές των προϊόντων φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin που ταυτοποιήθηκαν με την χρήση LC-MS-LIT-Orbitrap και διεργασίες μετασχηματισμού στις οποίες έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση την συνήθων καμπυλών ισόθερμων προσρόφησης παρασιτοκτόνων σε εδάφη και εδαφοβελτιωτικά υλικά.

Σχήμα 1.2: Επίδραση της συγκέντρωσης της διαλυτής οργανικής ύλης στην απορρόφηση του φωτός στα φυσικά νερά

Σχήμα 1.3: Πορείες φωτοδιάσπασης στο περιβάλλον

Σχήμα 1.4: Προτεινόμενες δομές άγνωστων χρωμοφόρων στα φυσικά νερά

Σχήμα 1.5: Τα τρία κύρια μονοπάτια έμμεσης φωτοδιάσπασης στο περιβάλλον

Σχήμα 1.6: Πορείες σχηματισμού τριπλών ενεργειακών καταστάσεων και οξυγόνου απλής κατάστασης με μεταφορά ενέργειας στα φυσικά νερά

Σχήμα 1.6: Φωτοχημικές αντιδράσεις με αλληλεπίδραση χουμικών μορίων και νιτρικών ιόντων

Σχήμα 1.7: Φωτοχημικές αντιδράσεις με αλληλεπίδραση χουμικών μορίων και νιτρικών ιόντων

Σχήμα 1.8: Συντακτικός τύπος του clothianidin

Σχήμα 1.9: Τα μονοπάτια αποδόμησης του clothianidin στο έδαφος

Σχήμα 1.9: Τα μονοπάτια αποδόμησης του clothianidin στο νερό

Σχήμα 2.1: Πιθανή παραγωγή ROS υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας

Σχήμα 4.1: Πρότυπη καμπύλη προσδιορισμού του clothianidin μέσω υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC, $\lambda=267$ nm)

Σχήμα 5.1: Φάσματα ATR-FTIR υδροεξανθρακώματος μετά από έκπλυση με νερό, ακετόνη και υδροχλώριο – υδροφθόριο

Σχήμα 5.2: Κινητική της φωτοδιάσπασης του clothianidin ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$)

Σχήμα 5.3: Κινητικές φωτοδιάσπασης του clothianidin ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$) σε υδατικά αιωρήματα υδροεξανθρακώματος ($C_{\text{HCp}}: 50, 100, 200, 400 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$)

Σχήμα 5.4: Κινητικές φωτοδιάσπασης του clothianidin ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$) σε υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος ($C_{\text{HCw}}: 50, 100, 200, 400 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$)

Σχήμα 5.5: Σταθερές ταχύτητας του clothianidin ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$) σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα υδροεξανθρακώματος ($C_{\text{HCp}}, C_{\text{HCw}} = 50, 100, 200, 400 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$)

Σχήμα 5.6: Σταθερές ταχύτητας του clothianidin ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$) σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα υδροεξανθρακώματος ($C_{HCp}, C_{HCw} = 50, 100, 200, 400 \text{ mg L}^{-1}$) και απουσίας αυτών ($I = 750 \text{ W m}^{-2}$)

Σχήμα 5.7: Μεταβολή του φάσματος απορρόφησης του clothianidin ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$)

Σχήμα 5.8: Χρωματογραφήματα επιλεγμένων ιόντων του clothianidin και των προϊόντων της φωτολυτικής διάσπασης (Transformation products, TPs)

Σχήμα 5.9: Φάσματα μάζας του clothianidin και των προϊόντων της φωτολυτικής διάσπασης (Transformation products, TPs)

Σχήμα 5.10: Διάγραμμα κινητικών σχηματισμού και εξέλιξης των προϊόντων φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin (10 mgL^{-1}) σε αποσταγμένο νερό.

Σχήμα 5.11: Διάγραμμα κινητικών σχηματισμού και εξέλιξης των προϊόντων φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin (10 mgL^{-1}) σε υδατικό αιώρημα (200 mgL^{-1}) υδροεξανθρακώματος

Σχήμα 5.12: Σχετική αναλογία σχηματισμού και εξέλιξης του TP1 σε σχέση με την μητρική ένωση clothianidin σε αιωρήματα υδροεξανθρακώματος (HCp) και σε αποσταγμένο νερό (w)

Σχήμα 5.13: Σχετική αναλογία σχηματισμού και εξέλιξης του TP2 σε σχέση με την μητρική ένωση clothianidin σε αιωρήματα υδροεξανθρακώματος (HCp) και σε αποσταγμένο νερό (w)

Σχήμα 5.14: Σχετική αναλογία σχηματισμού και εξέλιξης του TP3 σε σχέση με την μητρική ένωση clothianidin σε αιωρήματα υδροεξανθρακώματος (HCp) και σε αποσταγμένο νερό (w)

Σχήμα 5.15: Σχετική αναλογία σχηματισμού και εξέλιξης του TP4 σε σχέση με την μητρική ένωση clothianidin σε αιωρήματα υδροεξανθρακώματος (HCp) και σε αποσταγμένο νερό (w)

Σχήμα 5.16: Σχετική αναλογία σχηματισμού και εξέλιξης του TP5 σε σχέση με την μητρική ένωση clothianidin σε αιωρήματα υδροεξανθρακώματος (HCp) και σε αποσταγμένο νερό (w)

Σχήμα 5.17: Σχετική αναλογία σχηματισμού και εξέλιξης του TP6 σε σχέση με την μητρική ένωση clothianidin σε αιωρήματα υδροεξανθρακώματος (HCp) και σε αποσταγμένο νερό (w)

Σχήμα 5.18: Προτεινόμενες πορείες φωτολυτικής αποδόμησης του chlothianidin σε υδατικά αιωρήματα υδροεξανθρακώματος και σε αποσταγμένο νερό

Σχήμα 5.19: Μεταβολή του ποσοστού αναστολής της βιοφωταύγειας του βακτηρίου *Vibrio fischeri* κατά την φωτολυτική αποδόμηση του clothanidin σε αποσταγμένο νερό

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1: Τύχη και συμπεριφορά (διεργασίες μεταφοράς, κατανομής και αποδόμησης) των παρασιτοκτόνων στο περιβάλλον

Εικόνα 4.1: Σωματίδια υδροεξανθρακώματος εκπλυμένων με νερό

Εικόνα 4.2: Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης της εταιρείας Shimadzu που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του chlothianidin στα υδατικά δείγματα

Εικόνα 4.3: Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+ της εταιρείας Atlas

Εικόνα 4.4: Θάλαμος ακτινοβολήσης με τον αντιδραστήρα Duran και τον μαγνητικό αναδευτήρα.

Εικόνα 4.5: Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης ((Jasco, V-630)

Εικόνα 4.6: Διάταξη της φασματομετρίας μάζας με γραμμική παγίδα ιόντων και αναλυτή Orbitrap (Lit- Orbitrap)

Εικόνα 4.7: Συσκευή δοκιμής τοξικότητας Microtox

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Περί της ρύπανσης των υδάτινων πόρων από φυτοπροστατευτικές ενώσεις

Τις τελευταίες δεκαετίες η εμφάνιση μικρο-ρύπων στο υδάτινο περιβάλλον έχει γίνει παγκόσμιο ζήτημα αυξανόμενης περιβαλλοντικής ανησυχίας. Οι μικρο-ρύποι που συχνά ονομάζονται επίσης αναδυόμενοι οργανικοί ρύποι (Emerging Organic Contaminants, EOCs), αποτελούνται από μια μεγάλη και συνεχώς επεκτεινόμενη ποικιλία οργανικών ενώσεων διαφορετικών χημικών κατηγοριών με προέλευση συνήθως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Σ' αυτές περιλαμβάνονται τα φαρμακευτικά προϊόντα, τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, οι στεροειδείς ορμόνες, τα βιομηχανικά χημικά, τα φυτοφάρμακα και πολλές άλλες κατηγορίες αναδυόμενων ενώσεων (Luo et al., 2014; Peixoto de Araújo et al., 2020).

Αρκετοί από τους παραπάνω ρύπους δεν απομακρύνονται σε μεγάλο βαθμό κατά τα στάδια επεξεργασίας των λυμάτων και ανιχνεύονται σε περιβαλλοντικά υποστρώματα για παρατεταμένα χρονικά διαστήματα είτε λόγω της ανθεκτικότητας τους στις διεργασίες αποδόμησης που λαμβάνουν χώρα στο περιβάλλον (έμμονοι ρύποι) ή/και λόγω της συνεχούς εισαγωγής τους σε αυτά. Κατά συνέπεια, πολλές από αυτές τις ενώσεις καταλήγουν σε σημαντικά επίπεδα συγκεντρώσεων στο υδάτινο περιβάλλον με δυνητικές επιπτώσεις και κινδύνους για διάφορους οργανισμούς και τον άνθρωπο.

Στη γεωργία, τα παρασιτοκτόνα εφαρμόζονται συχνά για την εξάλειψη επιβλαβών μικροοργανισμών, εντόμων και άλλων παρασίτων. Ωστόσο, η χρήση τους συνοδεύεται συχνά από περιβαλλοντική ρύπανση, η οποία δημιουργεί προβλήματα τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Σημαντικός αριθμός παρασιτοκτόνων εμφανίζει ανθεκτικότητα στις βιοτικές και αβιοτικές περιβαλλοντικές διεργασίες αποδόμησης και επομένως παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και μέσω της βιοσυσσώρευσης τοξικές ουσίες αυξάνουν την συγκέντρωσή τους σε οργανισμούς προκαλώντας τοξικές επιδράσεις και απειλώντας την λειτουργία των υδάτινων οικοσυστημάτων. Επομένως, η

αλόγιστη ή μη ορθή εφαρμογή τους μπορεί να αποτελέσει σημαντικό πρόβλημα υποβάθμισης της ποιότητας του νερού και συνολικά του υδάτινο οικοσυστήματος, εξαιτίας των τοξικών επιδράσεων (Oroku-Kwanowaa et al., 2020).

Τα παρασιτοκτόνα μπορούν να μεταφερθούν-καταλήξουν στο υδάτινο περιβάλλον μέσω σημειακών και μη σημειακών πηγών. Η σημειακή πηγή μπορεί να είναι μια μοναδική αναγνωρίσιμη πηγή ρύπανσης από την οποία απορρίπτονται υπολείμματα παρασιτοκτόνων, όπως π.χ. ο αγωγός εκροής λυμάτων από εργοστάσια παρασκευής και συσκευασίας παρασιτοκτόνων, η απρόσεκτη αποθήκευση, ο κακός χειρισμός (πχ απόρριψη δοχείων παρασιτοκτόνων), οι τυχαίες διαρροές και ο υπερβολικός σημειακός ψεκασμός. Από την άλλη πλευρά, η μη σημειακή ρύπανση (non-point source, NPS) ορίζεται ως η μετακίνηση φυτοφαρμάκων μακριά από τη στοχευόμενη θέση εφαρμογής σε μια ευρύτερη περιοχή όπως π.χ. επιφανειακές απορροές μέσω άρδευσης ή κατακρημνίσεων από καλλιεργήσιμες εκτάσεις σε αποστραγγιστικές τάφρους και κανάλια και εν συνεχεία σε επιφανειακά υδατικά συστήματα (Lambropoulou et al., 2015, Yu & Wu, 2018).

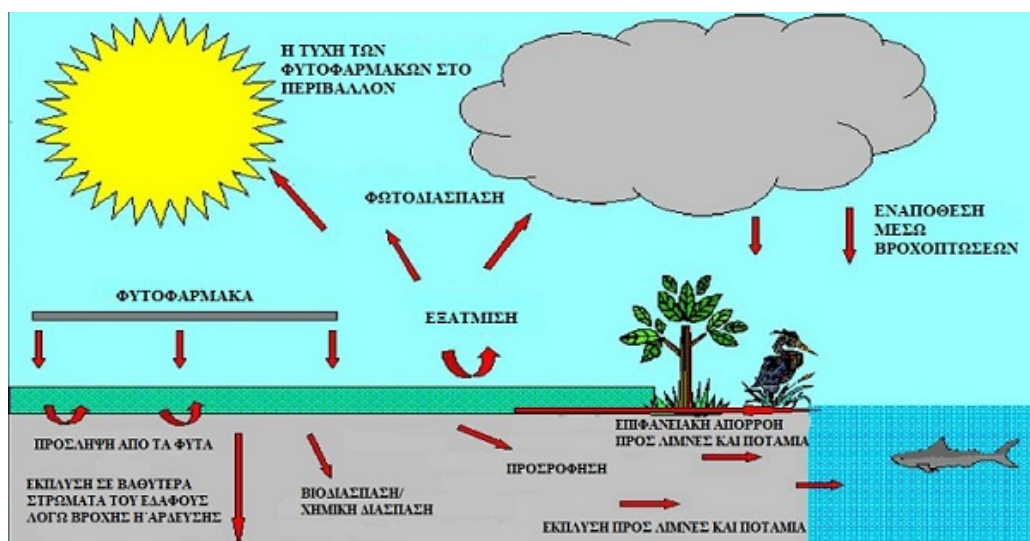
Η διαρκής ροή του νερού μέσα στον υδρολογικό κύκλο έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά και διασπορά ανόργανων και οργανικών ρύπων που κατανέμονται σε αυτό και επομένως την ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτινων συστημάτων. Η απορροή των χημικών ουσιών, η διάβρωση, η υπερβολική άρδευση και η έκπλυση είναι συνήθεις οδοί με τους οποίους τα παρασιτοκτόνα καταλήγουν από το έδαφος στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (Savci et al., 2012).

1.2. Η τύχη των παρασιτοκτόνων στο περιβάλλον

Εκτός από τις διεργασίες μεταφοράς των παρασιτοκτόνων στο περιβάλλον, ο μετασχηματισμός τους μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην περιβαλλοντική τους συμπεριφορά σε περιβαλλοντικά υποστρώματα. Γενικά, χημικοί, φυσικοί και βιολογικοί παράγοντες μπορούν να είναι υπεύθυνοι για τον μετασχηματισμό των παρασιτοκτόνων. Υπό συνθήκες πεδίου η διάσπαση των παρασιτοκτόνων επηρεάζεται από ένα συνδυασμό παραγόντων όπως είναι η θερμοκρασία, το pH, το φως, η παρουσία αιωρούμενων στερεών και διαλυμένης οργανικής ουσίας, η μικροβιακή δραστηριότητα κτλ. Επιπλέον, περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως τα χαρακτηριστικά του εδάφους, η τοπογραφία, οι γεωργικές πρακτικές και οι πρακτικές εφαρμογής μπορούν να επηρεάσουν τα επίπεδα των

παρασιτοκτόνων και την ανθεκτικότητα-παραμονή τους στο υδάτινο περιβάλλον (Lambropoulou et al., 2015).

Η τύχη των παρασιτοκτόνων στο περιβάλλον εξαρτάται επίσης από τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους, τον τύπο του σκευάσματος που εφαρμόζεται, τις καλλιεργητικές τεχνικές που ακολουθούνται και τον τρόπο εφαρμογής, τις κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής αλλά και από τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του μέσου (Kudsk & Streibig, 2003). Οι διεργασίες μεταφοράς περιλαμβάνουν την εξάτμιση και αερομεταφορά, την επιφανειακή και κατακόρυφη έκπλυση, την πρόσληψη από τα φυτά ενώ οι διεργασίες αποδόμησης περιλαμβάνουν την βιοαποδόμηση και την αβιοτική αποδόμηση (φωτόλυση, υδρόλυση, οξείδωση/αναγωγή) (Εικ. 1.1).



Εικόνα 1.1: Τύχη και συμπεριφορά (διεργασίες μεταφοράς, κατανομής και αποδόμησης) των παρασιτοκτόνων στο περιβάλλον (The University of Reading, ECIFM, pesticides)

1.2.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες παρασιτοκτόνων

Η κατανομή των παρασιτοκτόνων σε περιβαλλοντικά υποστρώματα, καθορίζεται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης. Οι κυριότερες από αυτές είναι:

α) το σημείο βρασμού (boiling point, T_b): είναι η θερμοκρασία στην οποία η πίεση ατμών των ενώσεων ισούται με την ατμοσφαιρική πίεση (1 atm) και χαρακτηρίζει την κατανομή μεταξύ αέριων και υγρών φάσεων.

β) το σημείο τήξεως (melting point, T_m): είναι η θερμοκρασία στην οποία η στερεή και αέρια φάση συνυπάρχουν σε ισορροπία. Χρησιμοποιείται ως συνδυαστική

παράμετρος για τον υπολογισμό άλλων ιδιοτήτων για ενώσεις που βρίσκονται στη στερεή φάση σε συνθήκες περιβάλλοντος ή κοντά σε αυτό.

γ) η διαλυτότητα στο νερό (water solubility, S): είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας για υγρά και στερεά. Χαρακτηρίζει τη μέγιστη συγκέντρωση μιας ένωσης στην υδατική φάση και χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της μεταφοράς της ένωσης στο περιβάλλον και εκφράζεται συνήθως σε mg/L (ppm) ή mol/L. Πολύ διαλυτές χαρακτηρίζονται οι ενώσεις με $S > 10.000$ ppm ενώ αδιάλυτες εκείνες με $S < 0,1$ ppm.

δ) ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow}): αποτελεί τον λόγο της συγκέντρωσης μιας ένωσης σε n-οκτανόλη προς τη συγκέντρωση της ένωσης σε νερό ($K_{ow} = A_o/A_{H_2O}$). Χαρακτηρίζει την κατανομή μιας ένωσης μεταξύ υδρόφιλων και υδρόφοβων φάσεων και συχνά χρησιμοποιείται ως δείκτης του δυναμικού βιοσυσώρευσης. Επομένως, η βιοσυσώρευση μπορεί να χαρακτηριστεί υψηλή για τιμές $4,3 < \log K_{ow} < 8$, μέτρια για τιμές $3,5 < \log K_{ow} < 4,3$ και χαμηλή για τιμές $\log K_{ow} < 3,5$.

ε) ο συντελεστής βιοσυγκέντρωσης (BCF): πρόκειται για την αναλογία της συγκέντρωσης μιας χημικής ουσίας στον ιστό ενός υδρόβιου οργανισμού προς τη συγκέντρωσή του στο νερό (αναφέρεται ως $L \text{ Kg}^{-1}$). Χαρακτηρίζει την μεγέθυνση των συγκεντρώσεων στους οργανισμούς ανάλογα με την θέση τους στην τροφική αλυσίδα σε σύγκριση με την συγκέντρωση στην υδατική φάση. Το δυναμικό βιοσυγκέντρωσης χαρακτηρίζεται ως υψηλό για τιμές $BCF > 1.000$, μέτριο για τιμές $250 < BCF < 1000$ και χαμηλό για τιμές $BCF < 250$.

στ) η τάση ατμών (vapor pressure, P_v): είναι η μερική πίεση ατμών ενός σώματος (στερεού ή υγρού) όταν ατμοί και υγρό (ή ατμοί και στερεό) βρίσκονται σε ισορροπία, σε μια ορισμένη θερμοκρασία. Άρα η τάση ατμών φανερώνει την ευκολία ή την δυσκολία με την οποία εξατμίζεται ένα υγρό ή εξαχνώνεται ένα στερεό. Όσο μικρότερη είναι η τάση ατμών τόσο πιο χαμηλή είναι η πτητικότητα της ένωσης.

η) η σταθερά Henry (H): πρόκειται για τον συντελεστή κατανομής μεταξύ της αέριας-υδατικής φάσης για αραιά υδατικά διαλύματα και ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης μιας ένωσης στην αέρια φάση προς την συγκέντρωσή της στην υδατική φάση. Οι ενώσεις με τιμή σταθεράς $H > 10^{-1}$ χαρακτηρίζονται ως πολύ πτητικές ενώ ενώσεις με τιμή $H < 10^{-7}$ ως μη πτητικές.

1.2.2. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον

α) Ο τύπος του σκευάσματος. Υπάρχουν διάφοροι τύποι σκευασμάτων παρασιτοκτόνων, π.χ. σκόνη επίπασης (DP), εναιώρημα μικροκαψυλίων (CS), γαλακτωματοποιήσιμο υγρό (EC), το μακροκοκκώδες (GG), το πυκνό εναιώρημα (SC) κ.ά. Ένας διαφορετικός τύπος της ίδιας δραστικής ουσίας είναι δυνατόν να έχει διαφορετική υδατοδιαλυτότητα και χρόνο ημιπεριόδου ζωής. Είναι γνωστό ότι τα εναιωρήματα μικροκαψυλίων έχουν μεγαλύτερη υδατοδιαλυτότητα και μεγαλύτερη τάση προσρόφησης στο έδαφος σε σχέση με γαλακτωματοποιήσιμα υγρά. Από την άλλη πλευρά, η δραστική ουσία στα κοκκώδη και μικροκοκκώδη σκευάσματα αποδεσμεύεται με αργό ρυθμό με αποτέλεσμα να έχουν μεγαλύτερους χρόνους ημιπεριόδου ζωής στο έδαφος και μεγαλύτερη περίοδο δράσης (Μάντζος, 2015).

β) Οι καλλιεργητικές τεχνικές. Το βάθος άρωσης, η χρήση βαρέων μηχανημάτων, η καλλιεργητική περίοδος και η περίοδος συγκομιδής, το καλλιεργητικό σύστημα που εφαρμόζεται, ο τρόπος άρδευσης κ.λπ. επιδρούν σε μεγάλο βαθμό στη συμπεριφορά των παρασιτοκτόνων στο καλλιεργούμενο έδαφος. Για παράδειγμα, η κατεργασία του εδάφους με βαριά μηχανήματα μπορεί να δημιουργήσει αδιαπέραστα στρώματα στο έδαφος με αποτέλεσμα να μειώνεται η δυνατότητα έκπλυσης αλλά να αυξάνεται η επιφανειακή απορροή. Επισημαίνεται επίσης ότι η φυτοκάλυψη του εδάφους επιτρέπει να φτάσει στην επιφάνειά του λιγότερο ηλιακό φως μειώνοντας τη φωτοδιάσπαση αλλά περιορίζοντας τις απώλειες μέσω της έκπλυσης και της επιφανειακής απορροής (Μάντζος, 2015).

γ) Ο τρόπος εφαρμογής. Η ενσωμάτωση ή όχι ενός παρασιτοκτόνου στο έδαφος, ο τύπος των ακροφυσίων που χρησιμοποιείται κατά την εφαρμογή του, το μέγεθος της σταγόνας αλλά και η μέθοδος εφαρμογής (αέριος ψεκασμός, ψεκασμός φυλλώματος ή εδάφους) είναι παράγοντες που επηρεάζουν τις διεργασίες μεταφοράς και κατανομής εκτός της περιοχής-στόχου. Η μη ενσωμάτωση στο έδαφος ενός πτητικού φυτοφαρμάκου μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλες απώλειες μέσω της εξάτμισης ή της εξάχνωσης αλλά και μικρότερη αποτελεσματικότητα, ενώ η υψηλή πίεση ψεκασμού και η μικρή σταγόνα εφαρμογής, ευνοούν τη μεταφορά του φυτοφαρμάκου μέσω του αέρα (drift) ακόμη και σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο που εφαρμόστηκε (Μάντζος, 2015).

δ) Οι κλιματολογικές συνθήκες, που επικρατούν κατά την εφαρμογή αλλά και στο χρονικό διάστημα μετά από αυτή, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις διεργασίες

μεταφοράς και αποδόμησης των παρασιτοκτόνων στο περιβάλλον. Οι υψηλές θερμοκρασίες της ατμόσφαιρας και οι ισχυροί άνεμοι ευνοούν την εξάτμιση, την εξάχνωση και τη μεταφορά των παρασιτοκτόνων μέσω του αέρα, ενώ η ηλιακή ακτινοβολία ευνοεί την φωτοδιάσπαση. Επιπλέον, οι υψηλές θερμοκρασίες του εδάφους και η κατάλληλη υγρασία ευνοούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών αυξάνοντας τον ρυθμό βιοδιάσπασης των παρασιτοκτόνων, ενώ οι έντονες και μεγάλης διάρκειας βροχοπτώσεις μπορεί να οδηγήσουν στη μεταφορά των παρασιτοκτόνων τόσο μέσω έκπλυσης προς βαθύτερα εδαφικά στρώματα και υπόγεια ύδατα, όσο και μέσω επιφανειακής απορροής (Μάντζος, 2015).

ε) Τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος στο οποίο έχουν εφαρμοσθεί παρασιτοκτόνα. Οι κυριότεροι παράγοντες και χαρακτηριστικά είναι η κλίση, η δομή, η μηχανική σύσταση, η περιεχόμενη οργανική ουσία και το pH του εδάφους. Σε επικλινή εδάφη αλλά και σε εδάφη στα οποία έχουν σχηματιστεί αδιαπέραστα στρώματα η μεταφορά των παρασιτοκτόνων μέσω της επιφανειακής απορροής είναι αυξημένη, ενώ η μεταφορά μέσω έκπλυσης είναι μικρότερη. Σε αργιλώδη εδάφη πλούσια σε οργανική ουσία, η τάση προσρόφησης των φυτοφαρμάκων στα κολλοειδή του εδάφους είναι υψηλή ενώ παράλληλα η αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα αυξάνει τον ρυθμό βιοδιάσπασής τους. Τέλος, το pH του εδάφους παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στη σύνθεση του μικροβιακού πληθυσμού, αλλά και στο βαθμό υδρόλυσης των φυτοφαρμάκων κυρίως αυτών που συμπεριφέρονται ως ασθενείς βάσεις ή οξέα (Μάντζος, 2015).

1.2.3. Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι επιφανειακό φαινόμενο κατά το οποίο ένα μόριο προσδένεται (ροφάται) με αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής φύσεως (φυσική πρόσροφηση) ή ανάπτυξη χημικού δεσμού (χημική προσρόφηση) στα σωματίδια του εδάφους. Οφείλεται κυρίως στην οργανική ύλη και στο αργιλικό περιεχόμενο του εδάφους και επομένως όσο περισσότερη οργανική ύλη και αργιλικό περιεχόμενο περιέχει ένα έδαφος τόσο μεγαλύτερη είναι η έκταση της προσρόφησης.

Γενικά, η έκταση της προσρόφησης μιας ένωσης σε περιβαλλοντικές συνθήκες, από ένα έδαφος ή ένα ίζημα, καθορίζεται από διάφορες φυσικές και χημικές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού-υποστρώματος αλλά και του προσροφούμενου μορίου. Η τάση προσρόφησης διαφόρων χημικών ενώσεων μπορεί να εκφραστεί από τον

συντελεστή προσρόφησης K_{oc} . Ο συγκεκριμένος συντελεστής είναι το μέτρο κατανομής μιας χημικής ένωσης ανάμεσα στο έδαφος ή ίζημα και στην υδατική φάση και είναι ανεξάρτητος του περιεχόμενου του οργανικού άνθρακα του εδάφους ή του ιζήματος. Ορίζεται ως ο λόγος της προσροφούμενης χημικής ένωσης ανά βάρος οργανικού άνθρακα προς τη συγκέντρωση της χημικής ένωσης στο υδατικό διάλυμα (1.1).

$$K_{oc} = \frac{\mu\text{g προσροφούμενης ένωσης/g οργανικού άνθρακα}}{\mu\text{g προσροφούμενης ένωσης/ml διαλύματος}} \quad (1.1)$$

Ο συντελεστής K_{oc} χρησιμοποιείται εμμέσως ως δείκτης έκπλυσης καθώς και σε μοντέλα έκπλυσης των παρασιτοκτόνων σε υπόγεια και επιφανειακά υδατικά συστήματα κτλ.

Η προσρόφηση επηρεάζεται τόσο από τις ιδιότητες του εδάφους όσο και από τις χημικές ιδιότητες του φυτοφαρμάκου. Οι ιδιότητες του εδάφους που επηρεάζουν την προσρόφηση είναι το ποσοστό της οργανικής ύλης, της αργίλου, της υγρασίας, η πυκνότητα του εδάφους και η θερμοκρασία. Από την άλλη πλευρά, οι χημικές ιδιότητες που επηρεάζουν την προσρόφηση είναι ο ιοντικός χαρακτήρας της ένωσης, η χημική της δομή, η πολικότητα του μορίου, η διαλυτότητα στο νερό, η σύσταση και η συγκέντρωση του διαλύματος και το pH.

Η έκταση της προσρόφησης μιας ένωσης επηρεάζει την κινητικότητα, την πτητικότητα, την υδρόλυση και την βιοδιάσπασή της. Επομένως, για να προσδιορίσουμε την τύχη μιας ένωσης στο περιβάλλον πρέπει να γνωρίζουμε την ικανότητα ρόφησης της στο έδαφος η οποία προσδιορίζεται μέσω των ισόθερων προσρόφησης. Ως ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης χαρακτηρίζεται η γραφική απεικόνιση της σχέσης μεταξύ της ποσότητας της χημικής ένωσης που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα βάρους προσροφητικού υλικού και της συγκέντρωσής της στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας. Τα τρία πιο κοινά χρησιμοποιούμενα μοντέλα για τον χαρακτηρισμό-περιγραφή των ισόθερων, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.1, είναι:

α) το γραμμικό. Η μαθηματική σχέση (1.2) που περιγράφει την γραμμική ισόθερμη είναι η εξής:

$$q_e = K_d \times C_e \quad (1.2)$$

όπου, q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (mg g^{-1}), C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (mg L^{-1}), K_d = ο συντελεστής προσρόφησης (L g^{-1}).

β) του Langmuir. Η μαθηματική σχέση (1.3) της ισοθέρμου Langmuir είναι:

$$q_e = \frac{q_{\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.3)$$

όπου, q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα βάρους του προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}),

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας (mg L^{-1})

q_{\max} = η μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου, δηλαδή η ποσότητα του προσροφούμενου συστατικού προς τη μονάδα βάρους του προσροφητικού μέσου, η οποία απαιτείται για τη μονομοριακή επικάλυψη της προσροφητικής επιφάνειας (mmol g^{-1}),

K_L = η σταθερά της εξίσωσης Langmuir που συσχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης ή η συγγένεια μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου (L mmol^{-1} ή L mg^{-1}).

και γ) του Freundlich. Η συγκεκριμένη ισόθερμη δίνεται από τη σχέση (1.4):

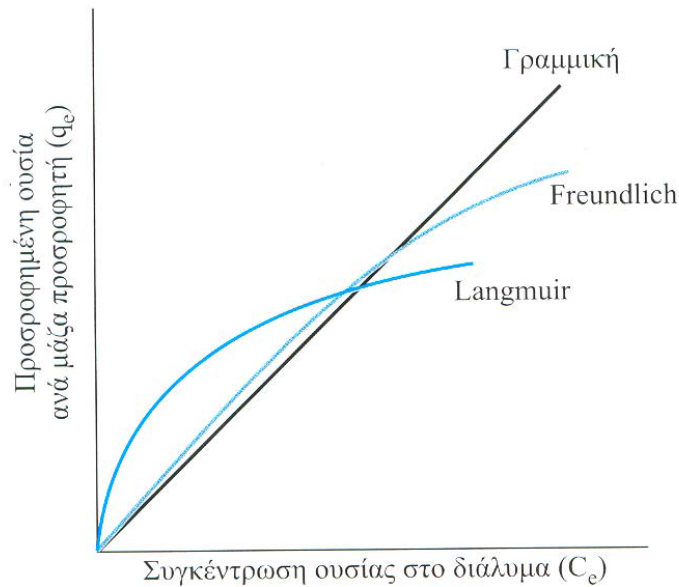
$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

όπου, q_e = η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ένωσης στο προσροφητικό μέσο υπό σταθερή θερμοκρασία (mg g^{-1}),

K_F = ο συντελεστής προσρόφησης Freundlich,

C_e = συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg L^{-1}),

$1/n$ = η παράμετρος έντασης της προσρόφησης.



Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση των συνήθων καμπυλών ισόθερμων προσρόφησης παρασιτοκτόνων σε εδάφη και εδαφοβελτιωτικά υλικά.

Η έκταση της προσρόφησης όπως εκφράζεται από την σταθερά προσρόφησης επηρεάζεται από τους εξής παράγοντες:

α) την θερμοκρασία. Η προσρόφηση είναι εξώθερμη διεργασία και επομένως η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του συντελεστή προσρόφησης K_d ή K_{oc} .

β) το pH. Γενικά οι ουδέτερες μορφές των ενώσεων προσροφώνται πιο εύκολα στην οργανική ύλη ενώ οι ιονικές σε φορτισμένες επιφάνειες.

γ) την επιφάνεια, το μέγεθος και το πορώδες των σωματιδίων. Όσο μικρότερα και πιο πορώδη είναι τα σωματίδια του προσροφητικού μέσου τόσο μεγαλύτερη η προσρόφηση που παρατηρείται.

δ) την αλατότητα. Παρουσία κατιόντων, η αύξηση της αλατότητας μειώνει τον συντελεστή προσρόφησης εξαιτίας της ιοντοανταλλαγής με το προσροφητικό υλικό. Τα ουδέτερα μόρια δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα αν και φαίνεται να υπάρχει μικρή αύξηση του συντελεστή προσρόφησης με την αύξηση της αλατότητας.

ε) τον διαλυμένο οργανικό άνθρακα. Όσο αυξάνεται το ποσοστό του μειώνεται η προσρόφηση διαφόρων μορίων λόγω της αύξησης της διαλυτότητάς τους.

Με βάση την τιμή του συντελεστή K_{oc} για τα μόρια των παρασιτοκτόνων μπορεί να χαρακτηριστεί και η έκταση της προσρόφησης τους σε εδάφη. Για παράδειγμα,

για τιμές $\log_{K_{oc}} > 4,5$ έχουμε πολύ υψηλή προσρόφηση στο έδαφος ενώ για $\log_{K_{oc}} < 1,5$ η προσρόφηση είναι αμελητέα.

1.2.4. Διεργασίες μεταφοράς

Τα παρασιτοκτόνα μεταφέρονται μακριά από το σημείο εφαρμογής τους και κατανέμονται στα επιφανειακά και υπόγεια νερά, στο έδαφος, στα ιζήματα και στην ατμόσφαιρα. Οι διεργασίες μεταφοράς των παρασιτοκτόνων περιλαμβάνουν την εξάτμιση, την επιφανειακή απορροή, την έκπλυση, και την πρόσληψη από τα φυτά (Gavrilescu, 2005; Κάζος, 2009).

1.2.4.1. Εξάτμιση

Εξάτμιση είναι εκείνη η διεργασία κατά την οποία μια δραστική ένωση του παρασιτοκτόνου μεταφέρεται από το έδαφος, τα φυτά ή το νερό στον αέρα. Η τάση μετάβασης ενός φυτοφαρμάκου στην αέρια φάση όπως προαναφέρθηκε εξαρτάται από την σταθερά Henry. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της τόσο πιο πτητικό είναι το φυτοφάρμακο και επομένως εξατμίζεται ευκολότερα. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την εξάτμιση είναι η θερμοκρασία, το ποσοστό της οργανικής ύλης στο έδαφος, η υγρασία του εδάφους και του αέρα, το pH (στην περίπτωση ουσιών που ιονίζονται) και ο τρόπος εφαρμογής του παρασιτοκτόνου (Κάζος, 2009).

Η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα την τάση ατμών του παρασιτοκτόνου και κατά συνέπεια τη σταθερά Henry, δηλαδή την πτητικότητά του. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της πτητικότητας του φυτοφαρμάκου. Η οργανική ύλη του εδάφους επηρεάζει την εξάτμιση καθώς η προσρόφηση των μορίων σε αυτή είναι ισχυρή. Η υγρασία του αέρα ευνοεί επίσης την εξάτμιση των παρασιτοκτόνων. Τέλος, κατά την πρώτη χρονική περίοδο μετά την εφαρμογή τους οι απώλειες μέσω εξάτμισης είναι υψηλές ενώ σταδιακά μειώνονται διότι μειώνεται και η ποσότητα του παρασιτοκτόνου που υπάρχει διαθέσιμη στην επιφάνεια του εδάφους. Από την άλλη πλευρά, οι απώλειες λόγω εξάτμισης των παρασιτοκτόνων που ενσωματώνονται στο έδαφος είναι αρχικά μειωμένες. Ωστόσο, μακροπρόθεσμα τείνουν να είναι ίδιες με των υπολοίπων παρασιτοκτόνων καθώς με την πάροδο του χρόνου ο ρυθμός εξάτμισης παραμένει σταθερός (Κάζος, 2009).

1.2.4.2. Επιφανειακή απορροή (Runoff)

Τα παρασιτοκτόνα μπορούν να απομακρυνθούν από τις καλλιέργειες μέσω της επιφανειακής απορροής νερού άρδευσης ή όμβριων υδάτων. Η επιφανειακή απορροή

μπορεί να χαρακτηριστεί ως η μεταφορά του νερού από τις καλλιέργειες προς φυσικά υδατορεύματα και εν συνεχεία στους τελικούς υδάτινους αποδέκτες υπό την επίδραση της βαρύτητας. Τα παρασιτοκτόνα που βρίσκονται διαλυμένα στο νερό ή προσροφημένα σε κolloειδή ή μεγαλύτερα σωματίδια του εδάφους απομακρύνονται από τα σημεία εφαρμογής τους καθώς παρασύρονται από το νερό. Η επιφανειακή απορροή εξαρτάται από την διαλυτότητα του παρασιτοκτόνου, την συχνότητα, την ένταση και τη χρονική διάρκεια των βροχοπτώσεων, τη συχνότητα άρδευσης, τον τόπο και την κλίση του εδάφους (Κάζος, 2009).

Το φαινόμενο της επιφανειακής απορροής μπορεί να περιοριστεί με την αποφυγή της εφαρμογής φυτοφαρμάκων σε περιόδους βροχοπτώσεων ή με την εφαρμογή ουσιών με μικρή διαλυτότητα (Reichenberger et al., 2007). Επιπλέον, μπορεί να περιοριστεί με την εφαρμογή της κατάλληλης μεθόδου άρδευσης.

1.2.4.3. Έκπλυση (Leaching)

Έκπλυση είναι η μεταφορά των παρασιτοκτόνων σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους μέσω της επίδρασης του νερού και δυνητικά μέσω των εδαφικών ζωνών σε υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες αποτελώντας ένα σημαντικό πρόβλημα ρύπανσης σε υδατικούς πόρους που χρησιμοποιούνται συνήθως για την παροχή πόσιμου ύδατος. Το ποσοστό της έκπλυσης εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των παρασιτοκτόνων (διαλυτότητα, ανθεκτικότητα στις διεργασίες αποδόμησης, δυναμικό προσρόφησης), τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους (υφή και δομή εδάφους, περιεχόμενο σε οργανική ύλη), το βάθος του υδροφόρου ορίζοντα και τις ποσότητες βροχόπτωσης ή αρδεύσεων.

1.2.4.4. Πρόσληψη από τα φυτά

Ένα μέρος της δόσης των παρασιτοκτόνων που εφαρμόζονται σε μια καλλιέργεια, προσλαμβάνονται από τα φυτά είτε μέσω του φυλλώματος είτε μέσω των ριζών (Inoue et al., 1998; Wang & Liu, 2007). Η ποσότητα που προσλαμβάνεται από τα φυτά δεν είναι δυνατόν να υπολογιστεί με ακρίβεια καθώς εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι η θερμοκρασία, η υγρασία, το pH, η περιεχόμενη οργανική ύλη και οι μικροοργανισμοί του εδάφους. Οι παράγοντες αυτοί συνεισφέρουν παράλληλα και στην αποδόμηση των παρασιτοκτόνων. Η πρόσληψη των παρασιτοκτόνων από τα φύλλα εξαρτάται από την φυλλική επιφάνεια και τα χαρακτηριστικά της, την ποσότητα και τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους καθώς και

από τις περιβαλλοντικές συνθήκες ενώ η πρόσληψη από το ριζικό σύστημα εξαρτάται από την διαλυτότητά τους στο νερό και τη διαπερατότητα της μεμβράνης των επιφανειακών κυττάρων από τα μόρια του παρασιτοκτόνου (Sicballi et al., 1997).

1.2.5. Διεργασίες αποδόμησης

Μετά την εφαρμογή τους τα παρασιτοκτόνα υπόκεινται σε διεργασίες αποδόμησης που λαμβάνουν χώρα είτε αβιοτικά (υδρόλυση, φωτόλυση ή φωτοδιάσπαση, οξειδωση/αναγωγή) είτε μέσω της επίδρασης μικροοργανισμών (βιοδιάσπαση).

1.2.5.1. Υδρόλυση

Γενικά, υδρόλυση (hydrolysis) είναι η χημική αντίδραση κατά την οποία λαμβάνει χώρα μετασχηματισμός ή αποδόμηση ενός μορίου κατά την αντίδρασή του με το νερό ως ουδέτερο μόριο ή ως ιόντα H^+ (όξινη υδρόλυση), OH^- (βασική υδρόλυση). Οι παράγοντες που επιδρούν στην υδρόλυση είναι το pH, η θερμοκρασία, η ιονική ισχύς, η παρουσία καταλυτών (μεταλλικά ιόντα), η προσρόφηση στην στερεή φάση και η παρουσία της οργανικής ύλης. Οι αντιδράσεις υδρόλυσης καταλύονται συνήθως από την παρουσία υδρογονοκατιόντων ή υδροξυλιόντων γι' αυτό και επηρεάζονται σε μεγαλύτερο βαθμό από το pH (Gavrilescu, 2005). Από την άλλη πλευρά, η προσρόφηση ενός φυτοφαρμάκου καθώς και η παρουσία της οργανικής ύλης μπορεί να μειώσει το ποσοστό υδρόλυσης.

1.2.5.2. Φωτόλυση ή φωτοδιάσπαση

Η φωτόλυση ή φωτοδιάσπαση (photolysis or photodegradation) αναφέρεται στην διάσπαση μιας χημικής ένωσης (ρύπος, παρασιτοκτόνο) υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός. Η φωτοδιάσπαση μπορεί να είναι είτε άμεση είτε έμμεση. Κατά την άμεση φωτόλυση ο ρύπος απορροφά απευθείας την ηλιακή ακτινοβολία και οδηγεί στην διάσπαση δεσμών. Αντίθετα, κατά την έμμεση φωτόλυση η απορρόφηση του ηλιακού φωτός γίνεται από ενώσεις διαφορετικές των ρύπων, που ονομάζονται φωτοευαίσθητοποιητές, και οι οποίες είτε αντιδρούν άμεσα με τα μόρια του ρύπου είτε παράγουν δραστικά ενδιάμεσα όπως για παράδειγμα ελεύθερες ρίζες οξυγόνου, υδροξυλίου ή υπεροξειδίου, τα οποία αντιδρούν με τον ρύπο. Η έμμεση φωτοδιάσπαση είναι η πιο συνηθισμένη διαδικασία στο περιβάλλον. Η φωτοδιάσπαση εξαρτάται από την ένταση του φωτός, την παρουσία

φωτοευαισθητοποιητών, την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ύλη και το χρόνο έκθεσης των παρασιτοκτόνων στο ηλιακό φως.

1.2.5.3. Οξείδωση-Αναγωγή

Με τον όρο οξείδωση χαρακτηρίζεται κάθε χημική αντίδραση η οποία συνεπάγεται απώλεια ηλεκτρονίων από την ένωση ή το στοιχείο που οξειδώνεται. Στις οργανικές ενώσεις πραγματοποιείται συνήθως με την εισαγωγή οξυγόνου στο μόριο ενώ για ιόντα ή μέταλλα με την μετάβαση τους σε υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα. Οι αντιδράσεις οξείδωσης στην ατμόσφαιρα πραγματοποιούνται ευκολότερα και γρηγορότερα εξαιτίας της μεγαλύτερης συγκέντρωσης οξυγόνου, υψηλότερης θερμοκρασίας και της ηλιακής ενέργειας. Από την άλλη πλευρά, αρκετοί οργανικοί ρύποι είναι σταθεροί σε οξειδωτικές συνθήκες στο νερό (το O_2 είναι ασθενές οξειδωτικό για το υδατικό περιβάλλον) και έτσι ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα (H_2O_2 , O_3 , Cl_2) χρησιμοποιούνται για την επίτευξη της οξείδωσης σε διεργασίες απομάκρυνσής τους από το νερό.

Ως αναγωγή ορίζεται κάθε χημική αντίδραση η οποία συνεπάγεται πρόσληψη ηλεκτρονίων από την ένωση που ανάγεται. Η πηγή ηλεκτρονίων σε φυσικά περιβάλλοντα που επικρατούν αναγωγικές (αναερόβιες) συνθήκες είναι π.χ. ιόντα S^{-2} , HS^{-} .

1.2.5.4. Μικροβιακή διάσπαση ή βιοδιάσπαση

Η μικροβιακή διάσπαση ή βιοδιάσπαση (biodegradation) είναι το αποτέλεσμα του μεταβολισμού των παρασιτοκτόνων από μικροοργανισμούς όπως τα βακτήρια, οι μύκητες, τα άλγη και αποτελεί την κύρια αιτία αποδόμησής τους στο έδαφος. Οι μικροοργανισμοί είτε χρησιμοποιούν τον ρύπο (πρωτογενές υπόστρωμα) σαν κύρια πηγή ενέργειας και τροφής (μεταβολισμός) είτε τον διασπούν υπό την παρουσία άλλου πρωτογενούς υποστρώματος (συμμεταβολισμός).

Η βιοδιάσπαση μπορεί να είναι πολύ αποτελεσματική για την απομάκρυνση των παρασιτοκτόνων από το έδαφος εξαιτίας του μεγάλου μικροβιακού πληθυσμού. Εκτιμάται ότι σε ένα γραμμάριο εδάφους περιέχονται 5000 έως 7000 διαφορετικά είδη βακτηρίων. Η βιοδιάσπαση αν και μπορεί να οφείλεται στη δράση ενός μόνο είδους συνήθως είναι αποτέλεσμα συνεργασίας διαφόρων μικροοργανισμών. Κάθε είδος παράγει ένζυμα τα οποία μπορούν να καταλύσουν ένα συγκεκριμένο στάδιο στην πορεία αποδόμησης του μορίου του παρασιτοκτόνου (Megharaj et al., 2011).

Μετά την εφαρμογή και διασπορά ενός παρασιτοκτόνου στο έδαφος, η βιοδιάσπαση είναι δυνατόν να ακολουθήσει κινητική ενός ή δύο σταδίων (φάσεων). Στην περίπτωση της διφασικής αποδόμησης συχνά κατά το πρώτο στάδιο παρατηρείται μικρή ή και μηδενική ταχύτητα αποδόμησης (φάση επώασης) ενώ κατά το δεύτερο στάδιο η ταχύτητα αποδόμησης αυξάνεται σημαντικά. Η φάση επώασης είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε οι μικροοργανισμοί να συνθέσουν τα απαραίτητα ένζυμα για τη διάσπαση του ρύπου και να αυξηθεί ο πληθυσμός τους σε τέτοια επίπεδα ώστε να είναι δυνατή η μείωση της συγκέντρωσης του παρασιτοκτόνου στο έδαφος. Εξαρτάται από δομή του παρασιτοκτόνου και είναι δυνατόν να διαρκέσει από μερικές ώρες έως λίγους μήνες. Σημαντικοί παράγοντες που επιδρούν στη διάρκεια της φάσης επώασης είναι η σύνθεση του σκευάσματος εφαρμογής και η παρουσία ουσιών (π.χ. οργανικοί διαλύτες) οι οποίες μπορεί να είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς (Μάντζος, 2015).

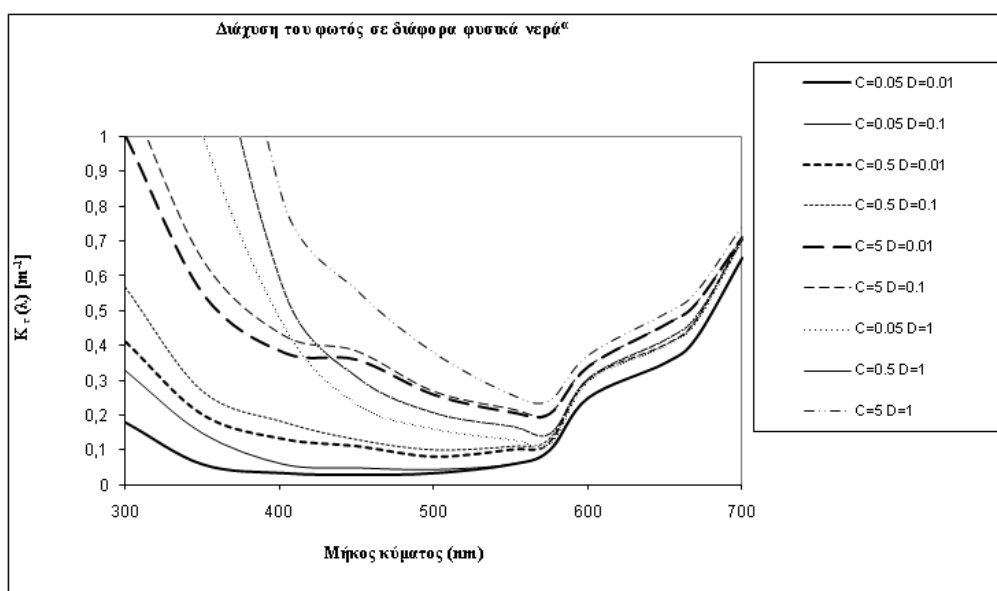
Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επιδρούν στην μικροβιακή διάσπαση των παρασιτοκτόνων είναι οι κλιματικές συνθήκες καθώς και η δομή και η σύσταση του εδάφους. Οι χαμηλές θερμοκρασίες, η έλλειψη εδαφικής υγρασίας, οι ακραίες τιμές pH (< 5 ή >8), το μη ικανοποιητικό εδαφικό πορώδες σε συνδυασμό με την συνεπαγόμενη έλλειψη οξυγόνου, η μικρή περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ύλη και η έλλειψη θρεπτικών στοιχείων οδηγούν σε μείωση της μικροβιακής δραστηριότητας και συνεπώς της βιοδιάσπασης των παρασιτοκτόνων (Tomei & Daugulis, 2013). Επιπλέον, η προσρόφηση των παρασιτοκτόνων στα κolloειδή του εδάφους φαίνεται πως μειώνει την βιοδιάσπασή τους. Τα παρασιτοκτόνα τα οποία είναι ευδιάλυτα και δεν προσροφώνται ισχυρά, διασπώνται με τη δράση συνήθως βακτηρίων ενώ τα ισχυρώς προσροφώμενα με τη δράση μυκήτων (Megharaj et al., 2011).

1.3. Φωτολυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων σε φυσικά ύδατα

Οι φωτοχημικές διεργασίες οι οποίες πραγματοποιούνται στα φυσικά νερά, οφείλονται στην ηλιακή ακτινοβολία. Η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, η περιοχή του φάσματος και οι εποχιακές μεταβολές είναι σημαντικές παράμετροι οι οποίες καθορίζουν τα φωτοχημικά φαινόμενα που συμβαίνουν στα υδάτινα οικοσυστήματα και αφορούν τόσο τα επιφανειακά ύδατα όσο και μεγαλύτερα βάθη νερού (Βυλλιώτη, 2009). Η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει σε ορισμένο βάθος εξαρτάται από τρεις παράγοντες: α) τον βαθμό μετάδοσης του φωτός στην ατμόσφαιρα

(εκπεμπόμενη ακτινοβολία), β) την μετάδοση του φωτός στην διεπιφάνεια νερού-αέρα και γ) τα οπτικά χαρακτηριστικά της μάζας του νερού (διαλυτές και αιωρούμενες ύλες).

Η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι δύσκολο να προσδιοριστεί στα διάφορα μήκη κύματος. Για το λόγο αυτό, η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας συνήθως εκφράζεται μέσω του συντελεστή διάχυσης $K_t(\lambda)$. Ο συντελεστής $K_t(\lambda)$ εκφράζει την διαπερατότητα της υδάτινης μάζας και προσδιορίζει την απορρόφηση του φωτός στα φυσικά νερά (Βυλλιώτη, 2009). Για τον προσδιορισμό του χρησιμοποιείται το εμπειρικό μοντέλο των Baker & Smith (1982). Το συγκεκριμένο μοντέλο δίνει δεδομένα για την έκταση της φασματικής περιοχής των 300-700 nm και εκφράζει μέσω του $K_t(\lambda)$ την συνεισφορά της απορρόφησης του φωτός από το καθαρό νερό, την διαλυτή οργανική ουσία, την χλωροφύλλη και τα ανόργανα συστατικά (Σχ. 1.2).



“Διάχυση του φωτός στα φυσικά νερά σύμφωνα με το μοντέλο Baker and Smith. Ο συντελεστής διάχυσης K_t αντιστοιχεί στην συνεισφορά του καθαρού νερού, της χλωροφύλλης, της διαλυτής οργανικής ύλης και των ανόργανων συστατικών :

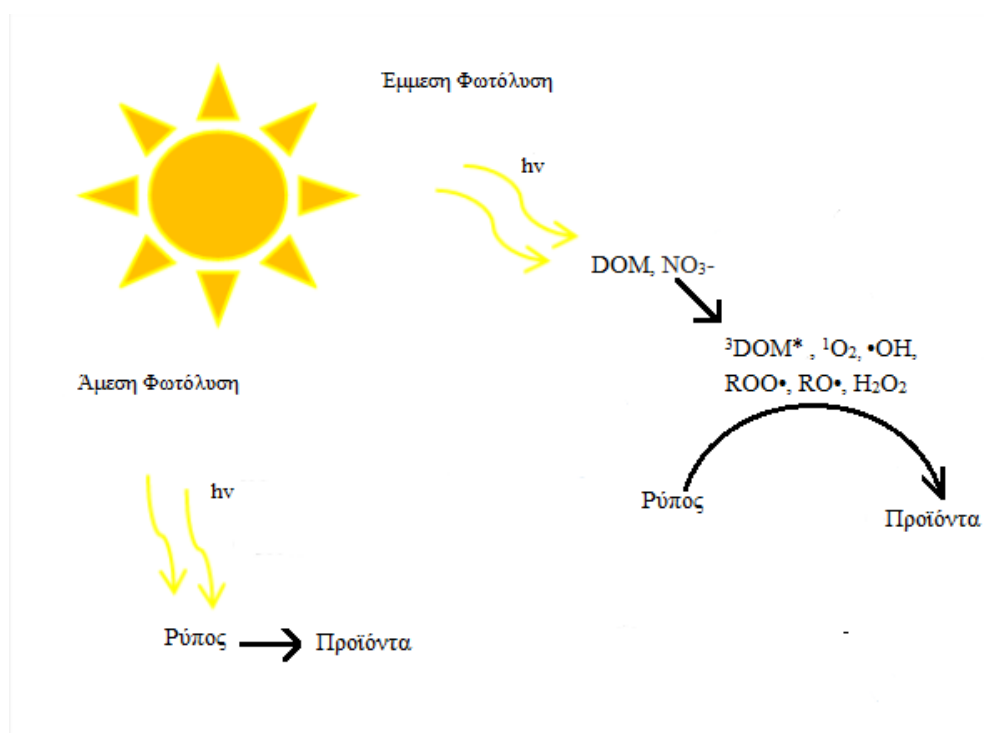
$$K_t(\lambda) = K_{H_2O}(\lambda) + K_{\text{χλωρ.}}(\lambda) + K_{\text{οργ.}}(\lambda) + K_{\text{ανοργ.}}(\lambda)$$

D= συγκέντρωση της διαλυτής οργανικής ύλης (mg/m³)

C= συγκέντρωση της χλωροφύλλης του φυτοπλαγκτόν (mg/m³)

Σχήμα 1.2: Επίδραση της συγκέντρωσης της διαλυτής οργανικής ύλης στην απορρόφηση του φωτός στα φυσικά νερά (Κωνσταντίνου, 2000, Baker and Smith, 1982).

Υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός του ηλιακού φωτός παρατηρούνται δυο διαφορετικές διεργασίες: αφενός η άμεση φωτοδιάσπαση που αναφέρεται στον μετασχηματισμό ενός μορίου (ρύπος) μέσω της απορρόφησης του ηλιακού φωτός και αφετέρου η έμμεση φωτοδιάσπαση η οποία αναφέρεται στην απόδόμηση ενός μορίου μέσω ενός φωτοχημικά παραγόμενου ενδιάμεσου προϊόντος που πιθανώς σχηματίστηκε από την άμεση φωτόλυση της διαλυμένης οργανικής ουσίας (Dissolved Organic Matter, DOM) ή άλλων χημικών ειδών πχ νιτρικών (White, 2017) όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3: Πορείες φωτοδιάσπασης στο περιβάλλον.

Στα φωτοχημικώς παραγόμενα δραστικά ενδιάμεσα περιλαμβάνονται η διεγερμένη οργανική ύλη τριπλής κατάστασης (³DOM*), το οξυγόνο απλής κατάστασης (¹O₂), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂), οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (•OH), υπεροξυλίου (ROO•), φαινοξυλίου (RO•), οι οποίες αντιδρούν με τα μόρια του ρύπου δίνοντας τα τελικά προϊόντα της φωτοδιάσπασης.

1.3.1.1. Γνωστά χρωμοφόρα

Κατά την φωτοχημική αντίδραση της άμεσης φωτόλυσης, η απορρόφηση του ηλιακού φωτός πραγματοποιείται απευθείας από συγκεκριμένες χημικές ομάδες που ονομάζονται χρωμοφόρα. Η διέγερση του μορίου οδηγεί στην διάσπαση δεσμών με

αποτέλεσμα την χημική μετατροπή του και τελικώς την διάσπαση του. Μπορεί επίσης να προκύψει ισομερίωση και απόσπαση υδρογόνου ή άλλων μορίων. Τα προϊόντα μπορούν να εμπλακούν και σε δευτερογενείς χημικές αντιδράσεις εφόσον τα χρωμοφόρα που περιέχουν παρέχουν την δυνατότητα απορρόφησης του ηλιακού φωτός. Το πιο απλό είδος φωτοχημικής αντίδρασης είναι η άμεση φωτόλυση γνωστών ενώσεων που περιλαμβάνουν στο μόριο τους γνωστά χρωμοφόρα και οι οποίες βρίσκονται διαλυμένες στο νερό. Στο περιβάλλον όμως είναι λίγες οι ενώσεις για τις οποίες γνωρίζουμε την δομή και την φωτοχημική τους δράση (Κωνσταντίνου, 2000). Οι καρβονυλικές ενώσεις, η ριβοφλαβίνη, η τρυπτοφάνη και βιταμίνη B₁₂ είναι παραδείγματα τέτοιων ενώσεων. Η χλωροφύλλη, τα καροτενοειδή και τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα είναι υδρόφοβες ενώσεις που προσροφώνται κυρίως σε αιωρούμενα σωματίδια και οι αντιδράσεις της άμεσης φωτόλυσης πραγματοποιούνται στην προσροφημένη φάση (Zafiriou et al., 1984).

Σε γενικές γραμμές, τα ανόργανα συστατικά των φυσικών νερών είναι διαπερατά από το ηλιακό φως. Όταν στα υδάτινα συστήματα δεν περιέχονται διαλυτά οργανικά χρωμοφόρα και αιωρούμενα σωματίδια τότε η ηλιακή ακτινοβολία απορροφάται από τη μάζα του νερού αλλά η φωτόλυσή του σε H⁺ και OH⁻ είναι αμελητέα (Zafiriou et al., 1984). Τα ιόντα των στοιχείων μετάπτωσης και τα σύμπλοκα που δημιουργούνται με ανόργανους υποκαταστάτες δεν απορροφούν εύκολα στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού. Οι φωτοδραστικές ζώνες απορρόφησης τους τοποθετούνται σε μήκη κύματος <290 nm. Όμως το ηλιακό φως που φθάνει στην επιφάνεια της γης έχει μήκος κύματος >290 nm και επομένως αυτός είναι ο λόγος που χαρακτηρίζονται ως φωτοχημικά αδρανή συστατικά (Βυλλιώτη, 2009). Από την άλλη πλευρά, τα σύμπλοκα που σχηματίζουν τα ιόντα των στοιχείων μετάπτωσης με οργανικούς υποκαταστάτες μπορούν να ακολουθήσουν μια από τις της φωτοχημικές πορείες: α) την μεταφορά φορτίου (από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο ή το αντίθετο) και β) την ανταλλαγή υποκαταστάτη (Μπέζα, 2010).

Η κβαντική αποδόμηση, δηλαδή ο λόγος του πλήθους των παραγόμενων ηλεκτρονίων προς το πλήθος των εξερχόμενων φωτονίων, της φωτοδιάσπασης ενός ρύπου χαρακτηρίζει και την φωτοχημική του συμπεριφορά (Σταμάτης, 2012). Ωστόσο, οι κβαντικές αποδόσεις διαφόρων ρύπων είναι δύσκολο να προσδιοριστούν λόγω του ανταγωνισμού που προκύπτει μεταξύ των ενδομοριακών και διαμοριακών διεργασιών. Για το λόγο αυτό, οι άμεσες φωτοχημικές διεργασίες θα πρέπει να μελετώνται κατά τα πρώτα στάδια των διεργασιών με ταυτόχρονη παρακολούθηση

τόσο του ρυθμού διάσπασης της αρχικής ένωσης όσο και της εμφάνισης φωτοπαραγώγων (Κωνσταντίνου, 2000).

1.3.1.2. Άγνωστα χρωμοφόρα

Η φωτόλυση πολύπλοκων οργανικών χρωμοφόρων με άγνωστη δομή είναι επίσης σημαντική εξαιτίας της παρουσίας τους στα φυσικά νερά. Τόσο η ονοματολογία όσο και η προέλευση και η δομή τους δεν έχουν ακόμη διευκρινιστεί. Τα πιο σημαντικά χρωμοφόρα αποτελούνται από ποικίλες οργανικές ομάδες άγνωστης σωματιδιακής δομής που πιθανόν να είναι κατά ένα μέρος κολλοειδής (Κωνσταντίνου, 2000).

Αν και δεν υπάρχουν επίσημοι ορισμοί για την περιγραφή τους, προτείνεται η παρακάτω ταξινόμηση με σκοπό τον περιορισμό της σύγχυσης μεταξύ των ειδών που υπάρχουν στα φυσικά νερά. Επομένως έχουμε:

α) *Άγνωστα χρωμοφόρα* (unknown chromophores, UC) είναι η άβια ύλη που απορροφά το ηλιακό φως. Σ' αυτά συγκαταλέγονται οι οργανικές χημικές ενώσεις αλλά και ενώσεις με προσδεδεμένα μέταλλα ή άλλα στοιχεία. Επίσης χρήσιμη για την διεξαγωγή μελετών στα φυσικά νερά είναι η διάκριση μεταξύ των διαλυτών άγνωστων χρωμοφόρων (dissolved unknown chromophores, DUC) και των σωματιδιακών άγνωστων χρωμοφόρων (particulate unknown chromophores, PUC).

β) *Άγνωστα φωτοδραστικά χρωμοφόρα* (unknown photoreactive chromophores, UPC) είναι η άβια ύλη που απορροφά το ηλιακό φως και μετέχει σε φωτοχημικές διεργασίες προκαλώντας αλλαγές στα υδατικά συστήματα (Κωνσταντίνου, 2000).

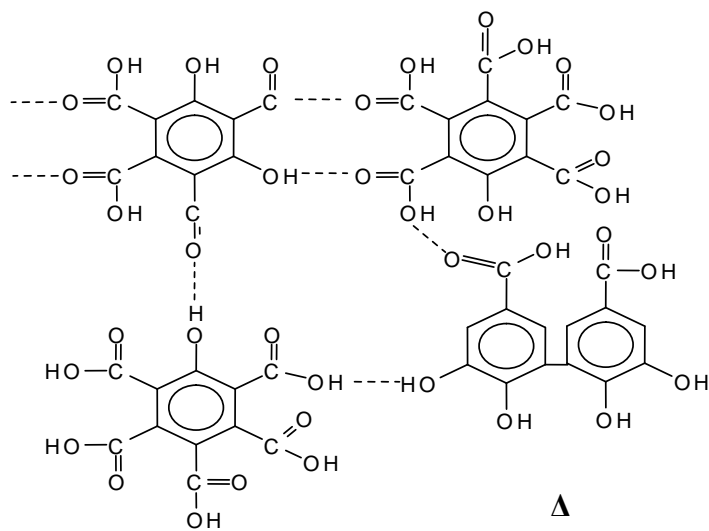
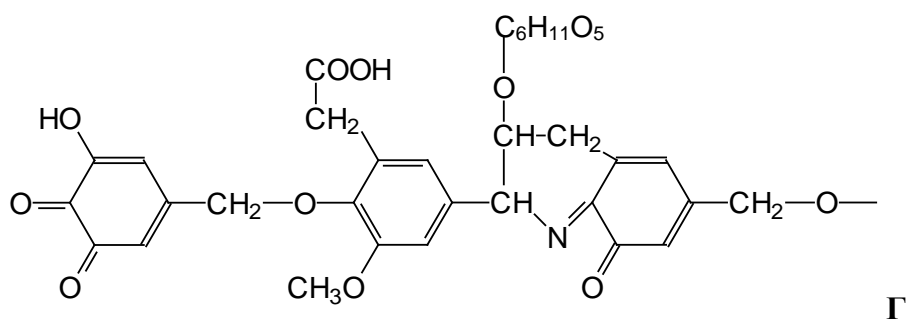
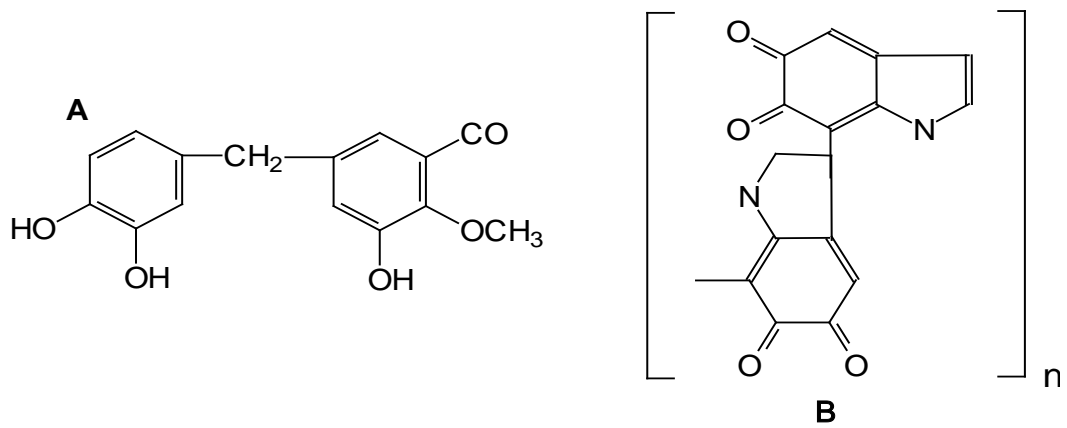
Οι παραπάνω όροι είναι χρήσιμο να χρησιμοποιούνται ώστε να γίνεται σαφής διαχωρισμός μεταξύ της απορρόφησης της ενέργειας του φωτός και της φωτοαντίδρασης.

Η μελέτη των φασμάτων απορρόφησης των φωτοφυσικών και φωτοχημικών ιδιοτήτων τόσο των άγνωστων χρωμοφόρων όσο και των άγνωστων φωτοδραστικών χρωμοφόρων καθώς και η δομή και η κατανομή τους στο χρόνο αποτελούν βασικά στοιχεία για την κατανόηση της φωτοχημείας των φυσικών νερών, αλλά παραμένουν δύσκολα προβλήματα.

Στο σχήμα 1.4 παρουσιάζονται οι προτεινόμενες δομές των οργανικών χρωμοφόρων που απαντώνται στα φυσικά νερά. Είναι προφανές ότι τα συγκεκριμένα οργανικά χρωμοφόρα δεν έχουν τις ίδιες προσροφητικές και φωτοχημικές ιδιότητες, οι οποίες διαφέρουν ανάλογα με την προέλευσή τους (Keir & Quin, 1980). Για παράδειγμα, η ένωση A επειδή είναι φαινολική, φωτοϊονίζεται ενώ η ένωση B μπορεί

να φωτοαχθεί και να διασπαστεί ο δακτύλιος της κινόνης καθώς περιέχει την πολύ δραστική συζυγή εναμίνη. Επίσης, η ένωση Z χαρακτηρίζεται ως μετρίως δραστικό χρωμοφόρο καθώς περιέχει μόνο καρβονυλομάδες και τέλος η ΣΤ υφίσταται ομόλυση και έπειτα ακολουθεί η φωτοχημεία της καρβονυλικής ομάδας (Zafiriou et al., 1984).

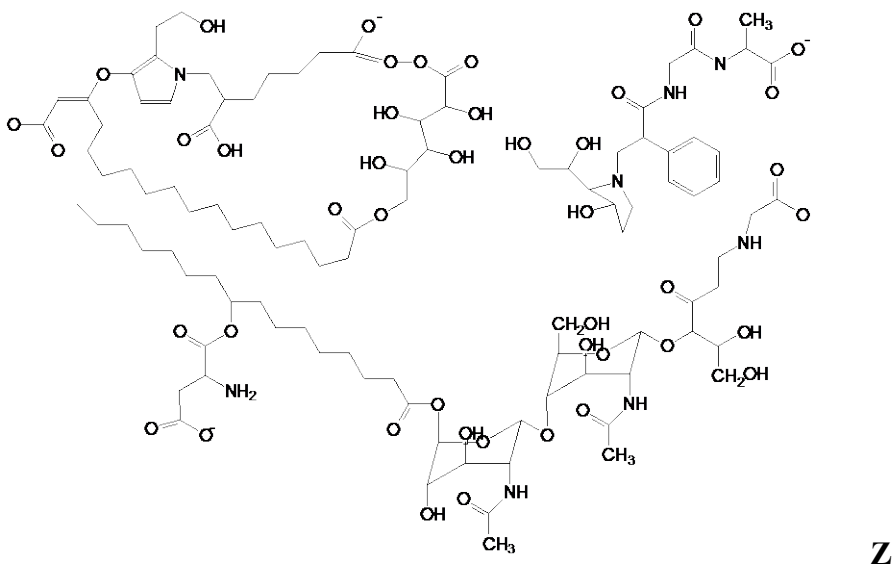
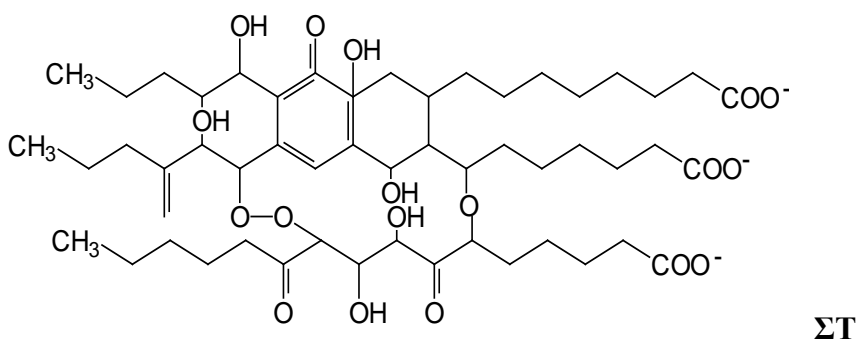
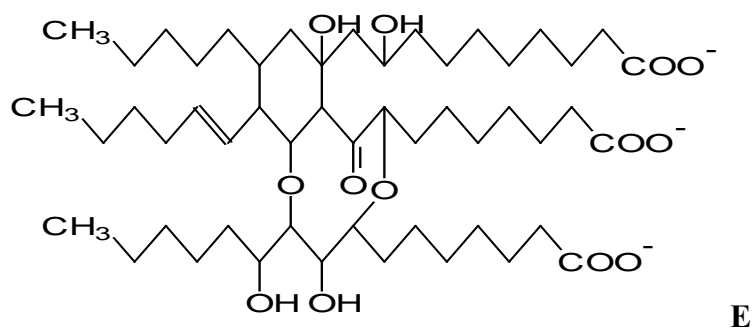
Τα φάσματα φθορισμού διαφόρων δειγμάτων φυσικού νερού είναι παρόμοια γεγονός που σημαίνει ότι οι φωτοευαισθητοποιητικές τους ιδιότητες δεν διαφέρουν σημαντικά. Αντίθετα, η ικανότητα δημιουργίας συμπλόκων με διάφορα μέταλλα διαφέρει και επομένως τα φάσματα τους διαφέρουν τόσο στην ένταση όσο και στο σχήμα των ζωνών απορρόφησης. Για την εκτίμηση της δραστικότητας των χρωμοφόρων ιδιαίτερα χρήσιμες είναι οι άμεσες φωτοχημικές παράμετροι όπως οι κβαντικές αποδόσεις των τριπλών ενεργειακών καταστάσεων καθώς και οι ενέργειες και οι χρόνοι ζωής (Κωνσταντίνου, 2000).



A= Χουμικές ενώσεις λιμναίου ύδατος

B= Χούμος θαλάσσιου ύδατος

Γ, Δ= Φουλβικά οξέα εδάφους



E, ΣΤ= Χουμικά και φουλβικά οξέα θαλάσσιου ύδατος

Z= Χουμικές ενώσεις θαλάσσιου ύδατος

Σχήμα 1.4: Προτεινόμενες δομές άγνωστων χρωμοφόρων στα φυσικά νερά (Zafiriou et al., 1984, Κωνσταντίνου, 2000).

Τα άγνωστα χρωμοφόρα εξαιτίας της αλληλεπίδρασής τους με το ηλιακό φως, δίνουν είτε άμεσες αντιδράσεις φωτόλυσης, απορρόφηση ακτινοβολίας και εξασθένιση των χρωμοφώρων με ταυτόχρονη δημιουργία ριζών, μονοξειδίου του άνθρακα (CO) (Stubbins et al., 2008) και απελευθέρωση ελεύθερων ριζών (·OH, ROO·), είτε έμμεσες αντιδράσεις φωτόλυσης κατά τις οποίες η διαλυμένη οργανική ύλη αντιδρά με ενδιάμεσα σωματίδια τα οποία σχηματίζονται φωτοχημικά (δραστικά, οξυγονούχα είδη, Reactive Oxygen Species, ROS).

Τα προϊόντα της φωτοδιάσπασης παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς περιλαμβάνουν βιολογικά συστατικά τα οποία είναι διαθέσιμα για τους μικροοργανισμούς. Τέτοια συστατικά είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), οι αλδεΐδες, οι κετόνες, τα καρβοξυλικά οξέα, τα ελεύθερα διαλυτά αμινοξέα και η αμμωνία (NH₃) (Goldstone et al., 2002; Tarr et al., 2001). Επιπλέον, στα φυσικά νερά η μετατροπή της διαλυτής οργανικής ύλης σε ανόργανη πραγματοποιείται είτε με τις αντιδράσεις φωτόλυσης είτε με βακτήρια αποτελώντας πηγή βιολογικά διαθέσιμου άνθρακα (Μπέζα, 2010).

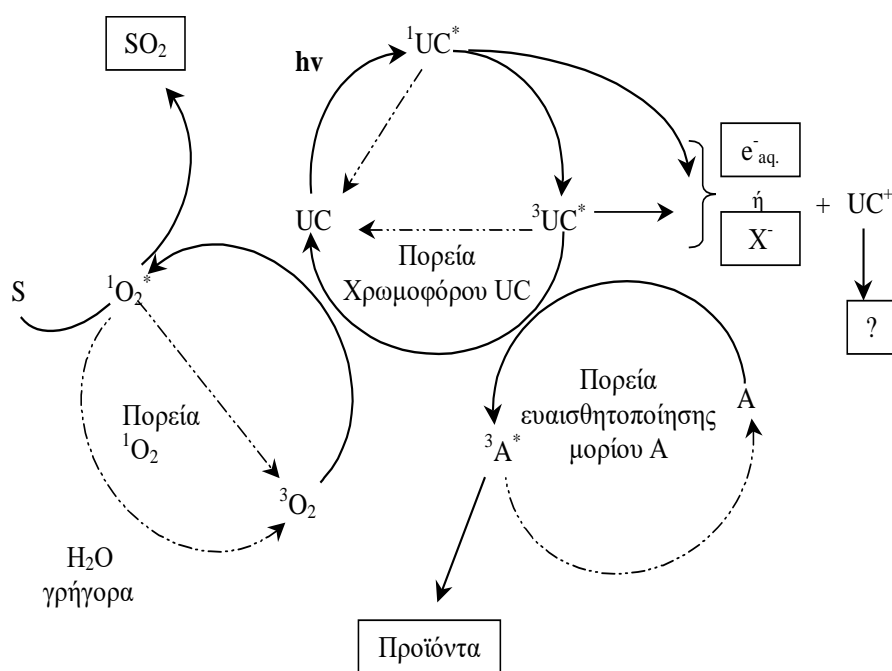
Η απορρόφηση του ηλιακού φωτός και η παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα (CO) εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αρωματικών χρωμοφώρων. Τα χουμικά συστατικά χερσαίας προέλευσης παρουσιάζουν μεγαλύτερη κβαντική απόδοση στην παραγωγή CO απ' ό τι τα χουμικά συστατικά του θαλάσσιου πλαγκτόν. Τονίζεται επίσης ότι η παραγωγή του αερίου του μονοξειδίου του άνθρακα έχει σχέση με τον αρωματικό χαρακτήρα της διαλυτής ύλης (Stubbins et al., 2008; Zhang et al., 2006).

1.3.2. Έμμεση φωτόλυση

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η απορρόφηση του ηλιακού φωτός από χρωμοφόρα (ενώσεις) διαφορετικά του υποστρώματος και εν συνεχεία η αλληλεπίδρασή του με τα παραγόμενα ενδιάμεσα αποτελεί την έμμεση διαδικασία φωτόλυσης στα φυσικά νερά. Αν το χρωμοφόρο που απορροφά την ενέργεια παραμένει αναλλοίωτο στο τέλος της διεργασίας όπως συμβαίνει κατά την διαδικασία της μεταφοράς ενέργειας αλλά και σε κάποιες κυκλικές οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις, τότε παίζει το ρόλο του φωτοκαταλύτη. Από την άλλη πλευρά, αν το χρωμοφόρο μεταβάλλεται μη αντιστρεπτά τότε υφίσταται άμεση φωτόλυση και τα δραστικά ενδιάμεσα που παράγονται προκαλούν στη συνεχεία την έμμεση φωτόλυση άλλων ενώσεων που βρίσκονται στα φυσικά νερά. Και στις δυο περιπτώσεις τα

χρωμοφόρα ονομάζονται φωτοευαισθητοποιητές (photosensitizers) (Κωνσταντίνου, 2000).

Οι έμμεσες φωτοαντιδράσεις είναι πολύ κοινές στα φυσικά νερά και έχουν ιδιαίτερη σημασία καθώς μπορούν να μεταβάλλουν μόρια που αντιστέκονται στην άμεση φωτόλυση, είτε γιατί αυτά δεν απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία είτε γιατί οι διεγερμένες καταστάσεις τους είναι μη αποτελεσματικές. Επομένως, η πρόβλεψη του ρυθμού διάσπασης αλλά και του χρόνου ζωής και των προϊόντων των περιβαλλοντικών αντιδράσεων στα φυσικά νερά θα πρέπει να περιλαμβάνει τη συμβολή τόσο των άμεσων όσο και των έμμεσων φωτοαντιδράσεων. Οι γνωστές έμμεσες φωτοαντιδράσεις των χρωμοφόρων περιλαμβάνουν την αρχική τους διέγερση, ακολουθούμενη είτε από μεταφορά ενέργειας είτε από μεταφορά ηλεκτρονίων ή ατόμων υδρογόνου προς ή από άλλες ενώσεις (Zafiriou et al., 1984). Στο σχήμα 1.5 απεικονίζονται τα τρία κύρια μονοπάτια της έμμεσης φωτοδιάσπασης.



UC= χρωμοφόρο άγνωστης δομής

S= μόριο δραστικό ως προς το $^1\text{O}_2$

A: μόριο- δέκτης ενέργειας (εκτός του οξυγόνου)

→: μη ακτινοβολούσες μεταπτώσεις

Σχήμα 1.5: Τα τρία κύρια μονοπάτια έμμεσης φωτοδιάσπασης στο περιβάλλον (Zafiriou et al., 1984, Κωνσταντίνου, 2000).

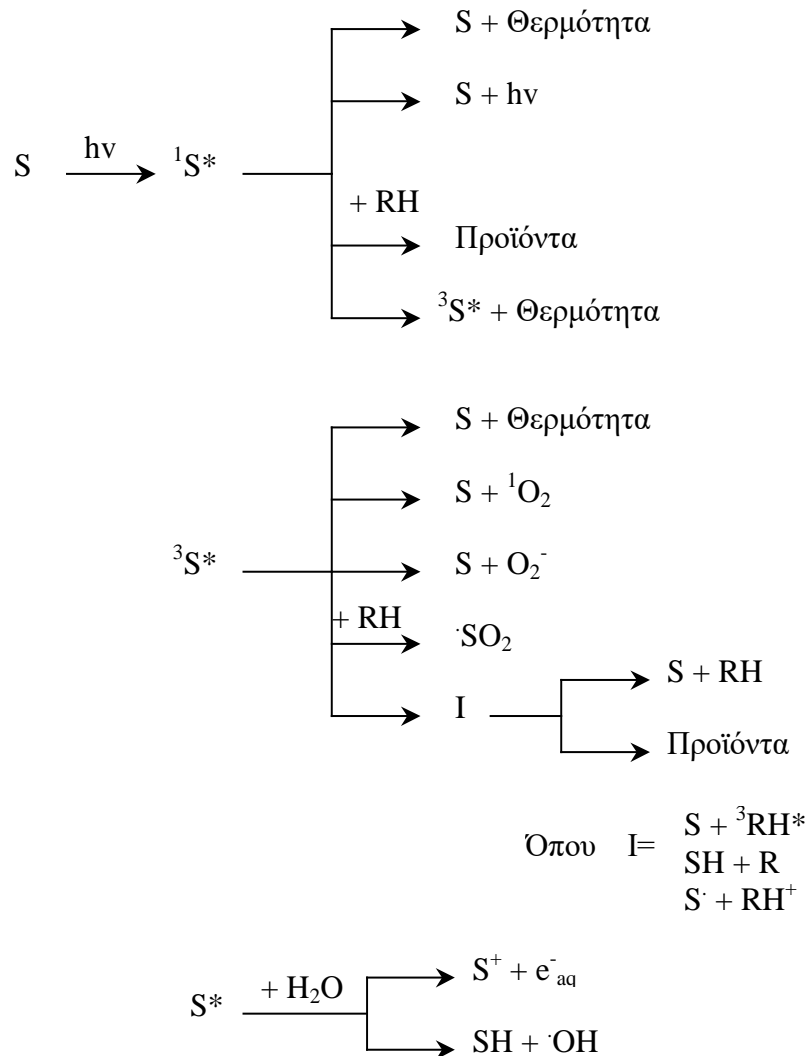
1.3.2.1. Μεταφορά ενέργειας

Η αντίδραση μεταφοράς ενέργειας είναι η πρώτη αναγνωρισμένη, η πιο μελετημένη και η καλύτερα κατανοητή φωτοαντίδραση στα φυσικά νερά (Joussot-Dubien & Kadiri, 1970). Υπό περιβαλλοντικές συνθήκες, περίπου το 1-2% των χρωμοφόρων που απορροφούν το ηλιακό φως στα φυσικά νερά (κυρίως στα γλυκά), οδηγούν στον σχηματισμό μακρόβιων τριπλών ενεργειακών καταστάσεων. Έπειτα, αλληλεπιδρούν με το διαλυμένο οξυγόνο και σχηματίζουν οξυγόνο απλής κατάστασης ($^1\text{O}_2$, singlet oxygen) το οποίο αποτελεί δραστικό οξειδωτικό μέσο (Zafiriou et al., 1984). Η κβαντική απόδοση της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι αρκετά υψηλή (1%) και προσεγγίζει την τάξη μεγέθους της φωτοσύνθεσης στα φυσικά νερά (Βυλλιώτη, 2009).

Το οξυγόνο απλής κατάστασης αλληλεπιδρά με το νερό και αποδιεγείρεται σε οξυγόνο στη θεμελιώδη του κατάσταση, με χρόνο ημίσειας ζωής 3 μs. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα δραστικά συστατικά των φυσικών νερών καθώς και το οξυγόνο απλής κατάστασης αντιδρούν με ρυθμούς $10^8 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$, είναι απαραίτητες οι συγκεντρώσεις της τάξεως 10-100 ppm των δραστικών συστατικών, ώστε να αποτραπεί η αποδιέγερσή του και να ευνοηθεί η αντίδρασή του με άλλα συστατικά του υδάτινου συστήματος. Η παραπάνω κατάσταση μπορεί να προκύψει μόνο σε εξειδικευμένα μικροπεριβάλλοντα ή εξαιρετικά μολυσμένα νερά. Για το λόγο αυτό, η μεγάλη παραγωγή απλού οξυγόνου δεν συνεπάγεται και ανάλογους ρυθμούς αντίδρασης με τα άλλα συστατικά των φυσικών νερών (Zafiriou et al., 1984; Κωνσταντίνου, 2000). Ωστόσο, η παραγωγή του οξυγόνου απλής κατάστασης αποτελεί μια από τις αντιδράσεις οξείδωσης τόσο για τα φυσικά συστατικά (πχ τρυπτοφάνη) όσο και για τις τοξικές ουσίες (Βυλλιώτη, 2009).

Όσον αφορά την μεταφορά ενέργειας από την τριπλά διεγερμένη κατάσταση, ο ρυθμός μεταφοράς της εξώθερμης αντίδρασης ενέργειας μεταξύ των διαλυμένων μορίων των φυσικών νερών ελέγχεται με διάχυση. Άρα, η σπουδαιότητα της συγκεκριμένης πορείας εξαρτάται από την συχνότητα εμφάνισης των μορίων-δεκτών ενέργειας με χαμηλές τριπλές διεγερμένες καταστάσεις και υψηλές δραστηριότητες. Ο μηχανισμός αυτός είναι ο πιο σημαντικός στις φωτοδιεργασίες της σωματιδιακής φάσης όπου η αναλογία ενέργειας δέκτη προς οξυγόνο, ευνοεί τον δέκτη (Zafiriou et al., 1984).

Οι πιο συνηθισμένες περιπτώσεις ευαισθητοποίησης με μεταφορά ενέργειας στα φυσικά νερά περιγράφονται στο σχήμα 1.6.



S, ${}^1S^*$, ${}^3S^*$: συστατικά της διαλυτής οργανικής ύλης που απορροφούν το ηλιακό φως καθώς και οι αντίστοιχες απλές και τριπλές διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις

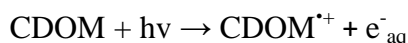
RH: οποιοδήποτε υπόστρωμα που αλληλεπιδρά με τα ενδιάμεσα

Σχήμα 1.6: Πορείες σχηματισμού τριπλών ενεργειακών καταστάσεων και οξυγόνου απλής κατάστασης με μεταφορά ενέργειας στα φυσικά νερά (Zafiriou et al., 1984, Κωνσταντίνου, 2000).

1.3.2.2. Μεταφορά ηλεκτρονίων

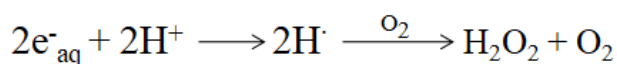
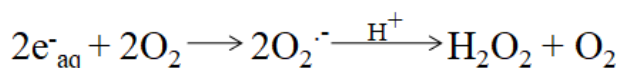
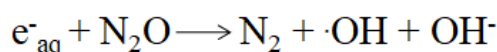
Ο φωτο-ιονισμός καθώς και ο μηχανισμός μεταφοράς επιδιαλυτομένων ηλεκτρονίων (e^-_{aq}) παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στις φωτοαντιδράσεις των

φυσικών νερών. Μια από τις πιθανές αντιδράσεις που δίνει η χρωμοφορική διαλυμένη οργανική ύλη (Chromophoric Dissolved Organic Matter, CDOM) με την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι ο ιονισμός και η παραγωγή επιδιαλυτωμένων ηλεκτρονίων, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση (Μπέζα, 2010):



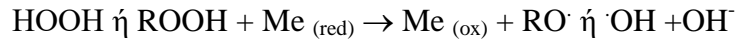
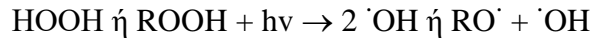
Τα επιδιαλυτωμένα ηλεκτρόνια που παράγονται είναι εξαιρετικά δραστικά και συμμετέχουν σε μια σειρά αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα φυσικά ύδατα.

Πειράματα έχουν δείξει ότι το ανιόν σουπεροξειδίου (O_2^-) εμπλέκεται με τον εκτεταμένο σχηματισμό του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) από ακτινοβολημένη οργανική ύλη. Ο σχηματισμός της ανιονικής ρίζας του υπεροξειδίου και του υπεροξειδίου του υδρογόνου από φωτοβολημένη οργανική ύλη περιλαμβάνει επίσης μηχανισμούς μεταφοράς ηλεκτρονίων και ατόμων υδρογόνου (Zafiriou et al., 1984), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις (Zerpp, 1992):



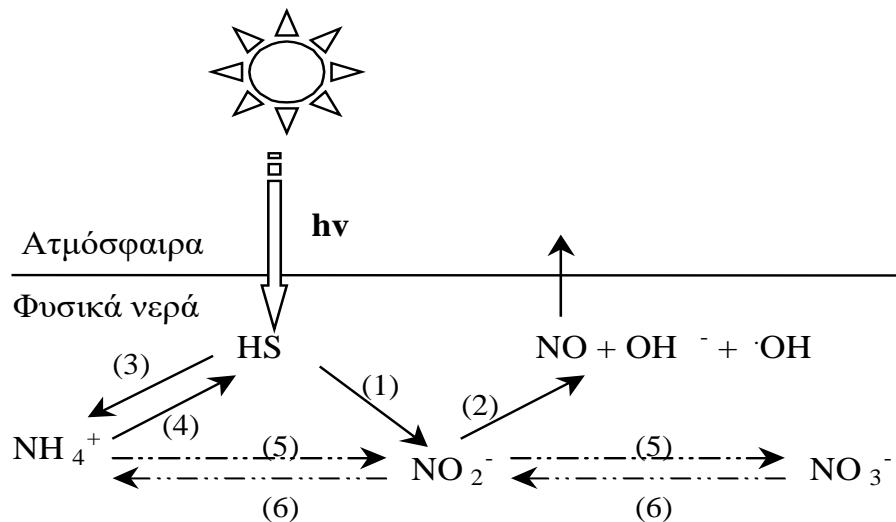
1.3.2.3. Ελεύθερες ρίζες και βραχύβια οξειδωτικά

Οι περιβαλλοντικές φωτοαντιδράσεις συχνά παράγουν ελεύθερες ρίζες και άλλα οξειδωτικά παράγωγα. Με τη σειρά τους αυτά τα οξειδωτικά παράγωγα συμμετέχουν σε μοριακές αντιδράσεις αλλά είναι δυνατόν να παράγουν και εκ νέου ελεύθερες ρίζες. Στον Πίνακα 1.4 παρουσιάζεται μια σειρά οργανικών και ανόργανων ριζών όπως $\cdot\text{OH}$, $\text{R}\cdot$, $\text{RO}\cdot$, NO_2^- κ.ά. (Zafiriou et al., 1984). Η παρουσία ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) στα φυσικά νερά είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς αντιδρούν με πολλές οργανικές και ανόργανες ενώσεις με ιδιαίτερα αυξημένη την σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης (Vione et al., 2006). Οι πιθανές πηγές των ριζών $\cdot\text{OH}$ στα φυσικά νερά δεν έχουν διευκρινιστεί αλλά σίγουρα περιλαμβάνουν αντιδράσεις όπως αυτές που περιγράφονται παρακάτω:



Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) έχει βρεθεί σε πολλά φυσικά νερά. Σημαντικές πηγές του φαίνεται πως είναι τόσο η ατμόσφαιρα όσο και η επιτόπου φωτοπαραγωγή (in situ) (Cooper & Zika, 1983). Στο θαλασσίνο νερό η συγκέντρωσή του είναι περίπου 14-290 nM, στα επιφανειακά γλυκά νερά 100-700 nM ενώ στις λιμνοθάλασσες 1-33 μM .

Η διαλυμένη οργανική ουσία, και σε μικρότερο βαθμό τα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά (Vione et al., 2006) και τα νιτρικά (Minero et al., 2007) παίζουν σημαντικό ρόλο ως φυσικοί αποθέτες των $\cdot\text{OH}$. Τόσο η οξείδωση των νιτρικών (NO_2) από τις παραγόμενες ρίζες $\cdot\text{OH}$ όσο και η φωτόλυση των νιτρικών (NO_3^-) παρέχουν διοξείδιο του αζώτου (NO_2). Το διοξείδιο του αζώτου με τη σειρά του λαμβάνει μέρος σε διάφορες αντιδράσεις νιτροποίησης αρωματικών ενώσεων (Minero et al., 2007). Τα νιτρικά μπορεί να παράγονται από την φωτοαποδόμηση των χουμικών συστατικών (Humic Substances, HS) (Kieber et al., 1999). Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.7, στα φυσικά νερά πραγματοποιείται η φωτοπαραγωγή των νιτρικών ιόντων μέσω της περιεχόμενης διαλυτής οργανικής ύλης ενώ η κατανώσσή τους πραγματοποιείται μέσω της φωτόλυσης.



(1) Φωτοπαραγωγή νιτρικών ιόντων

(2) Φωτόλυση νιτρικών ιόντων

(3) Φωτοπαραγωγή αμμωνίου

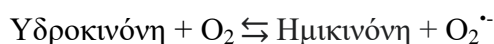
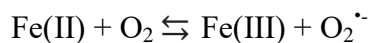
(4) Χουμοποίηση

(5) Νιτροποίηση

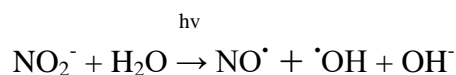
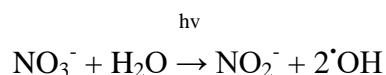
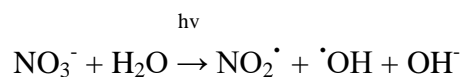
(6) Απονιτροποίηση

Σχήμα 1.7: Φωτοχημικές αντιδράσεις με αλληλεπίδραση χουμικών μορίων και νιτρικών ιόντων (Kieber et al., 1999, Κωνσταντίνου, 2000).

Πηγές ριζών $\cdot\text{OH}$ μπορούν να είναι επίσης οι ασταθείς ανοιγμένες μορφές μετάλλων, μερικές από τις οποίες παράγονται φωτοχημικά αλλά και οργανικές ενώσεις οι οποίες αυτοοξειδώνονται, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις (Zafiriou et al., 1984):



Τα νιτρικά και τα νιτρώδη ιόντα μπορούν να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία UV και μέσω της ομόλυσης (διάσπαση ενός ομοιοπολικού δεσμού και σχηματισμός ριζών) να αποφέρουν ελεύθερες ρίζες $\cdot\text{OH}$ όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις (Βυλλιώτη, 2009):



Οι προσπάθειες να κατανοηθεί ο ρόλος των φωτοχημικά παραγόμενων ελεύθερων ριζών στα φυσικά νερά περιπλέκεται από διάφορους παράγοντες. Οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να αντιδράσουν εύκολα μεταξύ τους ή με στοιχεία μετάπτωσης ενώ αντιδρούν με πιο αργούς ρυθμούς με διάφορες οργανικές ενώσεις, μειώνοντας έτσι τις συγκεντρώσεις τους στα φυσικά νερά σε επίπεδο που καθίσταται δύσκολο να εντοπιστούν. Μόνο μερικά από τα κύρια μονοπάτια των ριζών στα φυσικά νερά είναι γνωστά. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται η δραστηριότητα κάποιων ριζών οι οποίες είναι βραχύβια οξειδωτικά καθώς και ορισμένων τριπλών καταστάσεων οργανικών χρωμοφόρων τα οποία έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τα προαναφερθέντα οξειδωτικά αναφορικά με τα συστατικά των φυσικών νερών (Zafiriou et al., 1984).

Πίνακας 1.1: Σχετικές δραστηριότητες^α ορισμένων ελευθέρων ριζών^β και βραχύβιων οξειδωτικών ειδών με φυσικά συστατικά των επιφανειακών νερών (Zafiriou et al., 1984).

Ελεύθερες ίζες, τριπλές διεγερμένες καταστάσεις και άλλα οξειδωτικά είδη										
Συστατικά φυσικών νερών	$\cdot\text{OH}$	O_2^-	ROO	RO	R	NO	^3UPC	O_3	$^1\text{O}_2$	HOOH ROOH
H_2O	-	-	-	-	-	-	-	-	2×10^5	-
Cl^-	$< 6 \times 10^4$	-	-	-	-	-	-	10^{-3}	-	-
Br^-	8×10^5	-	-	?	-	-	?	0.13	-	-
HCO_3^-	2×10^3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO_3^{2-}	3×10^4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O_2	-	-	-	-	4×10^5	Αργή	4×10^5	-	-	-
J^-	$0-2 \times 10^3$	-	0-200	?	-	-	?	0-400	?	Αργή
NO_2^-	$\frac{0-20}{\times 10^3}$	-	?	?	-	-	?	0-0,2	?	Αργή
DOM	2×10^4	-	≤ 3	6	$< 10^4$?	?	$< 10^{-5}$	< 100	?
HOOH	$< 10^2$	Αργή	$< 0,1$	≤ 40	-	-	-	-	-	-
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	< 1	-	< 10	?	-	-	-	?	0,2	?
$\text{Me}_{(\text{red})}$	< 10	-	< 10	?	-	?	?	?	?	< 10
Κύρια προϊόντα	BrOH^- , CO_3^-	Me_{ox} ?	I_2 , DOM ?	?	ROO	?	$^1\text{O}^2$	HOI	$^3\text{O}^2$?
Συνολικός ρυθμός (sec)	10^6	?	200	?	4×10^5	$< 10^{-2}$	4×10^5	2-400	2×10^5	?

³UPC: η τριπλή διεγερμένη κατάσταση άγνωστων φωτοδραστικών χρωμοφόρων

^α: οι σχετικοί ρυθμοί αντίδρασης των οξειδωτικών με τα διάφορα υποστρώματα οι οποίοι αναφέρονται σε αντιδράσεις ψεύδο-πρώτης τάξης και εκφράζονται σε mol/s

^β: δεν συμπεριλαμβάνονται οι αντιδράσεις μεταξύ ριζών

-: αμελητέα αντίδραση

?: έλλειψη πληροφοριών

1.3.3. Ετερογενείς φωτοχημικές αντιδράσεις

Ως ετερογενείς αντίδραση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε χημική αντίδραση όπου τα αντιδρώντα σώματα αποτελούν συστατικά ετερογενή, δηλαδή είναι διαφορετικής μορφής της ύλης ή διαφορετικής φάσης της ύλης. Παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων αποτελούν οι αντιδράσεις μεταξύ στερεών και αερίων, ή στερεών και υγρών, ή και μεταξύ δύο υγρών όχι όμως αναμίξιμων, ή αντιδρώντων σωμάτων σε μια διεπιφάνεια (π.χ. επιφάνεια ενός καταλύτη). Αξιοσημείωτα παραδείγματα ετερογενών αντιδράσεων είναι επίσης όλες οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε γαλβανικά στοιχεία, οι αντιδράσεις μετάλλων με οξέα όπως και οι παρατηρούμενες αντιδράσεις στις διάφορες διαβρώσεις. Οι ετερογενείς αντιδράσεις αποκτούν ιδιαίτερη σημασία όταν επιχειρούνται για επίσπευση άλλων όπως συμβαίνει π.χ. σε αντιδράσεις αερίων ή υγρών με παρουσία στερεών.

Όλα τα φυσικά νερά περιέχουν μη ζωντανά οργανικά σωματίδια, ορυκτά σωματίδια, ζώντες οργανισμούς αλλά και κολλοειδή υλικά. Οι φωτοαντιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και των κολλοειδών σωματιδίων παρουσιάζουν ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον αλλά είναι δύσκολο να μελετηθούν. Κατά συνέπεια, αρκετά παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων είναι γνωστά αλλά οι πληροφορίες για τους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα είναι ελάχιστες. Παραδείγματα αποτελούν η απελευθέρωση σιδήρου [Fe(II)] και φωσφορικών (PO_4^{3-}) από τα κολλοειδή γλυκών νερών, η απελευθέρωση Mn(II) από τα σωματίδια οξειδίων μαγγανίου και η απελευθέρωση σιδήρου [Fe(II)] από γκαϊτίτη και αιματίτη (Zafiriou et al., 1984). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν επίσης τα σωματίδια που προκύπτουν από την δέσμευση ιόντων ή άλλων διαλυτών οργανικών υδρόφοβων ουσιών στην επιφάνεια των αρχικών σωματιδίων. Μόρια που βρίσκονται στην σωματιδιακή ή προσροφημένη μορφή μπορεί να διαφοροποιούνται ως προς την μορφή τους σε ομογενή διαλύματα και πολλές φορές εμφανίζουν αυξημένες δραστηριότητες (Zafiriou et al., 1984). Μερικές από τις πιο σημαντικές αντιδράσεις δέσμευσης μορίων στην επιφάνεια των σωματιδίων είναι οι εξής:

α) Μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης των προσροφημένων ουσιών λόγω αλληλεπιδράσεων των διεγερμένων καταστάσεων με την επιφάνεια του σωματιδίου. Παραδείγματα τέτοιων επιδράσεων έχουν αναφερθεί για την δέσμευση πολυχλωριωμένων αρωματικών ενώσεων και φυτοφαρμάκων σε άργιλο, πυρίτιο κ.α. όπου παρατηρείται το φαινόμενο της βαθυχρωμίας δηλαδή μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, προς την περιοχή του ηλιακού φάσματος.

β) Η επιφάνεια των ζωντανών οργανισμών (άλγη) είναι δραστική για την φωτομεταβολή ορισμένων ουσιών όπως η ανιλίνη και τα οργανοφωσφορικά.

γ) Διεργασίες απόσβεσης ενέργειας προσροφημένων ουσιών σε φυσικές επιφάνειες που έχουν παρατηρηθεί τόσο για οργανικές ουσίες όσο και για ανόργανα σύμπλοκα.

δ) Διεργασίες μεταφοράς ενέργειας που μπορεί να μεταβάλουν τις επιφάνειες οργανικών και ανόργανων συσσωματωμάτων.

Η συνεισφορά των διεργασιών της ετερογενούς φωτοχημείας στις επιφάνειες του εδάφους είναι μεγαλύτερη λόγω της μεγαλύτερης παρουσίας ημιαγωγών όπως το οξείδιο του σιδήρου (III) (Fe_2O_3), το οξείδιο του μαγγανίου (MnO_2), το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) και το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2), αλλά και της μεγαλύτερης προσρόφησης. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην διεπιφάνεια ημιαγωγού-διαλύματος προκαλούν την απορρόφηση του φωτός είτε από τα προσροφημένα είδη και εν συνεχεία την μεταφορά του στον ημιαγωγό είτε από τον ίδιο τον ημιαγωγό οδηγώντας στην διέγερση ενός ηλεκτρονίου από την στοιβάδα σθένους στη στοιβάδα αγωγιμότητας. Η διέγερση αυτή οδηγεί στην δημιουργία θετικά φορτισμένων οπών στη στοιβάδα σθένους που δρουν ως ισχυρά οξειδωτικά σώματα. Από την άλλη πλευρά, το ηλεκτρόνιο στην στοιβάδα αγωγιμότητας διαχέεται προς την επιφάνεια του σωματιδίου, όπου μπορεί να δράσει ως αναγωγικό (Βυλλιώτη, 2009). Τόσο οι οπές όσο και τα ηλεκτρόνια (παραγόμενα είδη) αλληλεπιδρούν ή απευθείας με τις προσροφημένες ουσίες της επιφάνειας του σωματιδίου του ημιαγωγού ή με άλλες ουσίες του διαλύματος (O_2 , H_2O), οδηγούν στον σχηματισμό δραστικών ενδιάμεσων (H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$, e^-_{aq}) και κυρίως οξυγόνου απλής κατάστασης ($^1\text{O}_2$) τα οποία στη συνέχεια αλληλεπιδρούν με ουσίες που βρίσκονται στην οργανική ύλη όπως είναι οι οργανικοί ρύποι και προκαλούν την διάσπασή τους (Zafiriou et al., 1984).

1.4. Φωτοδιάσπαση οργανικών ρύπων στο περιβάλλον

Σημαντική θέση μεταξύ των χημικών και βιολογικών διεργασιών οι οποίες αφορούν την διάσπαση των τοξικών οργανικών μικρο-ρύπων (φυτοπροστατευτικά προϊόντα, φαρμακευτικές ενώσεις) στο περιβάλλον, κατέχει και η φωτοδιάσπαση. Η φωτοδιάσπαση των οργανικών ρύπων στο περιβάλλον περιλαμβάνει τις διεργασίες που συμβαίνουν στα φυσικά συστατικά των νερών, των εδαφών και του αέρα. Η φωτοδιάσπαση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε άμεσα όταν ο ρύπος απορροφά το φως (άμεση φωτοδιάσπαση), είτε έμμεσα όταν ο ρύπος αλληλεπιδρά με άλλα συστατικά που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση (έμμεση φωτοδιάσπαση) (Mansour et al., 1989). Η έμμεση φωτοδιάσπαση περιλαμβάνει δυο ειδών διεργασίες, τις ευαισθητοποιούμενες και τις φωτοεπαγόμενες. Ευαισθητοποιούμενες είναι οι διεργασίες στις οποίες πραγματοποιείται μεταφορά ενέργειας από την ουσία-δότη στον ρύπο ενώ φωτοεπαγόμενες είναι οι διεργασίες στις οποίες πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων από την ουσία-δότη στον ρύπο (Κωνσταντίνου, 2000).

Η φωτοχημική συμπεριφορά ενός οργανικού ρύπου μπορεί να προσδιοριστεί με 3 τρόπους: α) με τον προσδιορισμό της κβαντικής απόδοσης της φωτομετατροπής του, β) με τον προσδιορισμό της κινητικής διάσπασης η οποία εκφράζεται από τον χρόνο ημίσειας ζωής του ρύπου, δηλαδή τον χρόνο που απαιτείται ώστε η αρχική του συγκέντρωση να μειωθεί στο μισό και γ) με την ταυτοποίηση των παραγώγων που προκύπτουν (Κωνσταντίνου, 2000).

1.4.1. Άμεση φωτόλυση

Στα φυσικά νερά, τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των ρύπων είναι χαμηλά και συνήθως κυμαίνονται μεταξύ των ppm (mg/L) και ppb (μg/L). Οι αντιδράσεις της άμεσης φωτόλυσης συνήθως ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης από τις εξισώσεις της οποίας υπολογίζεται και η σταθερά διάσπασης ($k_{\phi,\lambda}$), όπως φαίνεται παρακάτω (1.5, 1.6):

$$C_t = C_0 e^{-k t} \Rightarrow \ln(C_0/C_t) = k_{\phi,\lambda} t \quad (1.5), (1.6)$$

όπου C_0 και C_t : οι συγκεντρώσεις του ρύπου σε χρόνο 0 και t αντίστοιχα.

Από τον εκθέτη ή την κλίση της ευθείας της εξίσωσης μπορούμε να υπολογίσουμε την σταθερά διάσπασης ($k_{\phi,\lambda}$) του ρύπου. Με την βοήθεια της σταθεράς διάσπασης υπολογίζεται η κβαντική απόδοση της φωτοδιάσπασης στα εργαστηριακά πειράματα ($\Phi_{r,\lambda}$), σύμφωνα με την εξίσωση (1.7) (Zerr, 1982):

$$\Phi_{r,\lambda} = k_{\phi,\lambda} / (2,303 \times I_{\lambda} \times \epsilon_{\lambda}) \quad (1.7)$$

όπου ε_λ : ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης του ρύπου ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) στο μήκος κύματος λ της μονοχρωματικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε,

I_λ : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($\text{einsteins L}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Η προσπίπτουσα ακτινοβολία υπολογίζεται με τη βοήθεια κάποιου χημικού ακτινόμετρου σε συνδυασμό με τον νόμο της φωτοχημείας των Beer-Lambert, σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις (1.8, 1.9):

$$\log(I_\lambda / I) = \varepsilon_\lambda \times C \times l \quad (1.8)$$

$$I_\lambda = n_p / \{6,023 \times 10^{23} \times \Phi_\pi \times t \times (1 - 10^{-\varepsilon_A [A]l})\} \quad (1.9)$$

όπου n_p : ο αριθμός των μορίων του φωτοπροϊόντος του ακτινόμετρου,

A, Φ_π : η κβαντική απόδοση του ακτινόμετρου,

$1 - 10^{-\varepsilon_A [A]l}$: το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας το οποίο απορροφήθηκε από το ακτινόμετρο.

Κατά κανόνα η συγκέντρωση του ακτινόμετρου είναι τέτοια που να οδηγεί στην απορρόφηση όλης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με αποτέλεσμα ο όρος $1 - 10^{-\varepsilon_A [A]l}$ να τείνει στην μονάδα. Αν λάβουμε υπόψη ότι $n_p / 6,023 \times 10^{23}$ (mol L^{-1}) ισούται με $[P_r]$, τότε η εξίσωση 1.9 γράφεται ως εξής:

$$I_\lambda = [P_r] / [\Phi_\pi \times t] \quad (1.10)$$

Η σταθερά φωτόλυσης σε φυσικές συνθήκες υπολογίζεται από την σχέση (Miller & Zepp, 1983):

$$k_{s,p} = \Phi_{r,\lambda} \times \Sigma k_{a,\lambda} = \Phi_{r,\lambda} \times \Sigma (2,303 \times \varepsilon_\lambda \times Z_\lambda / j) \quad (1.11)$$

όπου $k_{a,\lambda}$: ο ρυθμός απορρόφησης του φωτός στα μήκη κύματος της ηλιακής ακτινοβολίας,

Z_λ : η ακτινική ηλιακή ακτινοβολία και πιο συγκεκριμένα η ένταση της ακτινοβολίας για μικρή ζώνη φάσματος με μέσο μήκος κύματος λ ($\text{photons cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$),

$J = 60,23 \times 10^{20}$: η σταθερά μετατροπής των ε_λ και Z_λ σε ενιαίες μονάδες.

Επισημαίνεται επίσης ότι ο χρόνος της ημίσειας ζωής δίνεται από την σχέση:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_{s,p} = 0,693 / k_{s,p} \quad (1.12)$$

1.4.2. Έμμεση φωτόλυση

Η φωτοευαισθητοποιούμενη διάσπαση ενός ρύπου εξαρτάται από την συγκέντρωση του ευαισθητοποιητή η οποία πρέπει να είναι κατάλληλη ώστε να απορροφάται το με της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (Choudhry et al., 1979). Σ' αυτή την περίπτωση ο νόμος των Beer-Lambert ισχύει ως εξής:

$$A_{\lambda,s} / (A_{\lambda,c} + A_{\lambda,s}) = \varepsilon_{\lambda,s} \times C_s / (\varepsilon_{\lambda,s} \times C_s + \varepsilon_{\lambda,c} \times C_c) \quad (1.13)$$

όπου $A_{\lambda,s}$ και $A_{\lambda,c}$: η απορρόφηση του ευαισθητοποιητή και του ρύπου αντίστοιχα σε μήκος κύματος λ ,

$\epsilon_{\lambda,s}$ και $\epsilon_{\lambda,c}$: συντελεστής μοριακής απορρόφησης του ευαισθητοποιητή και του ρύπου αντίστοιχα σε μήκος κύματος λ ,

C_s και C_c : οι συγκεντρώσεις του ευαισθητοποιητή και του ρύπου αντίστοιχα σε μήκος κύματος λ .

Δεδομένου ότι ο ευαισθητοποιητής απορροφά τουλάχιστον το 99% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η εξίσωση (1.13) μετασχηματίζεται ως εξής (Κωνσταντίνου, 2000):

$$C_s = \epsilon_{\lambda,c} \times C_c / 0,01 \times \epsilon_{\lambda,s} \quad (1.14)$$

Η συγκέντρωση του ευαισθητοποιητή [P] στην ευαισθητοποιούμενη φωτοαντίδραση ενός ρύπου μπορεί να υπολογισθεί από την εξίσωση (Κωνσταντίνου, 2000):

$$\Phi_{r,s}^{sens} = Q_\lambda \times [P] \quad (1.15)$$

όπου $\Phi_{r,s}^{sens}$: η κβαντική απόδοση μιας ευαισθητοποιούμενης φωτοαντίδρασης ενός ρύπου σε μήκος κύματος λ ,

Q_λ : σταθερά.

Από την εξίσωση 1.15 συμπεραίνουμε ότι η κβαντική απόδοση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του ρύπου.

Η εξίσωση της σταθεράς φωτόλυσης του ρύπου υπό την παρουσία φωτοευαισθητοποιητή ($k_{s,p}^{sens}$) είναι η παρακάτω (Frimmel et al., 1994):

$$k_{s,p}^{sens} = Q_\lambda \times \Sigma(2,303 \times \epsilon_\lambda^{sens} \times Z_\lambda) / j[\text{Sens.}] \quad (1.16)$$

όπου Z_λ : η ακτινική ακτινοβολία ($\text{photons cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$),

$j[\text{Sens.}]$: σταθερά μετατροπής των ϵ_λ και Z_λ σε ενιαίες μονάδες.

Επισημαίνεται επίσης ότι τα συστατικά των φυσικών νερών είναι δυνατόν να δρουν και ως οπτικά φίλτρα και να δεσμεύουν το μεγαλύτερο μέρος του φωτός έχοντας δυσμενή επίπτωση στην φωτόλυση των ρύπων. Τέλος, ο συντελεστής μείωσης του φωτός δίνεται από τη σχέση (Κωνσταντίνου, 2000):

$$S_\lambda = (1 - 10^{-a_\lambda I}) / (2,303 \times a_\lambda \times I) \quad (1.17)$$

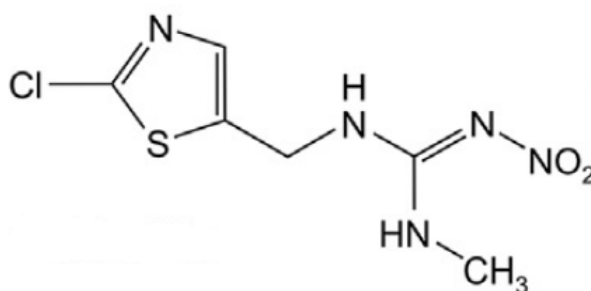
με a_λ : ο δεκαδικός συντελεστής απορρόφησης του διαλύματος.

Κρίνεται σκόπιμο να επισημάνουμε το γεγονός ότι οι παραπάνω σχέσεις αν και συνδράμουν στην εκτίμηση της φωτοχημικής συμπεριφοράς των ρύπων στην πραγματικότητα δεν προσδίδουν ακρίβεια όσον αφορά τις διεργασίες που συμβαίνουν στο φυσικό περιβάλλον. Οι λόγοι που συμβαίνει αυτό είναι δυο. Πρώτον, το ποσοστό

της ακτινοβολίας που απορροφάται στην πραγματικότητα, είναι αδύνατο να υπολογισθεί επακριβώς και δεύτερον οι σταθερές Q_L που αφορούν τις έμμεσες φωτοαντιδράσεις και συγκεκριμένο τύπο νερού διαφοροποιούνται ανάλογα με τη φύση του ρύπου και τους διάφορους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα.

1.5. Φυτικοχημικά χαρακτηριστικά-δράση του εντομοκτόνου Clothianidin – Κριτήρια για την επιλογή του στην μελέτη

Η αυξανόμενη χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων και η συσσώρευσή τους στα εδάφη, στα υπόγεια ύδατα αλλά και στην υδρόβια ζωή μπορεί να αποτελεί σοβαρή απειλή για το οικοσύστημα και την ανθρώπινη υγεία (Mohata & Ahmaruzzaman, 2020). Το εντομοκτόνο clothianidin [(E)-1-(2-chloro-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-3-methyl-2-nitroguanidine] (Σχήμα 1.8), που είναι μια νιτρογουανιδίνη, και ανήκει στην ομάδα των νεονικοτινοειδών, μιας χημικής κατηγορίας εντομοκτόνων με παρόμοια δομή με την νικοτίνη η οποία χρησιμοποιήθηκε ως φυτοπροστατευτικό προϊόν από τα τέλη του 1700.



Σχήμα 1.8: Συντακτικός τύπος του clothianidin.

Τα νεονικοτινοειδή (όπως και το clothianidin) δρουν στο κεντρικό νευρικό σύστημα των εντόμων ως ανταγωνιστές της ακετυλοχολίνης (ACh) στους νικοτινικούς υποδοχείς της (nAChRs). Η ακετυλοχολίνη είναι ο νευρομεταφορέας στις χολινεργικές συνάψεις, οι οποίες βρίσκονται στο κεντρικό νευρικό σύστημα των εντόμων. Οι υποδοχείς της ακετυλοχολίνης βρίσκονται στην μετασυναπτική μεμβράνη των χολινεργικών συνάψεων και απαρτίζονται από δομικές πρωτεΐνες της μεμβράνης. Όταν η ακετυλοχολίνη δεσμεύεται πάνω στους υποδοχείς της μεταβάλλει την στερεοχημική τους διαμόρφωση με αποτέλεσμα να ανοίγει ο πόρος της διόδου ιόντων και να εισέρχονται μέσα στο κύτταρο ιόντα νατρίου (Na^+) και να εξέρχονται

ιόντα καλίου (K^+). Με τον τρόπο αυτό μεταβάλλεται το ηλεκτρικό δυναμικό της μεμβράνης και δημιουργούνται δυναμικά ενέργειας για την μετάδοση νευρικών μηνυμάτων. Παράλληλα, η ακετυλοχολίνη υδρολύεται από την ακετυλοχολινεστεράση (AChE) προς χολίνη και οξικό οξύ, οπότε ο υποδοχέας επανέρχεται στην αρχική του στερεοχημική διαμόρφωση για να κλείσει η δίοδος ιόντων. Στην ίδια θέση της ακετυλοχολίνης πάνω στους νικοτινικούς υποδοχείς δεσμεύονται τα νεονικοτινοειδή τα οποία λόγω του ότι δεν υδρολύονται από την ακετυλοχολινεστεράση, μένουν εκεί προσδεμένα κρατώντας την δίοδο ανοιχτή για συνεχή ροή ιόντων με αποτέλεσμα την παράλυση του νευρικού συστήματος του εντόμου η οποία οδηγεί στον θάνατο του (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 2008).

Τα νεονικοτινοειδή ως ομάδα είναι αποτελεσματικά εναντίον εντόμων με μυζητικά στοματικά μόρια (αφίδες, θρίπες, αλευρώδεις κ.ά.). Αυτό οφείλεται στις ιδανικές φυσικοχημικές τους ιδιότητες οι οποίες έχουν ικανοποιητική διασυστηματική δράση. Για τον ίδιο λόγο έχουν μειωμένη αποτελεσματικότητα ως εντομοκτόνα επαφής καθώς απορροφώνται γρήγορα και μετακινούνται εντός της φυτικής μάζας. Παρουσιάζουν σημαντική φωτοευαισθησία, όχι όμως στο βαθμό της νικοτίνης, λόγω όμως της ταχείας πρόσληψης από τα φυτά δεν επηρεάζεται η αποτελεσματικότητα και η υπολειμματική τους δράση (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 2008).

Η διαλυτότητα στο νερό αποτελεί την βασική ιδιότητα των νεονικοτινοειδών η οποία τα καθιστά αποτελεσματικά ως διασυστηματικά εντομοκτόνα. Εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητάς τους στο νερό αλλά και του χαμηλού συντελεστή οκτανόλης-νερού ($\log K_{ow}$), τα νεονικοτινοειδή παρουσιάζουν μικρή ικανότητα προσρόφησης στα κολλοειδή του εδάφους (Kurwadkar et al., 2013). Όλα τα νεονικοτινοειδή εντομοκτόνα είναι σταθερά και υδρολύονται αργά σε όξινο ή ουδέτερο pH (Morrissey et al., 2015). Ακόμη και σε αλκαλικές τιμές pH, παρουσιάζουν βραδεία υδρολυτική αποδόμηση. Τα νεονικοτινοειδή δεν είναι επίσης εύκολα βιοαποικοδομήσιμα (Morrissey et al., 2015; Pietrzak et al., 2019). Οι παραπάνω ιδιότητες τους επηρεάζουν τα υπολειμματικά επίπεδα συγκεντρώσεων τους και γενικά τη μοίρα τους στο περιβάλλον.

1.5.1. Περιβαλλοντική τύχη του clothianidin

Οι γεωργικές δραστηριότητες-εφαρμογές είναι η κύρια πηγή εισόδου του clothianidin στο περιβάλλον. Οι αποδέκτες που απειλούνται περισσότερο από αυτό είναι τα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Το clothianidin εφαρμόζεται στα φυτά-

στόχους αλλά μπορεί να φτάσει και σε άλλα περιβαλλοντικά υποστρώματα καθώς ένα μεγάλο ποσοστό των εφαρμοζόμενων δόσεων διασκορπίζεται στο περιβάλλον. Οι οδοί μεταφοράς του είναι η προσρόφηση, η επιφανειακή απορροή από αρόσιμες καλλιέργειες, η έκπλυση μέσω αποστραγγιστικών συστημάτων και τελικώς οι απορροές στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα (Pietrzak et al., 2020). Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την περιβαλλοντική τύχη του clothianidin είναι: ο τύπος σκευάσματος και η περιεκτικότητα της δραστικής ένωσης, ο τύπος του εδάφους, η περιεκτικότητα οργανικής ύλης/οργανικού άνθρακα (OM/OC), το pH, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), το ηλιακό φως, η θερμοκρασία και το υδατικό ισοζύγιο και μεταφορά στο πορώδες μέσο του εδάφους (Bonmatin et al., 2015; Moschet et al., 2014; Xing et al., 2013).

Η επιφανειακή απορροή φαίνεται να είναι η κύρια οδός μεταφοράς του clothianidin στα επιφανειακά ύδατα σε γεωργικές περιοχές (Chretien et al., 2017; Main et al., 2016; Sanchez-Bayo & Hynes, 2014; Wood & Goulson, 2017). Προκαλείται κυρίως από βροχοπτώσεις κατά τη διάρκεια ή λίγο μετά την περίοδο εφαρμογής του, όταν υπολείμματα του μπορούν ακόμη να υπάρχουν στην επιφάνεια του φυτού και του εδάφους (Bonmatin et al., 2015). Επιπλέον, σε ορισμένες γεωργικές περιοχές κατασκευάζονται συστήματα αποστράγγισης για την απομάκρυνση υπερβολικών ποσοτήτων νερού από την επιφάνεια του εδάφους. Τα αποστραγγιστικά συστήματα συχνά απορρέουν απευθείας στα επιφανειακά ύδατα και μπορούν να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις παρασιτοκτόνων (Pietrzak et al., 2020). Τέλος, αν τα αποστραγγιστικά κανάλια ή τα επιφανειακά νερά χρησιμοποιούνται για αρδευτικούς σκοπούς, μπορεί να μεταφερθεί πίσω στο έδαφος σε περιοχές στόχου / ή μη στόχου (Rodríguez-Liebana et al., 2018).

Εκτός από την επιφανειακή απορροή η ποσότητα του clothianidin που δεν προσλαμβάνεται από τα φυτά μπορεί να εκπλυθεί κατακόρυφα μέσω του προφίλ των εδαφικών ζωνών. Πριν φθάσει στα υπόγεια ύδατα υπόκειται σε διάφορες διαδικασίες: προσρόφηση, αποδόμηση και χημικό μετασχηματισμό (Boesten, 2017; Comoretto et al., 2008; Leiva et al., 2017), οι οποίες ενδέχεται να επιβραδύνουν τα ποσοστά μετακίνησής του και/ή να μειώσουν την συγκέντρωσή του.

Το clothianidin παρουσιάζει μέτρια υδατοδιαλυτότητα (340 mg L^{-1} στους $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$) καθώς και χαμηλή προσρόφηση ($\log K_{oc} = 2.08$). Η προσρόφησή του εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, τον προσροφητικό χαρακτήρα του εδάφους, το pH, την θερμοκρασία, την ικανότητα ανταλλαγής

κατιόντων (CEC) και την ιοντική ισχύ (Stefanakis et al., 2014). Η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη θεωρείται ως η πιο σημαντική ιδιότητα του εδάφους που ελέγχει τον βαθμό προσρόφησης στα φυσικά εδάφη (Bollag et al., 1992). Μικρότερη επίπτωση έχει η διαλυμένη οργανική ουσία ενώ η ποσότητα του διαλυμένου οργανικού άνθρακα μπορεί να μειώσει την προσρόφηση του clothianidin καθώς ανταγωνίζεται τα μόρια του φυτοφαρμάκου για τις θέσεις προσρόφησης του στο έδαφος. Σημειώνεται επίσης ότι όσο χαμηλότερο είναι το pH του εδάφους, τόσο μεγαλύτερη παρατηρείται η προσρόφηση της ένωσης ενώ από την άλλη πλευρά η προσρόφηση μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η βιοαποικοδόμηση του clothianidin πραγματοποιείται μέσω υδρόλυσης της αμινοομάδας και της απογλωρίωσης. Εξαρτάται από τη θερμοκρασία του εδάφους και την περιεκτικότητα σε υγρασία, τη συγκέντρωση της ένωσης και την πιθανή προσαρμογή του μικροοργανισμού (Pietrzak et al., 2020). Όσον αφορά τον χημικό μετασχηματισμό του, πραγματοποιείται μέσω της υδρόλυσης εξαρτώμενη κυρίως από το pH και την CEC (Zhang et al., 2018) και της φωτοδιάσπασης η οποία πραγματοποιείται με αργούς ρυθμούς.

Το clothianidin παρουσιάζει ένα πολύ υψηλό δυναμικό έκπλυσης με τον Δείκτη Παρουσίας στα Υπόγεια Ύδατα, GUS, να ισούται με 4.91 (Boanmatin et al., 2015). Ο δείκτης GUS (Groundwater Ubiquity Score) υπολογίζεται από τον συντελεστή προσρόφησης (K_{oc}) και τον χρόνο ημίσειας ζωής στο έδαφος (DT_{50}) με τον ακόλουθο τρόπο (Gustafson 1989):

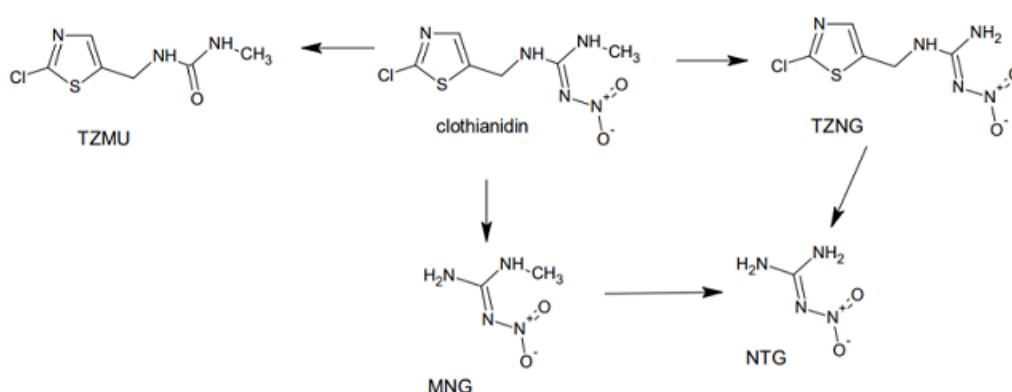
$$GUS = \log_{10}(DT_{50}) \times [4 - \log_{10}(K_{oc})] \quad (1.18)$$

Γενικά, η πρόβλεψη της περιβαλλοντικής τύχης μιας χημικής ουσίας συνδέεται με τον χρόνο ημίσειας ζωής (DT_{50}), ο οποίος μετράται σε ημέρες, με την συμμετοχή όλων των διεργασιών αποδόμησης και μεταφοράς. Το clothianidin έχει βρεθεί ότι είναι αρκετά σταθερό στην υδρόλυση με $DT_{50} = 14.4$ ημέρες ($pH = 9$) (Morrissey et al., 2015). Η αντίστοιχη μέση τιμή ημιπεριόδου ζωής για το έδαφος είναι $DT_{50} = 34$ ημέρες (USEPA, 2003b). Η ημιπερίοδος ζωής σε υδατικά συστήματα υπό αναερόβιες συνθήκες υπολογίζεται σε $DT_{50} = 27$ ημέρες ενώ σε εδάφη ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής του κυμαίνεται από 13-1386 ημέρες, με υπολείμματα που παραμένουν υπό ορισμένες συνθήκες για πάνω από 4600 ημέρες [DT_{90} , ο χρόνος (σε ημέρες) κατά τον οποίο έχει παραμείνει το 10% της ένωσης] (Morrissey et al., 2015). Όλα τα παραπάνω στοιχεία φανερώνουν ότι το clothianidin είναι ανθεκτική και ευκίνητη

ένωση, σταθερή στην υδρόλυση και έχει σημαντική πιθανότητα έκπλυσης στα υπόγεια ύδατα και μεταφοράς μέσω απορροής σε επιφανειακά υδάτινα σώματα.

1.5.2. Μεταβολικές οδοί του clothianidin

Η προτεινόμενη οδός αποδόμησης του clothianidin στο έδαφος παρουσιάζεται στο σχήμα 1.9. Η αερόβια αποδόμηση στο έδαφος προχωρά μέσω 2 κύριων οδών με το clothianidin να μετασχηματίζεται σε TZNG (thiazolynitroguanidine) με απομεθυλίωση και σε MNG (methylnitroguanidine) με διάσπαση του τμήματος νιτρογουανιδίνης. Ενδεχομένως και οι δύο μεταβολίτες αποδομούνται περαιτέρω σε NTG (nitroguanidine). Η τρίτη οδός προχωρά με μετασχηματισμό της λειτουργικής ομάδας της νιτρογουανιδίνης σε TZMU (thiazolymethylurea). Ο μεταβολισμός του clothianidin προχωρεί μέχρι τα τελικά στάδια οξείδωσης σε CO₂ και ανόργανα ιόντα.

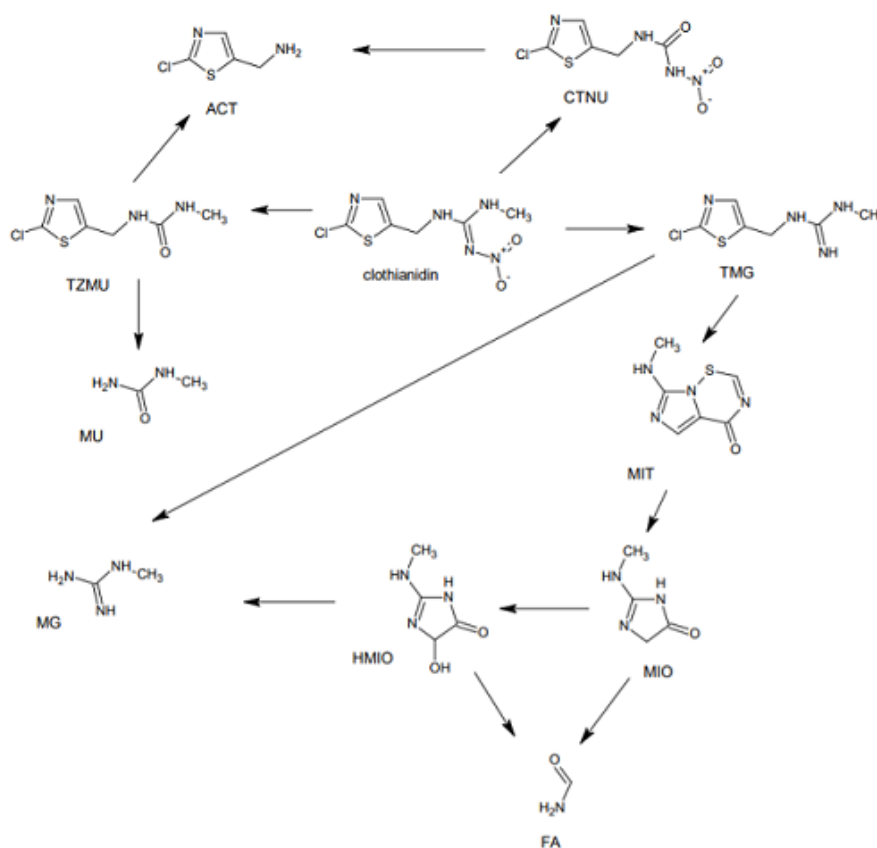


Σχήμα 1.9: Τα μονοπάτια αποδόμησης του clothianidin στο έδαφος (Velde-Koerts et al., 2010).

Τα μονοπάτια αποδόμησης του clothianidin στο νερό παρουσιάζονται στο σχήμα 1.10. Η υδρόλυση ή η φωτολυτική διάσπαση του στο νερό προχωρά μέσω των ακόλουθων οδών:

- υδρόλυση της μητρικής ένωσης, σχηματισμός ουρίας, TZMU (thiazolymethylurea) και περαιτέρω διάσπαση μέσω της φωτόλυσης σε MU (methylurea) και ACT (αμίνη, 2-Chlorothiazol-5-ylmethylamine),
- υδρόλυση της μητρικής ένωσης προς σχηματισμό CTNU [ουρία, N-(2-chlorothiazol-5-ylmethyl)-N'-nitrourea] και περαιτέρω διάσπαση σε ACT

- αναγωγή (απονιτροποίηση) της μητρικής ένωσης στο παράγωγο μεθυλογουανιδίνης (TMG, thiazolylmethylguanidine,) το οποίο φωτοαποδομείται σε MG (methylguanidine) μέσω διάσπασης στη γέφυρα της ομάδας μεθυλενίου,
- αναγωγή της μητρικής ένωσης στο παράγωγο TMG, σχηματισμός ετεροδικυκλικών ενώσεων με βάση την ιμιδαζόλη (MIT) μέσω πολύπλοκων αντιδράσεων κυκλοποίησης, συμπεριλαμβανομένης της απώλειας της νιτροομάδας, της απομάκρυνσης του χλωρίου και της αποθείωσης. Η διάσπαση του δακτυλίου μέσω της φωτόλυσης οδηγεί σε αποδόμηση της ιμιδαζόλης (MIO, HMIO), και η περαιτέρω διάσπαση του δακτυλίου οδηγεί στον σχηματισμό μεθυλογουανιδίνης MG (Methylguanidine) και φορμαμιδίου (FA) και εν τέλει την ανοργανοποίηση σε CO₂.



Σχήμα 1.10: Τα μονοπάτια φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin στο νερό (Velde-Koerts et al., 2010).

1.5.3. Τοξικότητα

Οι επιπτώσεις των εντομοκτόνων νεονικοτινοειδών στους επικονιαστές εντόμων είναι σημαντικές. Λαμβάνοντας υπόψη την μεγάλη ποικιλία των επικονιαστικών

ειδών οι μέλισσες είναι οι πιο σημαντικές. Όταν τα νεονικοτινοειδή χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά, οι μελισσοκόμοι άρχισαν να περιγράφουν διάφορες διαταραχές. Μερικές από αυτές είναι οι αποπροσανατολισμένες μέλισσες οι οποίες αδυνατούν να επιστρέψουν στην κυψέλη, η συγκέντρωσή τους σε μικρές ομάδες στο έδαφος, η μη φυσιολογική συμπεριφορά τροφής, οι μαζικές απώλειες μελισσών την άνοιξη αλλά και οι απώλειες των βασιλισσών (Anadón et al., 2020). Ακόμα κι αν οι δηλητηριασμένες μέλισσες μπόρεσαν να επιστρέψουν στην αποικία, οι ικανότητες μνήμης και επικοινωνίας τους ήταν μειωμένες (Decourtye & Devillers, 2010). Οι υπολειμματικές συγκεντρώσεις των νεονικοτινοειδών αλλοιώνουν τη συμπεριφορά των κοινωνικών μελισσών και μπορούν να επιφέρουν μείωση της επιβίωσης ολόκληρων αποικιών (Decourtye & Devillers, 2010; Whitehorn et al., 2012), μεταβολές στην οσφρητική μνήμη και τη μαθησιακή ικανότητα των μελισσών αλλά και στον προσανατολισμό και την αναζήτηση τροφής.

Τον Ιανουάριο του 2013, η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (European Food Safety Authority, EFSA) δημοσίευσε μια επιστημονική γνωμοδότηση σχετικά με τους κινδύνους που ενέχει το clothianidin για τις μέλισσες (EFSA, 2013). Η EFSA εξέτασε τις θανατηφόρες καθώς και τις υπό-θανατηφόρες επιδράσεις στις μέλισσες και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το εντομοκτόνο ενέχει «υψηλό» κίνδυνο για οξεία τοξικότητα για τις μέλισσες. Συγκεκριμένα, η EFSA εντόπισε σημαντικό κίνδυνο για τις μέλισσες από την έκθεση μέσω σκόνης και από την κατανάλωση υπολειμμάτων σε μολυσμένη γύρη και νέκταρ με την μέση θανατηφόρο δόση (Lethal Dose, LD₅₀) δηλαδή την απαιτούμενη δόση του clothianidin που απαιτείται για να σκοτώσει τα μισά μέλη του ελεγχόμενου πληθυσμού μετά από έναν συγκεκριμένο χρόνο δοκιμής να είναι LD₅₀ > 0,0439 μg / μέλισσα). Επισημαίνεται ότι ο δείκτης LD₅₀ χρησιμοποιείται ως ένας γενικός δείκτης τοξικότητας και όσο μικρότερη είναι η τιμή του τόσο αυξημένη είναι η τοξικότητα.

Υπάρχουν πολλές πιθανές οδοί έκθεσης: (i) η πρόσληψη τροφής που περιέχει υπολείμματα, (ii) το υλικό ένθεσης (ρητίνη, κερί κ.λπ.), (iii) η άμεση επαφή με εκτόξευση ψεκασμού και εκροή σκόνης κατά τη διάρκεια της εφαρμογής, (iv) η επαφή με μολυσμένα φυτά, έδαφος, νερό, (v) η χρήση νερού στην κυψέλη και (vi) η εισπνοή μολυσμένου αέρα (EFSA, 2012).

Τα νεονικοτινοειδή μπορούν να επηρεάσουν τη γνωστική λειτουργία των εντόμων σε τέτοιο βαθμό που η ικανότητά τους να ερμηνεύουν εξωτερικά σήματα μειώνεται, ή ακόμη και χάνεται, λόγω της νευροτοξικής δράσης τους (Williamson & Wright,

2013). Σύμφωνα με τους Fischer et al., 2014, οι μέλισσες που εκτέθηκαν σε θανατηφόρες συγκεντρώσεις του clothianidin πραγματοποιούσαν μακρύτερα ταξίδια για την αναζήτηση τροφής, μείωσαν τη συλλογή τροφής και παρήγαγαν λιγότερες εργατρίες. Παράλληλα, οι κυψέλες είχαν υψηλότερη θνησιμότητα και απώλεια εργατριών μελισσών κατά την αναζήτηση τροφής. Μια άλλη μελέτη έδειξε ότι μικρές δόσεις δύο νεονικοτινοειδών (imidacloprid και clothianidin) ανέστειλαν τις νευρωνικές αποκρίσεις στον εγκέφαλο των μελισσών (Palmer et al., 2013), και ως εκ τούτου απέδειξαν ότι τα νεονικοτινοειδή δρουν σε ζώνες του εγκεφάλου εντόμων που είναι υπεύθυνα για τη γνώση, τη μάθηση και τη συμπεριφορά .

Για τους παραπάνω λόγους ο Εκτελεστικός Κανονισμός με αριθμό 485/2013 της Επιτροπής (EU, 2013) τροποποίησε τους όρους έγκρισης της δραστικής ουσίας clothianidin και απαγόρευσε τη χρήση και πώληση σπόρων που έχουν υποστεί επέμβαση με φυτοπροστατευτικό προϊόν που περιέχει αυτή ην δραστική ουσία. Οι ειδικές διατάξεις της έγκρισης τροποποιήθηκαν για να περιορίσουν τις χρήσεις του προκειμένου να προβλεφθούν ειδικά μέτρα άμβλυνσης του κινδύνου για την προστασία των μελισσών και να περιοριστεί η χρήση του σε επαγγελματίες χρήστες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν προκαλεί τοξικότητα στα θηλαστικά και στα πτηνά. Θεωρείται όμως πολύ τοξικό για τα υδρόβια ασπόνδυλα εάν δεν ακολουθείται η απόρριψη αποβλήτων σύμφωνα με τις οδηγίες και ελαφρά τοξικό για τα ψάρια.

Λαμβάνοντας υπόψη τόσο την τοξικότητα όσο και την ανθεκτικότητα και την ευκινησία του clothianidin στο περιβάλλον είναι εμφανές ότι απαιτούνται περαιτέρω έρευνες για την διερεύνηση των μηχανισμών μεταφοράς και αποδόμησης σε περιβαλλοντικά υποστρώματα αλλά και τεχνολογιών για την απομείωση του clothianidin.

2. ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΔΡΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ

Τα υδροξανθρακώματα (hydrochars) είναι τα τελικά με υψηλά ποσοστά άνθρακα στερεά προϊόντα που προκύπτουν από την μέθοδο της υδροθερμικής ανθρακοποίησης βιομάζας. Η μέθοδος αυτή αποτελείται από θερμοχημικές μετατροπές που λαμβάνουν χώρα εντός του ύδατος (Heilmann et al., 2011) υπό αυξημένη θερμοκρασία και πίεση (Qin et al., 2018; Σέρελης, 2019). Η εφαρμογή τους ως βελτιωτικά στο έδαφος έχει αποδειχθεί ότι επιφέρει θετικές επιπτώσεις στο περιβάλλον (δέσμευση CO₂, μείωση εκπομπών αερίων κ.ά.), στη βελτίωση των χαρακτηριστικών και της γονιμότητας του εδάφους (πχ αύξηση οργανικής ύλης κ.ά.) αλλά και ως προσροφητικά υλικά για τη μείωση της ρύπανσης ή της αποκατάστασης των εδαφών από ρύπους (π.χ. βαρέα μέταλλα, φαινόλες, φυτοπροστατευτικά προϊόντα κ.ά.).

2.1. Προέλευση βιομάζας

Η βιομάζα είναι μια βιολογική ύλη που ενσωματώνεται σε όλες τις ζώντες ύλες της γης (Nizamuddin et al., 2017). Συνιστά μια πλούσια πηγή ενέργειας που διατίθεται από τη γεωργία, τα δάση και τις ενεργειακές καλλιέργειες, με τις γεωργικές εκτάσεις να προσδίδουν το μεγαλύτερο μέρος της (Saxena et al., 2009).

Στον Πίνακα 1.5 παρουσιάζεται η γενική ταξινόμηση της βιομάζας σε υποομάδες.

Πίνακας 1.5: Ταξινόμηση βιομάζας σε κατηγορίες (Vassilev et al., 2010).

Κατηγορίες Βιομάζας	Υποομάδες, ποικιλίες και είδη βιομάζας
Ξύλο και ξυλώδης βιομάζα	Κωνοφόρα ή φυλλοβόλα, αγγειόσπερα ή γυμνόσπερμα, μαλακή ή σκληρή, στελέχη, κλαδιά, φύλλωμα, φλοιός, κομμάτια, παλέτες, πριονίδι, μπρικές και διάφορα είδη ξύλου
Ποώδης και γεωργική βιομάζα	Ετήσια ή πολυετής, φυσική ή επεξεργασμένη όπως χόρτα, λουλούδια, άχυρα και άλλα υπολείμματα (φρούτα, κουκούτσια, σπόροι κ.ά.)
Υδρόβια βιομάζα	Θαλάσσια ή γλυκά φύκη όπως μακροφύκη ή μικροφύκη, βρύα, ζιζάνια λιμνών κ.ά.
Απόβλητα βιομάζας ζώων και ανθρώπων	Οστά, διάφορα κόπρανα κ.ά.
Μολυσμένα απόβλητα βιομάζας και βιομηχανικής βιομάζας	Αστικά στερεά απόβλητα, καύσιμα που προέρχονται από απορρίμματα, λάσπη λυμάτων κ.ά.
Μείγματα βιομάζας	Μείγματα από τις παραπάνω ποικιλίες

Η βιομάζα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του υδροεξανθρακώματος αποτελείται κυρίως από άζωτο (N), οξυγόνο (O), άνθρακα (C) και θείο (S) σε μικρότερες ποσότητες (Saxena et al., 2009) καθώς και από πολυσακχαρίτες (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη), λίπη, πρωτεΐνες, σάκχαρα, νερό, ανόργανα στοιχεία αλλά και από επιπλέον μείγματα αυτών (Nizamuddin et al., 2017).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η βιομάζα δεν είναι μόνο μια αποτελεσματική πηγή ενέργειας αλλά μειώνει και την υποβάθμιση του περιβάλλοντος εξισορροπώντας την ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) που απελευθερώνεται από διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες με την ποσότητα που απορροφάται μέσω της φωτοσύνθεσης (Nizamuddin et al., 2017).

2.2. Παραγωγή υδροεξανθρακωμάτων

Οι μέθοδοι υδροθερμικής επεξεργασίας μπορούν να ταξινομηθούν σε 3 κύριες κατηγορίες ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν κατά την υδροθερμική αντίδραση (Kambo & Dutta, 2015a). Με βάση την ταξινόμηση αυτή προκύπτουν: α) η *υδροθερμική ανθρακοποίηση* (Hydrothermal Carbonization, HTC) η οποία λαμβάνει χώρα στους 180-260 °C κατά τη διάρκεια της οποίας η βιομάζα εμβαπτίζεται σε νερό (μέσο της αντίδρασης, υπο-κρίσιμο νερό) και θερμαίνεται σε περιορισμένο σύστημα κάτω από πίεση 2-6 MPa για 5-240 λεπτά. Συνήθως η πίεση της αντίδρασης είναι αυτογενής με την πίεση ατμού του υπο-κρίσιμου νερού να αντιστοιχεί στη θερμοκρασία της αντίδρασης. Η HTC μπορεί να μετατρέψει την οργανική πρώτη ύλη σε στερεό προϊόν πλούσιο σε άνθρακα (Shen, 2020) και είναι η μέθοδος με την οποία παράγονται συνήθως τα υδροεξανθρακώματα, β) η *υδροθερμική υγροποίηση* (Hydrothermal Liquefaction, HTL) που πραγματοποιείται στους 200-370 °C και πίεση 4-20 MPa για να διατηρηθεί το νερό σε υγρή κατάσταση (Shen, 2020) κι έχει ως κύριο προϊόν το βιο-έλαιο και γ) η *υδροθερμική αεριοποίηση* (Hydrothermal Gasification, HTG) που υλοποιείται σε υπερκρίσιμες συνθήκες δηλαδή πάνω από το κρίσιμο σημείο του νερού ($T_c=374$ °C και $P_c=218$ atm = 22 MPa) (Kumar et al., 2018; Sztancs et al., 2020) και παράγει αέριο με υψηλή περιεκτικότητα υδρογόνου (Qin et al., 2018).

Από τις υδροθερμικές διεργασίες η HTC, που εισήχθη το 1913 από τον Belgius, βρέθηκε να μιμείται την φυσική διαδικασία μετασχηματισμού κυτταρίνης σε υλικό άνθρακα αποκτώντας ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Τα τελευταία χρόνια, τα πιθανά οφέλη και οι εφαρμογές του υδροεξανθρακώματος έχουν λάβει ιδιαίτερη προσοχή, τόσο όσον αφορά την παραγωγή λειτουργικών υλικών άνθρακα όσο και τις πιθανές εφαρμογές του στον τομέα της αποθήκευσης ενέργειας και της προστασία του περιβάλλοντος (Wang et al., 2018).

Η HTC είναι μια εξώθερμη διαδικασία κατά τη διάρκεια της οποίας η βιομάζα υπόκειται σε μια σειρά αντιδράσεων όπως συμπύκνωση, πολυμερισμό, υδρόλυση, αποκαρβοξυλίωση, αφυδάτωση και αύξηση του αρωματικού βαθμού. Αυτές οι αντιδράσεις δεν υποδεικνύουν διαδοχικά στάδια αντίδρασης αλλά μπορεί να παρουσιάζουν διαφορετικές ή/και παράλληλες διαδρομές αντίδρασης και οι μηχανισμοί εξαρτώνται από τον τύπο της πρώτης ύλης. Ωστόσο, οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής

ανθρακοποίησης της βιομάζας είναι η αντίδραση της αφυδάτωσης και της αποκαρβοξυλίωσης (Funke & Ziegler, 2010; Sharma et al., 2020). Ως πρώτη ύλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα είδη βιομάζας που περιέχουν κυτταρίνη, λιγνίνη, γλυκόζη, υπολείμματα καλλιεργειών, ζωική κοπριά, υπολείμματα τροφίμων αλλά και υπολείμματα υδατοκαλλιεργειών (Wang et al., 2018).

Η διαδικασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό τριών συστατικών α) ένα στερεό προϊόν υδροεξανθρακώματος (hydrochar), β) ένα διφασικό διάλυμα όπου βιο-έλαιο είναι αναμειγμένο με νερό και γ) ένα μικρό κλάσμα αερίων και κυρίως διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) (Kambo & Dutta, 2015a; Wang et al., 2018). Τα στερεά προϊόντα διαχωρίζονται από τα υγρά μέσω της διαδικασίας της διήθησης (Funke & Ziegler, 2010). Οι ιδιότητες και η ποσοστιαία κατανομή των τελικών προϊόντων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις πρώτες ύλες αλλά και τις συνθήκες επεξεργασίας (Cao et al., 2013; Sun et al., 2014). Επισημαίνεται ότι το στερεό υπόλειμμα θεωρείται το κύριο προϊόν της HTC και μπορεί εύκολα να διαχωριστεί από το αιώρημα εξαιτίας της υψηλής υδροφοβικότητάς του και στερεής φάσης του (Hoekman et al., 2011; Wang et al., 2018).

Το κύριο πλεονέκτημα της HTC έναντι των άλλων τεχνολογιών θερμοχημικής μετατροπής (όπως είναι η πυρόλυση, η αεριοποίηση, η αποτέφρωση) είναι η ικανότητά της να μετατρέπει την υγρή πρώτη ύλη σε στερεό ανθρακούχο προϊόν σε σχετικά υψηλές αποδόσεις, χωρίς προηγούμενη αφυδάτωση και ξήρανση (Sharma et al., 2020). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δαπανώνται μικρότερα ποσά ενέργειας για το σκοπό αυτό (Heilmann et al., 2011). Επίσης, το γεγονός ότι η HTC μπορεί να αξιοποιήσει διαφορετικά είδη βιομάζας ως πρώτη ύλη την καθιστά μια βιώσιμη επιλογή για την παραγωγή ανθρακούχων υλικών (Funke & Ziegler, 2010).

2.2.1. Μηχανισμοί αντίδρασης της παραγωγής υδροεξανθρακωμάτων

Ο μηχανισμός σχηματισμού των υδροεξανθρακωμάτων είναι ιδιαίτερα περίπλοκος εξαιτίας της παρουσίας της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης (Jain et al., 2016). Στην βιβλιογραφία παρουσιάζονται αρκετές χημικές αντιδράσεις οι οποίες μπορούν να λάβουν χώρα κατά την διαδικασία της HTC και σε αυτές περιλαμβάνονται η υδρόλυση, η αφυδάτωση, η αποκαρβοξυλίωση, η αύξηση του αρωματικού βαθμού και ο πολυμερισμός. Γενικά αυτές οι αντιδράσεις δεν λαμβάνουν χώρα διαδοχικά αλλά αλληλοσυνδέονται (Funke and Ziegler, 2010). Επομένως, δεν

μπορεί να περιγραφεί με ακρίβεια ο μηχανισμός της αντίδρασης της HTC. Παρακάτω παρουσιάζεται μια γενική προσέγγιση για την αποσαφήνιση του μηχανισμού της αντίδρασης της HTC με βάση τα στάδια αντίδρασης που εμπλέκονται σε αυτή.

2.2.1.1. Υδρόλυση

Η υδρόλυση αποτελεί το πρώτο βήμα της HTC δεδομένου ότι απαιτεί την χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης για την εκκίνηση της (Fakkaew et al., 2015). Κατά την υδρόλυση, διασπώνται δεσμοί που είναι υπεύθυνοι για την πολυμερική δομή της βιομάζας (π.χ. εστερικούς και αιθερικούς δεσμούς) της πρώτης ύλης. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, τα μόρια του νερού παράγουν ιόντα υδροξυλίου (OH^-) και υδροξωνίου (H_3O^+) λόγω της εξασθένισης των δεσμών υδρογόνου και του ιονισμού σε αυξημένη θερμοκρασία. Αυτά τα ιόντα καταλύουν την υδρόλυση. Στην περίπτωση της κυτταρίνης, διασπάται σε μικρότερα μόρια όπως η γλυκόζη και η φρουκτόζη. Παρόμοια με την κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη υδρολύεται σε ξυλόζη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η καθαρή ημικυτταρίνη υδρολύεται στους $\geq 180^\circ\text{C}$ και η καθαρή κυτταρίνη υδρολύεται στους $\geq 230^\circ\text{C}$ (Reza et al., 2013).

Στη βιομάζα, η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη υδρολύονται απευθείας σε διαφορετικά oligομερή και μονομερή (κυτταροβιόζη, κυτταροεξαζόζη, κυτταροπενταόζη, κυτταροτετραόζη, κυτταροτρώζη και φρουκτόζη). Η λιγνίνη υδρολύεται μερικώς σε φαινολικά. Τα συστατικά και τα φαινολικά του oligομερούς μπορούν να εκκινήσουν τις άλλες χημικές αντιδράσεις και τα προκύπτοντα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων μπορούν επίσης να υποστούν περαιτέρω υδρόλυση (Fakkaew et al., 2015; He et al., 2016).

2.2.1.2. Αφυδάτωση και αποκαρβοξυλίωση

Η αφυδάτωση και η αποκαρβοξυλίωση είναι ταυτόχρονα βήματα. Το στάδιο αφυδάτωσης είναι σημαντικό όσον αφορά την απόδοση σε περιεχόμενο άνθρακα του προϊόντος. Κατά την αποκαρβοξυλίωση, ο άνθρακας και το οξυγόνο απελευθερώνονται ως CO_2 , ενώ στην αφυδάτωση το υδρογόνο και το οξυγόνο απελευθερώνονται ως H_2O . Τα υδρολυμένα προϊόντα μπορούν να οξειδωθούν σε οξέα (λεβουλινικό οξύ, μυρμηκικό οξύ, κ.λπ.), αλδεΐδες [υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (HMF), γλυκεραλδεΐδη, κ.λπ.] και φαινόλες. Η υδροξυμεθυλοφουρφουράλη είναι το κύριο και δραστικό ενδιάμεσο αυτής της διαδικασίας (Kumar et al., 2020). Στηριζόμενοι σε αυτό, οι Titirici et al. (2015)

πρότειναν τον μηχανισμό αντίδρασης της HTC που βασίζεται στη χημεία της HMF. Το νερό που υπάρχει στον αντιδραστήρα ανοίγει τον δακτύλιο της HMF και παράγει λεβουλινικό οξύ και μυρμηκικό οξύ. Η θερμόλυση του λεβουλινικού οξέος δημιουργεί δικετόνες. Οι αντιδράσεις προσθήκης και αλδολικής συμπύκνωσης μεταξύ των δικετονών που προέρχονται από το λεβουλινικό οξύ παίζουν ζωτικό ρόλο στο σχηματισμό του υδροεξανθρακώματος. Ωστόσο, αυτό δεν είναι το μόνο μονοπάτι συμπύκνωσης. Ο δακτύλιος της HMF μπορεί επίσης να συμμετάσχει σε αντιδράσεις Diels-Alder για τη δημιουργία πολυμερικών δομών. Τέλος, τα παραγόμενα οξέα κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας καταλύουν την απελευθέρωση ανόργανων στοιχείων από τη βιομάζα.

Οι Jain et al. (2016) και οι Stemann et al. (2013) πρότειναν διαφορετικούς μηχανισμούς που βασίζονται στην αφυδάτωση. Αναφέρουν ότι η γλυκόζη, η φρουκτόζη και άλλα προϊόντα του σταδίου υδρόλυσης που υπάρχουν στο διάλυμα υφίστανται ενδομοριακή αφυδάτωση και αλδολική συμπύκνωση. Αυτές οι αντιδράσεις οδηγούν σε πολυμερισμό. Η διαμοριακή αφυδάτωση υδροξυλομάδων και ο ταυτομερισμός κετόνης-ενόλης των πολυμερικών δομών οδηγεί στο σχηματισμό πολυμερών μεγαλύτερης αλυσίδας που περιέχουν μεγαλύτερο αριθμό διπλών δεσμών και μεγαλύτερο βαθμό αρωματικότητας (Wang et al., 2018).

2.2.1.3. Πολυμερισμός

Επειδή η ημικυτταρίνη στη βιομάζα μπορεί να υδρολυθεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία, ο πολυμερισμός συμβαίνει κυρίως στην ομογενή φάση. Η διαδικασία αυτή μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Η πρώτη προσέγγιση περιλαμβάνει το διαλυμένο μέρος της κυτταρίνης και της λιγνίνης επειδή η άμορφη κυτταρίνη αποσυντίθεται εύκολα υπό υποκρίσιμες συνθήκες. Αντίθετα, η δεύτερη προσέγγιση αφορά διεργασία που παρομοιάζει την πυρόλυση και περιλαμβάνει αντιδράσεις στην αδιάλυτη βιομάζα. Για την αποσύνθεση των κρυσταλλικών δομών της κυτταρίνης και της λιγνίνης απαιτούνται υψηλής έντασης δραστικές συνθήκες υδροθερμικής επεξεργασίας. Συνεπώς, όταν οι υδροθερμικές συνθήκες δεν παρέχουν την απαραίτητη ενέργεια ενεργοποίησης, τα επιμέρους συστατικά δεν απελευθερώνονται από την βιομάζα και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προκύπτει μια διεργασία που μοιάζει με πυρόλυση. Σε σύγκριση με την πυρόλυση, αυτή η διαδικασία εκτελείται σε διαφορετικό μέσο με υψηλότερη πίεση στην ομογενή φάση. Τα προϊόντα της διεργασίας που ομοιάζει με πυρόλυση έχουν σχετικά υψηλότερη αρωματική δομή

από τη λιγνίνη, η οποία παρουσιάζει περιορισμένη τροποποίηση. Η όλη διαδικασία μπορεί να σχηματίσει δύο τύπους άνθρακα: το εξανθράκωμα που σχηματίζεται από συμπίκνωση, συμπεριλαμβανομένου του φαινολικού εξανθρακώματος, και του πολυαρωματικού (πολυφουρανικού) εξανθρακώματος και το εξανθράκωμα που προέρχεται από την διεργασία που ομοιάζει με πυρόλυση λιγνίνης και κυτταρίνης. Στην ομογενή διεργασία, οι οργανικές ενώσεις που προκύπτουν από την αποσύνθεση της βιομάζας μπορεί να αυτοοργανωθούν μ εαντιδράσεις όπως επαναδιευθέτηση, αφυδάτωση κ.α., σχηματίζοντας τα ενοποιημένα προϊόντα της υδροθερμικής ανθρακοποίησης σε υψηλές θερμοκρασίες ή με εφαρμογή παρατεταμένων χρόνων παραμονής (Wang et al., 2018).

2.3. Ο ρόλος του κρίσιμου σημείου του νερού στην διεργασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης (HTC)

Κρίσιμο σημείο του νερού, είναι εκείνο το σημείο του διαγράμματος των φάσεων του νερού, όπου η υγρή φάση δεν ξεχωρίζει από την αέρια φάση. Το σημείο αυτό καθορίζεται από την κρίσιμη θερμοκρασία, $T_c=374\text{ }^\circ\text{C}$ και από την κρίσιμη πίεση $P_c=218\text{ atm}$. Η κρίσιμη θερμοκρασία καθορίζει την περιοχή στην οποία ο ατμός δεν μπορεί να υγροποιηθεί όσο μεγάλη κι αν είναι η πίεση και αντίστοιχα στην κρίσιμη πίεση το νερό δεν μπορεί να εξατμιστεί περαιτέρω όσο υψηλή κι αν είναι η θερμοκρασία. Επομένως, σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης κάτω του κρίσιμου σημείου του νερού βρίσκεται το υπο-κρίσιμο νερό σε μια κατάσταση όπου συνυπάρχουν η υγρή και η αέρια φάση του ενώ σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης πάνω από το κρίσιμο σημείο του νερού βρίσκεται το υπερ-κρίσιμο νερό σε μια ενιαία φάση με χαρακτηριστικά τόσο υγρού όσο και αερίου.

Ο πρωταρχικός ρόλος μια θερμοχημικής επεξεργασίας είναι η διάσπαση της άκαμπτης δομής των πολυμερών της βιομάζας σε αλυσίδες μικρού και χαμηλού μοριακού βάρους. Στην διαδικασία της HTC λόγω της παρουσίας του υπο-κρίσιμου νερού, ο μηχανισμός αντίδρασης ξεκινά με υδρόλυση (Kambo & Dutta, 2015a). Ως διαλύτης το νερό παίζει σημαντικό ρόλο ως ενεργό μέσο παραγωγής ιόντων και κατά της διάρκεια της HTC δρα ως αντιδραστήριο για την αναδιάταξη της δομής της βιομάζας. Στην υποκρίσιμη κατάσταση, οι οργανικές ενώσεις είναι εύκολα αναμίξιμες με το νερό και επομένως αυξάνεται η πιθανότητα διάσπασης τους, και η οξειδωσή τους με εισαγωγή ομάδων OH και COOH (Khan et al., 2019).

Ένα άλλο μοναδικό χαρακτηριστικό του υπο-κρίσιμου νερού είναι η σταθερά ιονισμού. Στις υπο-κρίσιμες θερμοκρασίες μειώνεται η διηλεκτρική σταθερά, αποδυναμώνονται οι δεσμοί υδρογόνου του νερού και η σταθερά ιονισμού του νερού λαμβάνει υψηλές τιμές (Galkin & Lunin, 2005) και συνεπώς σχηματίζονται υψηλότερες ποσότητες ιόντων υδρογόνου (H^+) και ανιόντων υδροξυλίου (OH^-) (Khan et al., 2019).

Από τα παραπάνω προκύπτει η σπουδαιότητα του ρόλου του υπο-κρίσιμου νερού στη διαδικασία της HTC, το οποίο λειτουργεί και ως διαλύτης για την υλοποίηση της υδρόλυσης αλλά και ως όξεο-βασικός καταλύτης για την πραγματοποίηση καταλυτικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα στην υπο-κρίσιμη περιοχή.

2.4. Λειτουργικές παράμετροι της διεργασίας υδροθερμικής ανθρακοποίησης

Οι λειτουργικές παράμετροι της υδροθερμικής ανθρακοποίησης μπορούν να δημιουργήσουν μεγάλη ποικιλομορφία στις φυσικοχημικές ιδιότητες του υδροεξανθρακώματος. Η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής, η πρώτη ύλη, η πίεση, ο καταλύτης, το pH του νερού, ο ρυθμός θέρμανσης και η συγκέντρωση του υποστρώματος (Nizamuddin et al., 2017; Wang et al., 2018) αποτελούν τις κρίσιμες παραμέτρους της διεργασίας της HTC.

2.4.1. Επίδραση της θερμοκρασίας

Στην διαδικασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης η θερμοκρασία προτείνεται ως βασικός παράγοντας, επηρεάζοντας τον ρυθμό της αντίδρασης (Funke & Ziegler, 2010). Ο καθοριστικός της ρόλος συνδέεται με τις ιδιότητες του νερού οι οποίες προκαλούν ιοντικές αντιδράσεις στην υπο-κρίσιμη περιοχή. Πάνω από το κρίσιμο σημείο του νερού, ο μηχανισμός της αντίδρασης μετατοπίζεται από τις ιοντικές αντιδράσεις σε αντιδράσεις ελεύθερων ριζών στην υπερ-κρίσιμη περιοχή (Savage, 1999). Όμως, στην υδροθερμική αντίδραση (υπο-κρίσιμη περιοχή) που κυριαρχείται από ιόντα, η αύξηση της θερμοκρασίας μεταβάλλει το ιξώδες του νερού, επιτρέποντας την ευκολότερη διείσδυση στα πορώδη μέσα και συνεπώς ευνοείται περαιτέρω η αποδόμηση της βιομάζας (Funke & Ziegler, 2010).

Ο βασικός ρόλος της θερμοκρασίας είναι να προσφέρει θερμότητα για την αποσύνθεση και τον κατακερματισμό της βιομάζας (Nizamuddin et al., 2017). Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η αποτελεσματικότητα της μετατροπής της βιομάζας, γεγονός που οφείλεται στην πρόσθετη ενέργεια που παρέχεται από τη θερμοκρασία για να σπάσει τους δεσμούς στις πολυμερικές δομές που περιλαμβάνονται σε αυτήν (Akhtar & Amin, 2012).

Οι Liu et al. (2013), έχουν αναφέρει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της HTC παρουσιάζει γραμμική συσχέτιση με την περιεκτικότητα του εξανθρακώματος σε άνθρακα αλλά με μείωση της απόδοσης μετατροπής. Καθώς τα συστατικά της βιομάζας (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη) έχουν διαφορετική θερμική σταθερότητα, η αποδόμηση της ξεκινά σε διαφορετική θερμοκρασία και χρόνο με αποτέλεσμα η απόδοση ενέργειας να διαφέρει. Η αύξηση της θερμοκρασίας συνδέεται γενικά με την αποδόμηση μεγαλύτερου ποσοστού κυτταρίνης και ημικυτταρίνης και μικρότερου ποσοστού λιγνίνης. Η λιγνίνη έχει μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα καθώς και υψηλότερη θερμογόνο αξία. Προκύπτει λοιπόν ότι τα υδροεξανθρακώματα που σχηματίζονται σε υψηλότερη θερμοκρασία έχουν και υψηλότερη θερμογόνο δύναμη δεδομένου ότι η λιγνίνη έχει υψηλότερη θερμιδική αξία σε σύγκριση με την κυτταρίνη (Sharma et al., 2020).

Γενικά, η κατανομή των σχηματιζόμενων προϊόντων επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, η απόδοση υδροεξανθρακώματος μειώνεται και αυξάνονται τα υγρά και αέρια προϊόντα (Wang et al., 2018). Οι υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να οδηγήσουν επίσης στον δευτερογενή σχηματισμό υδροεξανθρακώματος με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και επομένως ενισχυμένη θερμογόνο δύναμη (Volpe & Fiori, 2017).

Επισημαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας της υδροθερμικής διαδικασίας προκαλεί μείωση των αναλογιών H/C και O/C, γεγονός που αποδίδεται στην αφυδάτωση και στην αποκαρβοξυλίωση, υποδηλώνοντας ότι οι αυξημένες θερμοκρασίες βελτιώνουν τον βαθμό συμπύκνωσης του υδροεξανθρακώματος (Sevilla & Fuertes, 2009a). Επομένως, ενώ οι υψηλές θερμοκρασίες οδηγούν σε μείωση των στερεών προϊόντων παράλληλα αυξάνουν την ενεργειακή πυκνότητα των υδροεξανθρακώματων καθιστώντας τα καλή πηγή στερεών καυσίμων (Wang et al., 2018).

Σύμφωνα με τους Hoekman et al. (2011), με πρώτη ύλη βιομάζα που περιέχει λιγνοκυτταρίνη, η απόδοση σε υδροεξανθράκωμα μειώθηκε από 69,1% σε 50,1%

όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε από 215 °C σε 255 °C εξαιτίας της μετατροπής σε ολικό οργανικό άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC), που περιέχεται σε σάκχαρα και οργανικά οξέα των υγρών προϊόντων. Ωστόσο, οι υψηλότερες θερμοκρασίες (>295 °C) οδηγούν σε χαμηλό TOC με χαμηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα και υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικά οξέα.

Από την άλλη πλευρά, η πραγματοποίηση της υδροθερμικής ανθρακοποίησης σε χαμηλές θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης σε υδροεξανθράκωμα και την μείωση της ενεργειακής πυκνότητας (Missaoui et al., 2017; Tag et al., 2018).

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η θερμοκρασία της αντίδρασης της υδροθερμικής ανθρακοποίησης (HTC) κρίνεται ως η σημαντικότερη παράμετρος καθώς επηρεάζει τόσο την απόδοση της διεργασίας σε μάζα υδροεξανθρακώματος όσο και την αναλογία ενέργειας-πυκνότητας του υδροεξανθρακώματος που παράγεται για διαφορετικούς τύπους βιομάζας που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη (Kambo & Dutta, 2015b; Donar et al., 2016; Tag et al., 2018).

2.4.2. Επίδραση του χρόνου παραμονής

Ο χρόνος παραμονής (residence time) δηλαδή το χρονικό διάστημα κατά το οποίο η θερμοκρασία της αντίδρασης παραμένει σταθερή, είναι μια επίσης σημαντική παράμετρος της HTC. Για την HTC ο αναφερόμενος χρόνος παραμονής κυμαίνεται από αρκετά λεπτά έως μερικές ημέρες (Nizamuddin et al., 2017). Σε σύγκριση με την θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής έχει παρόμοια αλλά μικρότερη επίδραση στην ανάκτηση του στερεού προϊόντος. Η περιεκτικότητα σε στερεό προϊόν (υδροεξανθράκωμα) είναι υψηλή για μικρό χρόνο παραμονής της αντίδρασης ενώ μειώνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής (Wang et al., 2018). Ένας μεγάλος χρόνος παραμονής έχει ως αποτέλεσμα τον πολυμερισμό θραυσμάτων που είναι διαλυμένα στην υγρή φάση και οδηγεί στον σχηματισμό δευτερεύοντος υδροεξανθρακώματος με πολυαρωματική δομή (Kang et al., 2012; He et al., 2013). Για λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, ο δευτερεύον σχηματισμός υδροεξανθρακώματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον χρόνο παραμονής, επειδή τα διαλυμένα μονομερή απαιτούν εκτεταμένο χρόνο για πολυμερισμό. Με βάση αυτό, αναμένεται ότι ο έλεγχος του χρόνου παραμονής της αντίδρασης καθορίζει τον βαθμό πολυμερισμού των διαλυτών μονομερών κατά την διεργασία της HTC (Wang et al., 2018).

Ο χρόνος παραμονής ελέγχει τον βαθμό αποσύνθεσης των πρώτων υλών σε μια ορισμένη θερμοκρασία καθορίζοντας την υδρόλυση και τον πολυμερισμό των μονομερών, με αποτέλεσμα διαφορετικές υφές υδροεξανθρακώματος μετά τον σχηματισμό των μικροσωματιδίων του. Οι Gao et al. (2013), έδειξαν ότι ο μικρός χρόνος παραμονής είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ρωγμών στην επιφάνεια του υδροεξανθρακώματος χωρίς να σχηματίζονται μικροσφαιρίδια άνθρακα. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν από τους Romero-Anaya et al. (2014), οι οποίοι έδειξαν ότι οι μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής (12-48 ώρες) καθόρισαν την μορφολογία του υδροεξανθρακώματος που παράγεται.

Για να κατανοήσουμε την επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής, οι ερευνητές χρησιμοποιούν την υδροθερμική δριμύτητα (hydrothermal severity) για να αξιολογήσουν την υποβάθμιση και τη μετατροπή της βιομάζας σε υδροεξανθράκωμα. Η υδροθερμική δριμύτητα (R_0) είναι συνάρτηση της συνδυασμένης επίδρασης της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής, με βάση την εξίσωση (2.1) (Wang et al., 2018):

$$R_0 = t \times \exp [(T - 100)/14.75] \quad (2.1)$$

Όπου t : ο χρόνος σε λεπτά,

T : η θερμοκρασία σε °C

και η τιμή 100 αναφέρεται στην θερμοκρασία αναφοράς.

Μερικές μελέτες χρησιμοποιούν έναν συνδυαστικό συντελεστή δριμύτητας σύμφωνα με τον οποίο λαμβάνεται υπόψη και το pH, σύμφωνα με την σχέση (2.2) (Wang et al., 2018):

$$R = \log(R_0) - \text{pH} \quad (2.2)$$

2.4.3. Επίδραση της πρώτης ύλης

Η δομή και η σύνθεση των τύπων βιομάζας διαφέρουν μεταξύ τους λόγω της διαφοράς του περιβάλλοντος στο οποίο αναπτύχθηκε αλλά και του χρόνου ανάπτυξης. Κύρια συστατικά της βιομάζας, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, είναι η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη. Κάθε συστατικό συμπεριφέρεται διαφορετικά στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Γενικά η υψηλότερη περιεκτικότητα σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνες αυξάνει την απόδοση του βιο-ελαίου ενώ η υψηλότερη περιεκτικότητα σε λιγνίνη αυξάνει την απόδοση σε στερεό προϊόν (υδροεξανθράκωμα) (Nizamuddin et al., 2017). Αυτό συμβαίνει επειδή η λιγνίνη είναι

δύσκολο να υποβαθμιστεί εξαιτίας της πολύπλοκης διακλάδωσής της (Peterson et al., 2008). Υπό υδροθερμικές συνθήκες, η κυτταρίνη υδρολύεται σε πάνω από 200 °C, οι ημικυτταρίνες στους 180 °C περίπου και η λιγνίνη υποβαθμίζεται σε >200 °C (Peterson et al., 2008; Funke & Ziegler, 2010).

2.4.4. Επίδραση της πίεσης

Η πίεση είναι ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει την διεργασία της HTC. Η πορεία της αντίδρασης επηρεάζεται από την πίεση σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier με μετατόπιση της διεργασίας από την στερεή στην υγρή φάση και αντίστροφα με μείωση ή αύξηση της πίεσης αντίτοια. Οι υψηλές πιέσεις σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την ταχεία διάσπαση της βιομάζας και το τελικό προϊόν που λαμβάνεται έχει υψηλή απόδοση και περιεκτικότητα σε άνθρακα. Ως εκ τούτου, το αποτέλεσμα της αυξημένης πίεσης είναι η ενίσχυση του σχηματισμού του υδροεξανθρακώματος στη διαδικασία HTC (Nizamuddin et al., 2017).

2.4.5. Επίδραση καταλυτών

Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων καταλυτών στην βιομάζα μπορούν να ενισχύσουν τον ρυθμό αντίδρασης και να προσαρμόσουν την πορεία της αντίδρασης προς τα επιθυμητά προϊόντα (Zhang et al., 2019). Γενικά, οι όξινοι καταλύτες είναι οι πιο αποτελεσματικοί για την υδρόλυση, ενώ οι βασικοί καταλύτες αναστέλουν τον σχηματισμό άνθρακα και ευνοούν το σχηματισμό ελαίου (Nizamuddin et al., 2017). Η αυξημένη αποσύνθεση παρουσία καταλύτη αποδίδεται στην αυξημένη συγκέντρωση πρωτονίων ή όξινων κέντρων που οδηγεί σε όξινη κατάλυση (Funke & Ziegler, 2010; Titirici et al., 2012). Τα χαρακτηριστικά ενός καταλύτη έχουν μεγάλη σημασία για τον σχηματισμό των υδροεξανθρακωμάτων. Καταλύτες όπως το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), το υδροξείδιο του καλίου (KOH), το ανθρακικό νάτριο (Na₂CO₃), το ανθρακικό κάλιο (K₂CO₃) επιδρούν στην παραγωγή των υδροεξανθρακωμάτων και χρησιμοποιούνται για αύξηση του ρυθμού σχηματισμού των υδροεξανθρακωμάτων. Ως εκ τούτου, η διασπορά σωματιδίων καταλύτη στη βιομάζα βοηθά στη διάσπαση της λιγνίνης και της κυτταρίνης για το σχηματισμό των υδροεξανθρακωμάτων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας HTC (Nizamuddin et al., 2017).

2.4.6. Επίδραση του pH του νερού

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της υδροθερμικής ανθρακοποίησης το pH του νερού παρουσιάζει μια μείωση καθώς παράγονται οργανικά οξέα. Τα οργανικά οξέα που παράγονται κατά την διεργασία της HTC λειτουργούν ως ενδιάμεσα προϊόντα για την κατάλυση τόσο της αποσύνθεσης των βιο-μακρομορίων της βιομάζας όσο και του σχηματισμού των υδροεξανθρακωμάτων. Ως εκ τούτου, οι μεταβολές του pH κατά την διάρκεια της HTC μπορεί να έχουν σημαντική επίδραση στα χαρακτηριστικά των υδροεξανθρακωμάτων (Wang et al., 2018).

Η διαδικασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης θεωρείται αυτοκαταλυτική για τον σχηματισμό οργανικών οξέων όπως είναι το μυρμηκικό, το οξικό, το γαλακτικό και το λεβουλνικό με αποτέλεσμα την μείωση του pH (Titirici et al., 2012; Jain et al., 2016). Παρόλα αυτά, μπορούν να προστεθούν οξέα ή βάσεις κατά την διάρκεια της επεξεργασίας, τα οποία χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, οδηγώντας σε αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτονίων ή των υδροξυλίων που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ιοντικής ισχύος, την επιτάχυνση του ρυθμού της αντίδρασης ή την προσαρμογή της οδού της αντίδρασης με σκοπό την παραγωγή του επιθυμητού υδροεξανθρακώματος (Funke & Ziegler, 2010; Jain et al., 2016; Wang et al., 2018).

Σύμφωνα με τους Lu et al. (2014), η παρουσία οξέων και βάσεων στην διαδικασία της HTC επιταχύνουν την αποδόμηση της βιομάζας. Παράλληλα, τα δεδομένα έδειξαν ότι η παρουσία των οξέων ενίσχυσε την αφυδάτωση η οποία είναι ο κύριος μηχανισμός της ανθρακοποίησης με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά η περιεκτικότητα οξυγόνου στο υδροεξανθράκωμα. Επιπλέον, μέσω της προσθήκης οξέος ενισχύεται η αποκαρβοξυλίωση και επομένως και την διάσπαση των οργανικών οξέων.

Η μεταβολή του pH επηρεάζει επίσης και τα φυσικά χαρακτηριστικά του υδροεξανθρακώματος. Για παράδειγμα, το χαμηλό pH επιδρά σημαντικά στην δομή των πόρων του υδροεξανθρακώματος καθώς προκαλεί τον σχηματισμό μικροσωματιδίων κατά το αρχικό στάδιο της αντίδρασης (Liang et al., 2011) και συνεπώς παραγωγή υδροεξανθρακώματος με μεγαλύτερη επιφάνεια και όγκο πόρων και μικρότερο μέγεθος πόρων (Wang et al., 2018).

Το pH μπορεί να επηρεάζει επίσης και την προσροφητική ικανότητα του παραγόμενου υδροεξανθρακώματος. Οι Flora et al. (2013) παρατήρησαν ότι τα υδροεξανθρακώματα που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με υδροχλωρικό οξύ (HCl) έχουν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από τα υδροεξανθρακώματα που έχουν

υποστεί επεξεργασία με απιονισμένο νερό και υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) λόγω διαφορών στην ιοντική ισχύ.

2.4.7. Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης

Ο ρυθμός θέρμανσης (heating rate) δηλαδή ο ρυθμός με τον οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία ώστε να επιτευχθεί η προκαθορισμένη θερμοκρασία της αντίδρασης είναι ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει την διαδικασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης.

Γενικά, ο υψηλός ρυθμός θέρμανσης δεν ευνοεί τον σχηματισμό των υδροεξανθρακωμάτων. Όπως αναφέρουν οι Zhang et al. (2009), οι οποίοι μελέτησαν την υδροθερμική ανθρακοποίηση λειμώνιων φυτών, η απόδοση της HTC σε υδροεξανθράκωμα μειώθηκε, από το αρχικό ποσοστό 22-23% στο ποσοστό 8-9%, όταν αυξήθηκε ο ρυθμός θέρμανσης (5-140 °C / min). Τα αποτελέσματα μια άλλης μελέτης, στην οποία χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη για την διεργασία της HTC σπόροι καλαμποκιού και ρινίσματα ξύλου, έδειξαν ότι η απόδοση σε υδροεξανθράκωμα μειώθηκε από 19% έως 9% όταν ο ρυθμός θέρμανσης αυξήθηκε από 5 °C σε 140 °C / min (Zhang et al., 2008).

Μετά την αρχική αποσύνθεση της βιομάζας και τη παραγωγή των σταθεροποιημένων προϊόντων αποδόμησης ενώσεων, μπορούν να πραγματοποιηθούν δευτερεύουσες αντιδράσεις, οι οποίες σε συνδυασμό με την μείωση του ρυθμού θέρμανσης μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό μεγαλύτερης ποσότητας στερεών προϊόντων, δηλαδή υδροεξανθρακωμάτων (Akhtar & Amin, 2011). Επίσης, σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης, οι λόγοι O/C και H/C μειώθηκαν καθώς η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής αυξήθηκαν. Άρα, ένας χαμηλός ρυθμός θέρμανσης μπορεί να ενισχύσει τον βαθμό ανθρακοποίησης των υδροεξανθρακωμάτων (Wang et al., 2018).

Οι περιορισμοί μεταφοράς θερμότητας και μάζας μπορούν να μειωθούν εφαρμόζοντας έναν υψηλό ρυθμό θέρμανσης με ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση του διαθέσιμου χρόνου για τις δευτερεύουσες αντιδράσεις των ενδιάμεσων προϊόντων κατά τη διάρκεια του HTC. Επομένως, ένας υψηλός ρυθμός θέρμανσης χρησιμοποιείται γενικά για την HTC όταν έχει ως στόχο την παραγωγή υγρών ή και αέριων προϊόντων. Σύμφωνα με του Brand et al. (2014), οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση του ρυθμού θέρμανσης κατά την υδροθερμική μετατροπή πριονιδιού

πέυκου και κυτταρίνης παρατήρησαν ότι η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης από 2 °C σε 20 °C / min ήταν επωφελής για την μετατροπή της βιομάζας σε βιο-έλαιο, υποδεικνύοντας μια μειωμένη τάση για τον σχηματισμό του υδροεξανθρακώματος. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι κατά την διεργασία της HTC θα πρέπει να επιλέγεται ένας κατάλληλος ρυθμός θέρμανσης για τον έλεγχο της κατανομής των υδροεξανθρακωμάτων και των υγρών προϊόντων (Wang et al., 2018).

2.4.8. Επίδραση της συγκέντρωσης του υποστρώματος

Υψηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση της HTC είναι πιο πιθανό να επιτύχουν υψηλά επίπεδα παραγωγής εξανθρακώματος. Ωστόσο, λίγες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην επίδραση της συγκέντρωσης στη διαδικασία HTC (Wang et al., 2018). Οι Sevilla & Fuertes (2009a), ανέφεραν ότι η αυξημένη συγκέντρωση κυτταρίνης οδηγεί σε μειωμένη απόδοση σε στερεά προϊόντα (υδροεξανθρακώματα) τα οποία παρουσίασαν σχετικά υψηλή αναλογία O/C και H/C. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η διαδικασία της ατελούς υδρόλυσης οδηγεί στο σχηματισμό ορισμένων μονομερών, τα οποία παρήγαγαν πρόδρομες ενώσεις για πολυμερισμό ή συμπύκνωση. Επομένως, μπορεί να απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος παραμονής για την υδροθερμική ανθρακοποίηση της αρχικής βιομάζας (Σέρελης, 2019). Ταυτόχρονα, λόγω της ανεπαρκούς αντίδρασης πολυμερισμού των διαλυτών προϊόντων που προέρχονται από υψηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος (βιομάζας), τα υδροεξανθρακώματα μπορεί να έχουν χαμηλότερο βαθμό συσσωμάτωσης μικροσωματιδίων (Wang et al., 2018).

Από την άλλη πλευρά, άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι το μέγεθος των σωματιδίων του υδροεξανθρακώματος αυξήθηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος (Sevilla & Fuertes, 2009a; Li et al., 2011; Romero-Anaya et al., 2014). Οι υψηλές συγκεντρώσεις του υποστρώματος μπορούν άμεσα να ενισχύσουν τον γρήγορο πολυμερισμό διαλυτών ουσιών και την συσσωμάτωση μικροσωματιδίων για να σχηματίσουν μεγαλύτερα σφαιρικά σωματίδια (Wang et al., 2018).

Επομένως, οι ιδιότητες των υδροεξανθρακωμάτων που προέρχονται από ποικίλες συγκεντρώσεις υποστρωμάτων, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση των προδρόμων υποστρωμάτων (δηλαδή της αρχικής βιομάζας) και τις υδροθερμικές συνθήκες. Απαιτούνται όμως συστηματικές μελέτες για τη διερεύνηση της επίδρασης

της μεταβολής των συγκεντρώσεων της βιομάζας και των μεμονωμένων συστατικών στις ιδιότητες των υδροεξανθρακωμάτων (Wang et al., 2018).

2.5. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα της HTC

Η διεργασία της HTC πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία συγκριτικά με την αποτέφρωση και την πυρόλυση. Απαιτεί υγρή πρώτη ύλη ή συμπληρωματικό υγρό και παράγει μεγάλη ποσότητα στερεού άνθρακα με περισσότερες υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις. Τα αέρια προϊόντα, ιδίως το CO₂ που λαμβάνεται από την HTC, σχηματίζονται σε μικρότερες ποσότητες λόγω της περιορισμένης έκθεσης σε οξυγόνο στον αντιδραστήρα και της παρουσίας διαλυμένου οξυγόνου στο νερό. Μέχρι στιγμής, η συνολική ποσότητα αερίων που παράγονται στο HTC είναι μικρή σε σύγκριση με άλλες διαδικασίες μετατροπής. Το κύριο πλεονέκτημα της HTC είναι ότι δεν απαιτεί διαχωρισμό και ξήρανση καθώς είναι μια διαδικασία μετατροπής υγρού, σε αντίθεση με την αποτέφρωση και την πυρόλυση, η οποία απαιτεί προ-ξήρανση πριν από τη θερμική επεξεργασία. Επίσης, η χημική δομή του υδροεξανθρακώματος που παράγεται από την HTC έχει μεγαλύτερη ομοιότητα με τον φυσικό άνθρακα σε σύγκριση με τον άνθρακα που παράγεται υπό αντίδραση πυρόλυσης (Libra et al., 2011). Αυτή η μοναδική ιδιότητα επέτρεψε στους ερευνητές να διερευνήσουν το υδροεξανθράκωμα ως υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων σε διαφορετικές διαδικασίες (Cao et al., 2007). Επισημαίνεται ότι τα περισσότερα από τα προϊόντα που λαμβάνονται από θερμικές διεργασίες χρησιμοποιούνται για ενεργειακές εφαρμογές, ενώ τα υδροεξανθρακώματα ως προσροφητικά υλικά, εδαφοβελτιωτικά ή στερεά καύσιμα.

Τα μειονεκτήματα που σχετίζονται με την διαδικασία της HTC αφορούν την έλλειψη δεδομένων για την κινητική της αντίδρασης, συμπεριλαμβανομένης της διαδρομής της αντίδρασης και της μεταφοράς της μάζας, τα οποία αποτελούν σημαντική παράμετρο για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας και το σχεδιασμό της κινητικής αντίδρασης (Munir et al., 2018). Η χρήση ενέργειας κατά τη διαδικασία της HTC σχετίζεται πολύ με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας της διαδικασίας. Επίσης, η διαδικασία HTC απαιτεί διαχωρισμό προϊόντος μετά τη ολοκλήρωσή της. Γενικά, η διήθηση κενού χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό στερεού-υγρού αλλά προσθέτει ένα επιπλέον κόστος στη διαδικασία και μειώνει την απόδοση του προϊόντος. Η τεχνολογία μεμβρανών θα μπορούσε να είναι μια εναλλακτική λύση για

το διαχωρισμό των προϊόντων για τη μείωση του κόστους της διαδικασίας (Munir et al., 2018). Απαιτείται επομένως μια διεξοδική εντατικοποίηση και ολοκλήρωση της διαδικασίας για τη βελτίωση των οικονομικών και περιβαλλοντικών οφελών της (Saqib et al., 2019).

2.6. Ιδιότητες των υδροεξανθρακωμάτων

2.6.1. Θερμογόνος δύναμη

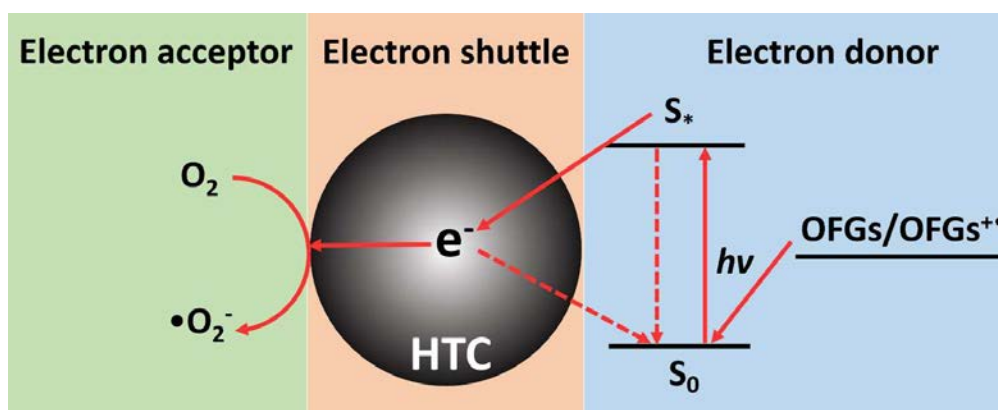
Η θερμογόνος δύναμη ή το θερμικό δυναμικό των υδροεξανθρακωμάτων αναφέρεται στην περιεκτικότητά τους σε άνθρακα. Η διαδικασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης προχωρά με αντιδράσεις όπως η αφυδάτωση, η αποκαρβοξυλίωση και η επανασυμπύκνωση και μπορεί να μετατρέψει την λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα σε στερεό καύσιμο υψηλής αξίας (Zhang et al., 2019). Οι Kang et al. (2012) ανέφεραν ότι η υψηλότερη θερμογόνος δύναμη (Higher Heating Value, HHV) των υδροεξανθρακωμάτων κυμαίνεται μεταξύ 24-30 MJ/kg στη θερμοκρασία των 225, 245 και 265 °C, με αύξηση 45% - 91% σε σύγκριση με την αντίστοιχη πρώτη ύλη (λιγνίνη, κυτταρίνη, D-ξυλόζη και βιομάζα ξύλου). Οι Guo et al. (2015) ανέφεραν ότι η θερμοκρασία είχε την κύρια επίδραση στην απόδοση, την περιεκτικότητα σε άνθρακα και την HHV του υδροεξανθρακώματος και ότι ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής ήταν ευνοϊκός για τις αντιδράσεις της αφυδάτωσης, της αποκαρβοξυλίωσης και του πολυμερισμού, με αποτέλεσμα την αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα και τη μείωση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Οι αντιδράσεις αποοξυγόνωσης και αφυδάτωσης προκαλούν στο υδροεξανθράκωμα υψηλή υδροφοβικότητα και αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα σε σύγκριση με την πρώτη ύλη. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί καθώς η μείωση του αριθμού των δεσμών χαμηλής ενέργειας H-C και O-C και η αύξηση του δεσμού υψηλής ενέργειας C-C, βελτιώνουν την ενεργειακή πυκνότητα της πρώτης ύλης βιομάζας (Zhang et al., 2019). Επομένως συμπεραίνουμε ότι η θερμογόνος δύναμη των υδροεξανθρακωμάτων, η οποία αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, επηρεάζει την περιεκτικότητά τους σε άνθρακα.

2.6.2. Χημικές ιδιότητες

Η διαλυμένη οργανική ύλη περιέχει υψηλά ποσοστά άνθρακα και οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων (Oxygen Functional Groups, OFGs). Στις οξυγονούχες

λειτουργικές ομάδες περιλαμβάνονται οι καρβοξυλικές, οι αλκοολικές, οι φαινολικές, οι ομάδες κίνησης κ.ά. Το περιεχόμενο των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες επεξεργασίας της HTC και τους τύπους των πρώτων υλών (Zhang et al., 2019). Οι Sevilla & Fuertes (2009b) απέδειξαν ότι η HTC των σακχαριτών (γλυκόζη, σακχαρόζη και άμυλο) μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό υδροεξανθρακώματος με οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες ενώ οι Zhou et al. (2017) ανέφεραν ότι υδροεξανθράκωμα με οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες παρασκευάστηκε μέσω της HTC φρέσκων και αφυδατωμένων φλοιών μπανάνας.

Οι OFGs βρίσκονται στην επιφάνεια των υδροεξανθρακωμάτων και λειτουργούν όπως τα χουμικά οξέα. Αυτό σημαίνει ότι όταν οι OFGs βρεθούν σε διεγερμένη κατάσταση, λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας που δέχονται, εγχύουν ηλεκτρόνια στο υδροεξανθράκωμα το οποίο με τη σειρά του μπορεί να μεταφέρει τα ηλεκτόνια στο μοριακό οξυγόνο που είναι προσροφημένο στην εποφάνειά του (Chen et al., 2017). Με τον τρόπο αυτό παράγονται δραστικές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) (Σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1: Πιθανή παραγωγή ROS υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας (Chen et al., 2017).

Τα υδροεξανθρακώματα είναι υλικά που περιέχουν υψηλά ποσοστά άνθρακα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρουσιάζουν εξαιρετική καταλυτική ικανότητα, η οποία πραγματοποιείται με απευθείας μεταφορά ηλεκτρονίων για την παραγωγή ROS που τελικά οδηγεί στην αποδόμηση των ρύπων (Qin et al., 2018).

2.6.3. Μικροκρυσταλλική δομή και επιφανειακή μορφολογία

Οι τύποι των πρώτων υλών και η συνθήκες επεξεργασίας διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό της μικροκρυσταλλικής δομής του

υδροεξανθρακώματος. Όταν οι συνθήκες παρασκευής είναι ήπιες, το υδροεξανθράκωμα έχει δομή παρόμοια με αυτήν της πρώτης ύλης. Όταν οι συνθήκες παρασκευής είναι δριμύτερες, η δομή του υδροεξανθρακώματος μεταβάλλεται σημαντικά. Οι Sevilla και Fuertes (2009a) ανέφεραν ότι τα υδροεξανθρακώματα από υδροθερμική επεξεργασία στους 210 °C παρουσιάζουν ακανόνιστη μορφολογία παρόμοια με αυτή της κυτταρίνης ενώ τα δείγματα που λαμβάνονται σε θερμοκρασίες ≥ 220 °C αποτελούνται κυρίως από συσσωματώματα μικροσφαιρών με διάμετρο στην περιοχή των 2-10 μm . Οι Guo et al. (2015) ανέφεραν ότι ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής προώθησε τα κρυσταλλικά συστατικά της κυτταρίνης, σε βιομάζα που προέρχεται από γρασίδι, ώστε να σχηματίσουν υδροεξανθράκωμα στη θερμοκρασία των 240 °C. Η επιφανειακή μορφολογία των ανθρακούχων μικροσφαιρών, δηλαδή των υδροεξανθρακωμάτων, που λαμβάνονται από την HTC επηρεάζεται επίσης από τις συνθήκες επεξεργασίας και τους τύπους των πρώτων υλών. Οι Demir-Cakan et al. (2009) έδειξαν ότι η HTC μπορεί να μετατρέψει τη γλυκόζη σε άμορφα, μικροπορώδη σφαιρίδια άνθρακα.

2.7. Περιβαλλοντικό αντίκτυπο των υδροεξανθρακωμάτων

Λόγω της αλλαγής του φυσικού περιβάλλοντος και των υπερεντατικών ανθρώπινων δραστηριοτήτων, το πρόβλημα της υποβάθμισης της ποιότητας του εδάφους και της περιβαλλοντικής ρύπανσής του γίνεται όλο και πιο σοβαρό και απειλεί σοβαρά τη βιώσιμη ανάπτυξη της γεωργίας. Το υδροεξανθράκωμα χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο για την τροποποίηση των υποβαθμισμένων και ρυπασμένων εδαφών (Zhang et al., 2019).

2.7.1. Επίδραση του υδροεξανθρακώματος στα φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους

Το πορώδες του εδάφους είναι το κενό μεταξύ των στερεών σωματιδίων, το οποίο περιέχει νερό και αέρα. Το υδροεξανθράκωμα έχει σημαντική επίδραση στο πορώδες του εδάφους. Για παράδειγμα, η προσθήκη 2% (w/w) υδροεξανθρακωμάτων στο έδαφος μείωσε την πυκνότητα του εδάφους κατά $0,1 \pm 0,0 \text{ g/cm}^3$ κατά μέσο όρο και αύξησε το πορώδες κατά $3,4 \pm 1,0\%$. Ο βαθμός αύξησης του πορώδους εξαρτάται σημαντικά από τη διαδικασία παραγωγής και το μέγεθος των σωματιδίων. Η αύξηση του πορώδους ήταν χαμηλότερη για το υδροεξανθράκωμα που παράγεται στους 200

°C από ότι αυτό που παράχθηκε στους 250 °C και σημαντικά υψηλότερο για τα μεγαλύτερα σωματίδια από ότι για τα μικρότερου μεγέθους (Eibisch et al., 2015).

Η υγρασία του εδάφους είναι ζωτικής σημασίας για τα φυτά και τα ζώα. Η υγρασία του εδάφους εκφράζεται συνήθως από τη διαθέσιμη χωρητικότητα νερού (Available Water Capacity, AWC). Οι Abel et al. (2013) διαπίστωσαν ότι τα υδροεξανθρακώματα έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως φυσικά εδαφοβελτιωτικά, αυξάνοντας την διαθέσιμη δεξαμενή εδαφικού νερού σε περιοχές με χονδρόκοκκα και αμμώδη εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανικές ύλες. Η πλειονότητα των δειγμάτων εδάφους δείχνει την υψηλότερη αύξηση του AWC με 2,5wt% με την προσθήκη υδροεξανθρακωμάτων. Ωστόσο, για το έδαφος με υψηλή περιεκτικότητα οργανικής ύλης, το οποίο αρχικά διαθέτει υψηλό AWC, δεν ανιχνεύθηκε σημαντική αύξηση του AWC.

2.7.2. Επίδραση του υδροεξανθρακώματος στα χημικά χαρακτηριστικά του εδάφους

Το pH του εδάφους είναι ένας σημαντικός δείκτης της ποιότητάς του και το κατάλληλο pH του εδάφους είναι πρωταρχικής σημασίας για καλλιέργειες με υψηλές αποδόσεις. Η οξίνιση του εδάφους αναστέλλει την αναπνοή και την ανάπτυξη της ρίζας του φυτού, επηρεάζοντας τη λειτουργία απορρόφησης της ρίζας. Το χαμηλό pH επηρεάζει επίσης τη μετατροπή, την απελευθέρωση και την αποτελεσματικότητα θρεπτικών συστατικών του εδάφους αλλά και βαρέων μετάλλων αυξάνοντας την τοξικότητα και την βιοσυσώρευση τους (Zhang et al., 2019).

Το αντίκτυπο του υδροεξανθρακώματος στο pH του εδάφους εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους. Σύμφωνα με τους Malghani et al. (2015), σε όξινο χονδρόκοκκο έδαφος που εφαρμόστηκε υδροεξανθράκωμα αυξήθηκε σημαντικά το pH του σε σχέση με τον μάρτυρα, ενώ σε λεπτόκοκκο έδαφος που περιέχει ανθρακικά και εφαρμόστηκε υδροεξανθράκωμα παρατηρήθηκε χαμηλότερο pH σε σχέση με τον μάρτυρα με την διαφορά αυτή να μην είναι και ιδιαίτερα σημαντική. Οι Busch et al. (2013) βρήκαν ότι η τιμή pH έδειξε μια μικρή αύξηση από 6,29 στο καθαρό έδαφος σε περίπου 6,5 σε μείγμα εδάφους με υδροεξανθράκωμα. Αυτό πιθανότατα οφείλονται στο ότι στοιχεία του υδροεξανθρακώματος όπως K, Ca και Mg είναι διαλυτά, και μπορούν να βελτιώσουν τον κορεσμό εδάφους με αποτέλεσμα να βελτιώνεται το pH (Warnock et al., 2007; Gaskin et al., 2010). Μια άλλη πιθανή εξήγηση για την αύξηση του pH είναι ότι η προσθήκη υδροεξανθρακώματος στο

έδαφος προάγει τις αντιδράσεις της μικροβιακής αναγωγής οι οποίες οδηγούν σε αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα και επομένως σε αύξηση του pH (Rillig et al., 2010; Libra et al., 2011).

Η κατιοανταλλακτική ικανότητα (cation-exchange capacity, CEC), ως σημαντικός δείκτης γονιμότητας του εδάφους και ρυθμιστικής ικανότητας, αντικατοπτρίζει την ικανότητα του εδάφους να απορροφά και να παρέχει θρεπτικά συστατικά. Τα υδροεξανθρακώματα περιέχουν πλούσιες σε οξυγόνο λειτουργικές ομάδες, όπως είναι οι αλκκόλες, οι εστέρες, οι αλδεΐδες, οι κετόνες, τα βενζοϊκά οξέα (Zhang et al., 2019). Η παρουσία αυτών των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του υδροεξανθρακώματος μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την CEC (Libra et al., 2011; Vaccari et al., 2011). Οι Glaser et al. (2002) διαπίστωσαν ότι η προσθήκη μιας μικρής ποσότητας υδροεξανθρακώματος μπορεί να αυξήσει τη CEC του εδάφους. Ωστόσο, πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω η επίδραση του υδροεξανθρακώματος στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους καθώς δεν υπάρχουν μακροπρόθεσμες έρευνες που να σχετίζονται με αυτό.

Η οργανική ύλη του εδάφους (soil organic matter, SOM) είναι το συστατικό οργανικής ύλης του εδάφους, προερχόμενο από ένα ευρύ φάσμα πηγών, συμπεριλαμβανομένων των φυτικών, ζωικών και μικροβιακών υπολειμμάτων καθώς και των υπολειμμάτων εφαρμοζόμενου οργανικού λιπάσματος (Zhang et al., 2019). Στην βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές αναφορές σχετικά με την επίδραση του υδροεξανθρακώματος στην σύνθεση και την μετατροπή της οργανικής ύλης του εδάφους. Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και το μεθάνιο (CH_4) είναι τα κύρια προϊόντα από τη σύνθεση και τη μετατροπή της οργανικής ύλης. Οι Kammann et al. (2012) διαπίστωσαν ότι οι εκπομπές CO_2 από τα μείγματα του εδάφους με υδροεξανθράκωμα ήταν 20 φορές μεγαλύτερες από αυτές του μάρτυρα. Επίσης, έχουν παρατηρηθεί μεγαλύτερες εκπομπές CH_4 στα εδάφη που έχει εφαρμοστεί υδροεξανθράκωμα από ότι στους μάρτυρες (Khalil & Baggs, 2005; Mørkved et al., 2006). Οι Andert & Mumme (2015) ανέφεραν ότι οι εκπομπές CO_2 και CH_4 σε μείγμα εδάφους και υδροεξανθρακώματος, χωρίς λιπάσματα, ήταν σημαντικά αυξημένες σε σύγκριση με τους μάρτυρες, παρουσιάζοντας έως και 8 και 2,5 φορές υψηλότερες εκπομπές αερίων, αντίστοιχα.

Τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους μπορούν να απορροφηθούν άμεσα και έμμεσα και να χρησιμοποιηθούν από τα φυτά. Η προσθήκη υδροεξανθρακωμάτων έχει σημαντική επίδραση στα θρεπτικά συστατικά του εδάφους. Το

υδροεξανθράκωμα μπορεί να επηρεάσει άμεσα την περιεκτικότητα σε άζωτο του εδάφους (Zhang et al., 2019). Οι Bargmann et al. (2014b) διαπίστωσαν ότι η εφαρμογή υδροεξανθρακώματος σε διάλυμα εδάφους μείωσε σημαντικά τις συγκεντρώσεις των αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) και των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) σε σύγκριση με τον μάρτυρα, κυρίως λόγω της δέσμευσης του αζώτου. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του υδροεξανθρακώματος, δεν παρατηρήθηκαν αλλαγές στη συγκέντρωση NH_4^+ ενώ γενικά υπήρξε σημαντική επίδραση στην συγκέντρωση NO_3^- . Περαιτέρω, διερευνήθηκαν οι επιδράσεις του υδροεξανθρακώματος στις συγκεντρώσεις αζώτου (NO_3^- , NH_4^+) σε εδάφη με διαφορετικές δεξαμενές N (εδαφικό άζωτο, λίπασμα αζώτου) (Bargmann et al., 2014a). Στο έδαφος που δεν εφαρμόστηκε λίπανση με N, η εφαρμογή υδροεξανθρακώματος είχε ως αποτέλεσμα σχεδόν την εξαφάνιση των NO_3^- μέσα στην πρώτη εβδομάδα. Επιπλέον, στο έδαφος που εφαρμόστηκε λίπανση N, η εφαρμογή υδροεξανθρακώματος μείωσε σημαντικά τη συγκέντρωση NO_3^- κατά 32% την πρώτη εβδομάδα, σε σύγκριση με τον μάρτυρα.

Από την άλλη πλευρά, το υδροεξανθράκωμα επηρεάζει το άζωτο του εδάφους μεταβάλλοντας τα ποσοστά των εκπεμπόμενων αερίων που περιέχουν άζωτο (αμμωνία, NH_3 και υποξείδιο του αζώτου, N_2O). Σύμφωνα με τη μελέτη των Kammann et al. (2012), η εφαρμογή υδροεξανθρακώματος στο έδαφος μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερες εκπομπές N_2O σε σύγκριση με εδάφη που δεν εφαρμόζεται. Οι Malghani et al. (2013) παρουσίασαν αντίθετα αποτελέσματα μετά την εφαρμογή υδροεξανθρακώματος στο έδαφος. Παρατήρησαν μικρότερες εκπομπές N_2O από αρόσιμα και δασικά εδάφη που είχε εφαρμοστεί υδροεξανθράκωμα, όμως ένα άλλο δασικό έδαφος έδειξε αυξημένες εκπομπές N_2O . Κατά συνέπεια, οι ιδιότητες του εδάφους είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την επίδραση του υδροεξανθρακώματος στο άζωτο του εδάφους.

2.7.3. Επίδραση του υδροεξανθρακώματος στα βιολογικά χαρακτηριστικά του εδάφους

Οι μικροοργανισμοί είναι σημαντικοί για την υγεία και γονιμότητα του εδάφους και διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στη δυναμική των θρεπτικών συστατικών του εδάφους (Tinker, 1984). Στο έδαφος μπορούν να εποικούν διάφοροι μικροοργανισμοί όπως πρωτόζωα, αρθρόποδα, μύκητες, βακτήρια και άλλα ασπόνδυλα. Οι κυριότεροι ρόλοι που διαδραματίζουν οι μικροοργανισμοί στο έδαφος είναι η σταθεροποίηση

του ατμοσφαιρικού αζώτου, η ανακύκλωση του άνθρακα, η σύνθεση ενζύμων και θρεπτικών ουσιών και η καταστολή των παθογόνων που μεταδίδονται στο έδαφος (Altieri, 1999). Το υδροεξανθράκωμα έχει δυνητικό θετικό ρόλο στη βελτίωση του εδάφους, δεδομένου ότι παρέχει βασικά θρεπτικά συστατικά και ολικό οργανικό άνθρακα στο έδαφος (Busch & Glaser, 2015).

Η πιθανή επίδραση του υδροεξανθρακώματος στη μικροβιακή κοινότητα του εδάφους αναφέρεται σπάνια στη βιβλιογραφία. Ωστόσο, λίγες αναλύσεις τεκμηρίωσαν τις θετικές επιδράσεις του στην ανάπτυξη και την αφθονία διαφορετικών μικροβίων του εδάφους (Rillig et al., 2010; Álvarez et al., 2017; Ren et al., 2017). Αντιστρόφως, οι Andert & Mumme (2015) ανέφεραν ότι η εφαρμογή υδροεξανθρακώματος μείωσε το είδος *Acidobacteria* 5 έως 6 φορές περισσότερο σε σχέση με το δείγμα ελέγχου, ενώ η αφθονία των *Firmicutes* ήταν μικρότερη από το ένα τρίτο σε σύγκριση με το δείγμα ελέγχου. Ωστόσο, η αφθονία των Βακτηριοειδών και των Πρωτεοβακτηρίων αυξήθηκε 2,4 και 1,6-1,7 φορές, αντίστοιχα, περισσότερο από το δείγμα ελέγχου. Η παραπάνω μεταβολή της μικροβιακής κοινότητας αποδίδεται λόγω του εύκολα αποδομήσιμου άνθρακα και του χαμηλού pH του υδροεξανθρακώματος.

Για τους μύκητες, οι Busch et al. (2013) αναφέρουν ότι οι τροποποιήσεις εδαφών με υδροεξανθράκωμα είχαν ως αποτέλεσμα την ισχυρή αποφυγή του γαισκοκώλκα και προώθησαν την τεράστια ανάπτυξη σαπροφυτικών μυκήτων. Οι Rillig et al. (2010) έδειξαν ότι το υδροεξανθράκωμα είχε θετική επίδραση στον αποικισμό των μυκόρριζων σε υψηλά ποσοστά εφαρμογής του (20%), πιθανώς λόγω αλλαγών στη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών όπως P, K κ.λπ. και αλλαγές στο pH του εδάφους (Warnock et al., 2007; Gaskin et al., 2010). Ωστόσο, οι George et al. (2012) βρήκαν μειωμένο αποικισμό μυκόρριζων σε ακόμη χαμηλότερα ποσοστά εφαρμογής (5%, 10%). Αυτά τα αντιφατικά ευρήματα μπορεί να οφείλονται σε διαφορετικές συνθήκες της HTC και στην πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του υδροεξανθρακώματος. Οι Steinbeiss et al. (2009) αναφέρουν ότι οι τύποι των πρώτων υλών είχαν σημαντικές επιπτώσεις στις μικροβιακές κοινότητες του εδάφους. Η προσθήκη υδροεξανθρακωμάτων που προέρχονται από γλυκόζη οδήγησε σε συνολική μείωση της μικροβιακής βιομάζας, ενώ τα υδροεξανθρακώματα που προέρχονται από ζυμομύκητες δεν είχαν σημαντική επίδραση.

2.7.4. Επίδραση του υδροεξανθρακώματος στην ανάπτυξη των φυτών

Η ανεπάρκεια θρεπτικών συστατικών και οργανικής ύλης του εδάφους σε παγκόσμια κλίμακα γίνεται όλο και πιο σημαντικό πρόβλημα και η συμπληρωματική λίπανση έχει ενταθεί σε πολλές γεωργικές δραστηριότητες (Islam et al., 2021). Πράγματι, η εφαρμογή λιπασμάτων, κομπόστ, κοπριάς, τεμαχισμένης βιομάζας και παρόμοιων οργανικών τροποποιήσεων του εδάφους ενισχύει τη γονιμότητά του. Ανάλογα με τις κλιματολογικές συνθήκες και τη χρήση γης, η οργανική ύλη από αυτά τα υλικά μπορεί να ανοργανοποιηθεί γρήγορα και μόνο ένα μικρό μέρος των εφαρμοζόμενων οργανικών ενώσεων θα σταθεροποιηθεί μακροπρόθεσμα στο έδαφος (Agegnehu et al., 2017).

Το υδροεξανθράκωμα, ως υλικό που περιέχει πιο σταθερές ενώσεις άνθρακα, τροποποιεί το χημικό περιβάλλον του εδάφους και προωθεί την συγκράτηση θρεπτικών ουσιών και τη μικροβιακή δραστηριότητα (Busch & Glaser 2015; Fang et al. 2018). Γενικά, το υδροεξανθράκωμα είναι όξινο, και επομένως, οι εφαρμογές του σε εδάφη μειώνουν την αλκαλικότητα τους (Ren et al., 2017). Σε άλλη μελέτη, υδροεξανθράκωμα, που είχε παραχθεί από δασικά απόβλητα, αποδείχθηκε ελαφρώς αλκαλικό, πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά (N, Ca, S και Fe σε μεγαλύτερες αναλογίες σε σχέση με το βιοεξανθράκωμα) και είχε υψηλή ικανότητα μικροβιακής αναπνοής (Fornes et al., 2015). Το υδροεξανθράκωμα δεν ακινητοποιεί το N αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση του εδάφους όταν απαιτείται αργή απελευθέρωση λιπάσματος N (Busch & Glaser, 2015; Fornes et al., 2015). Το λεπτόκοκκο υδροεξανθράκωμα είναι μια βραχυπρόθεσμη πηγή φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}), καλίου (K^+) και αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) στο έδαφος ανεξάρτητα από τους τύπους εδάφους (Islam et al., 2021). Τα μείγματα υδροεξανθρακώματος με φρέσκα οργανικά υλικά όπως η κοπριά ζώων ή τα υπολείμματα καλλιεργειών μπορεί να αυξήσουν τη διαθεσιμότητα θρεπτικών ουσιών στο φυτό (Bargmann et al., 2014a). Ωστόσο, φαίνεται ότι η εφαρμογή του υδροεξανθρακώματος ως άμεσου λιπάσματος δεν επηρεάζει τη γονιμότητα του εδάφους. Παρόλο που δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα από μόνα τους, εξαιτίας της χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε θρεπτικά στοιχεία, μπορούν να προστεθούν στο έδαφος για να ενισχύσουν τα λιπάσματα μειώνοντας την ποσότητα τους που χάνεται μέσω της επιφανειακής απορροής. Τα θρεπτικά συστατικά των λιπασμάτων απορροφώνται στους πόρους της επιφάνειας των υδροεξανθρακωμάτων, τα οποία με την πάροδο του χρόνου τα απελευθερώνουν αργά στο έδαφος για την πρόσληψη από τα φυτά (Fang et al., 2018).

Η ανάμιξη βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος θα μπορούσε να βελτιώσει τη γονιμότητα του εδάφους και ιδιαίτερα τα περιεχόμενα P και K (Novak et al., 2014). Επισημαίνεται ότι η απελευθέρωση των θρεπτικών ουσιών από το υδροεξανθράκωμα εξαρτάται από τους τύπους εδάφους (Melo et al., 2019) και τις αναλογίες του υδροεξανθρακώματος (Bento et al., 2019). Γενικά, η θερμοκρασία της διαδικασίας της HTC καθορίζει την διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών στο τελικό προϊόν. Το υψηλότερο εύρος θερμοκρασιών κατά την HTC μειώνει την απελευθέρωση μακροθρεπτικών συστατικών (N, P, K) και οργανικής ύλης, αλλά αυξάνει την απελευθέρωση μικροθρεπτικών συστατικών, δηλαδή, Cu και Zn (Løes et al., 2017; Song et al., 2017; Ro et al., 2016).

Οι Busch et al. (2012) αναφέρουν ότι το υδροεξανθράκωμα από τσιπ τεύτλων έδειξε αρνητικά αποτελέσματα στη δοκιμή βλάστησης και ανάπτυξης κριθαριού. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην δέσμευση του αζώτου με αποτέλεσμα τον περιορισμό N των φυτών (Bargmann et al., 2014a, Nelson et al., 2011). Η αζωτοδέσμευση μπορεί να αποδοθεί σε μεγάλες αναλογίες C/N στο υδροεξανθράκωμα ή στη μικροβιακή ακινητοποίηση του. Οι Gajic & Koch (2012) διαπίστωσαν ότι τα υδροεξανθράκωμα θα μπορούσαν να μειώσουν τις αρνητικές επιπτώσεις στην απόδοση των καλλιεργειών σακχαρότευτλων με επαρκή ποσότητα λιπάσματος N. Ωστόσο, οι περιπτώσεις αρνητικών επιπτώσεων της προσθήκης του υδροεξανθρακώματος στην ανάπτυξη των φυτών δεν είναι ακόμη κατανοητές. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι απαιτείται περισσότερη έρευνα για τον εντοπισμό των ανασταλτικών μηχανισμών και των πιθανών κινδύνων που συνδέονται με την εφαρμογή υδροεξανθράκωματος.

2.8. Άλλες εφαρμογές υδροεξανθρακωμάτων

2.8.1. Εφαρμογή του υδροεξανθρακώματος για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής

Η διαρκώς αυξανόμενη συγκέντρωση αερίων του θερμοκηπίου (Greenhouse Gases, GHG) στην ατμόσφαιρα, ειδικά του CO₂, είναι σημαντικά υπεύθυνη για τη σοβαρά επιβλαβή υπερθέρμανση του πλανήτη και τις συνακόλουθες κλιματικές αλλαγές καθώς και για άλλα περιβαλλοντικά προβλήματα (Anderegg et al., 2010). Προκειμένου να μετριαστεί η επίδραση των GHG στο περιβάλλον, η χρήση πορωδών στερεών ως προσροφητικά για τη δέσμευση CO₂ είναι μια πολλά υποσχόμενη

τεχνολογία για την επίλυση αυτού του προβλήματος (Ma et al., 2014). Η HTC μπορεί να μειώσει τις εκπομπές αερίων υγειονομικής ταφής, χρησιμοποιώντας βιομάζα αποβλήτων και προσφέρει μια αποτελεσματική προσέγγιση για τη δέσμευση άνθρακα σε μεγάλη κλίμακα (Sevilla et al., 2011; Baronti et al., 2017). Για παράδειγμα, οι Sevilla & Fuertes (2011a) ανέφεραν ότι τα πορώδη εξανθρακώματα, τα οποία παρασκευάστηκαν από υδροθερμικά επεξεργασμένους πολυσακχαρίτες (άμυλο και κυτταρίνη) ή βιομάζα (πριονίδι) με χημική ενεργοποίηση χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του καλίου (KOH), παρουσίασαν υψηλή προσρόφηση CO₂. Οι Parshetti et al. (2015) διαπίστωσαν επίσης ότι το ανθρακούχο υλικό που παρασκευάστηκε από ένα λιγνοκυτταρινικό υλικό μέσω της υδροθερμικής επεξεργασίας σε συνδυασμό με τη χημική ενεργοποίηση παρουσίασε υψηλή απόδοση για τη δέσμευση CO₂.

Ωστόσο, ορισμένες μελέτες έδειξαν ότι το υδροεξανθράκωμα δεν ήταν κατάλληλο για τη δέσμευση άνθρακα λόγω της μικρότερης σταθερότητάς του στο έδαφος (Eibisch et al., 2013; Naisse et al., 2015). Μερικοί ερευνητές παρατήρησαν ότι το υδροεξανθράκωμα αποσυντίθεται γρήγορα και ενισχύει τις εκπομπές CH₄ και CO₂ στην ατμόσφαιρα κατά την εφαρμογή του στο πεδίο (Schimmelpfennig et al., 2014; Malghani et al., 2015). Οι Malghani et al. (2013) αναφέρουν ότι η προσθήκη υδροεξανθρακώματος (1% w/w) αυξάνει σημαντικά τις εκπομπές CO₂ τριών εδαφών, με το μεγαλύτερο μέρος του επιπλέον άνθρακα να προέρχεται από την αποσύνθεση του υδροεξανθρακώματος. Οι υψηλότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου με την εφαρμογή υδροεξανθρακώματος στο έδαφος είναι πιθανότατα το αποτέλεσμα της αυξημένης μικροβιακής δραστηριότητας λόγω της εύκολης αποδόμησης του άνθρακα στο υδροεξανθράκωμα (Kambo & Dutta, 2015a). Ως εκ τούτου, για την εκτίμηση του δυναμικού δέσμευσης άνθρακα από διαφορετικούς τύπους υδροεξανθρακωμάτων, θα πρέπει να διεξαχθούν περαιτέρω εις βάθος έρευνες που να αφορούν τη βελτιστοποίηση της εφαρμογής τους στο έδαφος με υψηλή σταθερότητα, τις χαμηλές εκπομπές GHG καθώς και τις θετικές επιπτώσεις τους στη γεωργική παραγωγικότητα (Kammann et al., 2012; Parshetti & Balasubramanian, 2014).

2.8.2. Εφαρμογή του υδροεξανθρακώματος για τον έλεγχο της ρύπανσης και την αποκατάσταση αυτής

Τα βαρέα μέταλλα, ειδικά το χρώμιο (Cr), το αρσενικό (As) και ο μόλυβδος (Pb), δημιουργούν πολλά προβλήματα λόγω της υψηλής τοξικότητας, της μη

βιοαποδόμησης και της συσσώρευσης μέσω της τροφικής αλυσίδας (Burakov et al., 2018). Εκτός αυτού, η περιβαλλοντική ρύπανση από οργανικούς ρύπους (Organic Pollutants, OPs) όπως π.χ. τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων, τα αντιβιοτικά, τα φαρμακευτικά προϊόντα, οι χρωστικές κ.λπ., λαμβάνει ευρεία προσοχή λόγω των πιθανών αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον (Sun et al., 2011). Σε αυτήν την περίπτωση, έχουν εφαρμοστεί διάφορες μέθοδοι για την αποτελεσματική απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και OPs από το έδαφος και τα νερά και η προσρόφηση αναγνωρίζεται ως μία από τις πιο διαθέσιμες επιλογές λόγω του χαμηλού κόστους και της υψηλής απόδοσης (Kambo & Dutta, 2015; Paz-Ferreiro et al., 2014; Kumar et al., 2011; Qi et al., 2013).

Μεταξύ διαφόρων ανθρακούχων υλικών, η εφαρμογή υδροεξανθρακώματος μπορεί να είναι μια καλή μέθοδος-τεχνική για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων και OPs (Zhang et al., 2019). Οι ιδιότητες των υδροεξανθρακωμάτων [όπως η ειδική επιφάνεια (m^2/g), το μέγεθος πόρων, κ.α.] μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά με τροποποίηση. Επιπλέον, το τροποποιημένο υδροεξανθράκωμα μπορεί να προσφέρει πολλές θέσεις ρόφησης που αποδίδεται στην υψηλή συγκέντρωση λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και στους χαμηλούς βαθμούς αρωματικότητας (Sevilla et al., 2011b; Tang et al., 2016).

Όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα, οι Tang et al. (2016) αναφέρουν ότι το 99,5% του μολύβδου, Pb^{2+} , απομακρύνθηκε με υδροεξανθράκωμα που είχε τροποποιηθεί με Ni / Fe και παρασκευαστεί από υπολείμματα παραγωγής βιοαερίου, σε 1,5 ώρα ανεξάρτητα από το αρχικό pH του διαλύματος. Οι Elaiwu et al. (2014) επισημαίνουν ότι το υδροεξανθράκωμα που έχει παρασκευαστεί από το κέλυφος ενός είδους ανθοφόρου φυτού, το *Prosopis africana*, αντίστοιχα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό για την απομάκρυνση των ιόντων μολύβδου, Pb^{2+} , και καδμίου, Cd^{2+} , από το υδατικό διάλυμα. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης για το υδροεξανθράκωμα ήταν $45,3 \text{ mg g}^{-1}$ για το Pb^{2+} και $38,3 \text{ mg g}^{-1}$ για το Cd^{2+} υποδεικνύοντας ότι το υδροεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αποτελεσματικός ροφητής για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από τα λύματα (Elaiwu et al., 2014). Άλλη μελέτη απέδειξε ότι το τροποποιημένο υδροεξανθράκωμα με υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 αύξησε την ικανότητα προσρόφησης Pb^{2+} στο $22,82 \text{ mg g}^{-1}$, η οποία ήταν 20 φορές μεγαλύτερη από το μη κατεργασμένο υδροεξανθράκωμα ($0,88 \text{ mg g}^{-1}$) και είναι συγκρίσιμο με τον εμπορικά ενεργό άνθρακα (Xue et al., 2012). Η ικανότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων

του τροποποιημένου υδροεξανθρακώματος ακολούθησε τη σειρά $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$. Συνεπώς, το υδροεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση της ρύπανσης των εδαφών.

Για τα OPs, οι Qi et al. (2013) αναφέρουν ότι υδροεξανθράκωμα που παρασκευάστηκε από την υδροθερμική ανθρακοποίηση κυτταρίνης και είναι πλούσιο σε καρβοξυλικές ομάδες με χαμηλή επιφάνεια ($20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), παρουσίασε εξαιρετική ικανότητα προσρόφησης ενός ιοντικού υγρού (1-butyl-3-methylimidazolium chloride). Οι Zhang et al. (2016) διερεύνησαν τις ικανότητες προσρόφησης υδροεξανθρακωμάτων που προέρχονται από απόβλητα ζωικού κεφαλαίου και διαπιστώθηκαν ότι είναι αποτελεσματικά τόσο για τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, πολικών φαρμακευτικών προϊόντων όσο και για το μη πολικό πολυαρωματικό υδρογονάνθρακα του πυρενίου. Επιπλέον, οι Zhu et al. (2014) μελέτησαν την τροποποίηση/ενεργοποίηση των υδροεξανθρακωμάτων με την προσθήκη ανθρακικού καλίου (K_2CO_3) και εν συνεχεία την προσθήκη διαλυμάτων σιδήρου για την τελική δημιουργία ενός μαγνητικού προσροφητικού υλικού. Το σύνθετο υλικό παρουσίασε ανώτερη ικανότητα προσρόφησης της χρωστικής πράσινου του μαλαχίτη (476 mg g^{-1}).

2.8.3. Εφαρμογή του υδροεξανθρακώματος για την αποθήκευση ενέργειας

Η ολοένα αυξανόμενη ζήτηση για αειφορία στην ενέργεια έχει ωθήσει την παγκόσμια κοινότητα να επενδύσει τεράστιους πόρους. Οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές, μια συσκευή αποθήκευσης ενέργειας, έχουν λάβει μεγάλη προσοχή λόγω της υψηλής ισχύος, της μεγάλης διάρκειας ζωής, της δυνατότητας γρήγορης φόρτισης/εκφόρτισης και των αξιόπιστων χαρακτηριστικών ασφαλείας (Sevilla & Fuertes, 2009b; Simon & Gogotsi, 2008; Fan et al., 2015). Υλικά με βάση τον άνθρακα, όπως το υδροεξανθράκωμα, το οποίο είναι χαμηλού κόστους, εύκολα διαθέσιμο και φιλικό προς το περιβάλλον έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον για πολλές εφαρμογές που σχετίζονται με την ενέργεια (Jain et al., 2016; Reza et al., 2016). Για να επιτευχθεί υψηλή χωρητικότητα, το υδροεξανθράκωμα απαιτεί σωστή ενεργοποίηση η οποία γίνεται χημικά με KOH. Ωστόσο, το υδροεξανθράκωμα ως υλικό του υπερπυκνωτή, παραμένει μια τεράστια πρόκληση για τη βελτίωση της ενεργειακής πυκνότητας.

Το υδροεξανθράκωμα μπορεί επίσης να τροποποιηθεί για αποθήκευση φυσικού αερίου και είναι ένα εξαιρετικό πρόδρομο υλικό για την παρασκευή ενεργών ανθράκων. Τα υλικά ενεργού άνθρακα παρασκευάστηκαν από την HTC διαφόρων οργανικών πρώτων υλών, παρουσιάζοντας υψηλή δέσμευση υδρογόνου (Sevilla et al., 2011b). Οι κατάλληλες ιδιότητες του υδροεξανθρακώματος επηρεάζονται σημαντικά από τον τύπο της πρώτης ύλης της βιομάζας, τις συνθήκες της υδροθερμικής ανθρακοποίησης και την κατάσταση ενεργοποίησης και θα πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω για τη βελτίωση της αποθήκευσης αερίων (Zhang et al., 2019).

3. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Τα υδροεξανθρακώματα εφαρμόζονται ως εδαφοβελτιωτικά καθώς μπορούν να μειώσουν τις συγκεντρώσεις των οργανικών ρύπων που υπάρχουν στα εδάφη. Έχουν φυτοπροστατευτικό χαρακτήρα και βοηθούν στην ανάπτυξη μικροοργανισμών στα εδάφη. Παρουσιάζουν επίσης την ικανότητα αύξησης του pH στα όξινα εδάφη αλλά και της υγρασίας στα αμμώδη εδάφη. Ένα ακόμη χαρακτηριστικό τους είναι ότι αποτελούν αποθήκες άνθρακα και ενέργειας και συνδράμουν στην μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου.

Οι συγκεντρώσεις των οργανικών ρύπων των εδαφών, μέσω της χρήσης υδροεξανθρακωμάτων, μειώνονται κυρίως με τρεις τρόπους: α) με την προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνειά τους, β) με την μικροβιακή αποδόμηση των ρύπων μέσω των μικροοργανισμών που υπάρχουν στην επιφάνειά τους και γ) την έμμεση φωτόλυση των ρύπων μέσω των δραστικών μορφών οξυγόνου που παράγονται στην επιφάνεια των υδροεξανθρακωμάτων εξαιτίας της ηλιακής ακτινοβολίας.

Η επίδραση της διαδικασίας της υδροθερμικής ανθρακοποίησης (HTC) στις ιδιότητες των παραγόμενων υδροεξανθρακωμάτων, οι φωτοχημικές τους ιδιότητες αλλά και η επίδρασή τους στην φωτόλυση οργανικών ρύπων στο περιβάλλον δεν έχει πλήρως μελετηθεί.

Με βάση τα παραπάνω και λαμβάνοντας υπόψη την μελέτη της επίδρασης των υδροεξανθρακωμάτων στην τύχη (μεταφορά και παραμονή) των οργανικών ρύπων, όπως είναι τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, στο περιβάλλον καθώς και την διαχείρισή τους με στόχο την φιλικότητα προς το περιβάλλον, σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι η επίδραση των υδροεξανθρακωμάτων στην φωτολυτική διάσπαση του εντομοκτόνου clothianidin σε υδατικά διαλύματα και αιωρήματα αυτών.

Το συγκεκριμένο εντομοκτόνο επιλέχθηκε εξαιτίας της ευρείας χρήσης του, της ανθεκτικότητας του στο περιβάλλον και της ανίχνευσης του σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Επιπλέον, λήφθηκε υπόψη το γεγονός ότι η φωτολυτική αποδόμηση του clothianidin είναι ένας παράγοντας που συνεισφέρει στην απομείωση του στο περιβάλλον και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα, με ικανοποιητικά αποτελέσματα, για την μελέτη της επίδρασης των υδροεξανθρακωμάτων στην φωτόλυσή του σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα.

Μελετήθηκε η κινητική της αποδόμησης του υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις υδροεξανθρακώματος και εκπλυμάτων του. Για τον χαρακτηρισμό του υδροεξανθρακώματος χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) ενώ για την παρακολούθηση της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin χρησιμοποιήθηκε υγρή χρωματογραφία. Περαιτέρω, προσδιορίστηκαν τα προϊόντα αποδόμησης που προκύπτουν κατά την διεργασία της φωτόλυσης του εντομοκτόνου clothianidin με την χρήση υγρής χρωματογραφίας – φασματομετρίας μάζας υψηλής ακρίβειας (UPLC-MS/MS-LTQ-ORBITRAP). Επιπλέον για την εκτίμηση του βαθμού ανοργανοποίησης προσδιορίστηκαν τα ανόργανα ιόντα τα οποία παράγονται κατά την φωτολυτική αποδόμηση του clothianidin καθώς και με την εφαρμογή υδροεξανθρακώματος με την χρήση ιοντικής χρωματογραφίας. Τέλος, πραγματοποιήθηκε πείραμα προσδιορισμού της τοξικότητας των δειγμάτων του clothianidin, που ελήφθησαν κατά τη διεργασία της φωτόλυσης, με τη χρήση της τεχνικής Microtox (αναστολή φωταύγειας του βακτηρίου *Vibrio Fischeri*) για τον προσδιορισμό πιθανών επιπτώσεων σε οργανισμούς των υδάτινων οικοσυστημάτων. Η παραπάνω μελέτη της επίδρασης των υδροεξανθρακωμάτων στην φωτολυτική αποδόμηση του chlothianidin εκπονείται για πρώτη φορά στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή.

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1. Πρότυπες ενώσεις – Διαλύτες – Υλικά

4.1.1. Πρότυπες ενώσεις

- Clothianidin, σε στερεή μορφή, καθαρότητας 99.0%, της εταιρείας Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany).

4.1.2. Διαλύτες

- Ακετονιτρίλιο (HPLC-grade) χρωματογραφικής καθαρότητας >99.0% της εταιρείας Fisher Scientific.
- Φορμικό οξύ καθαρότητας > 95 %, της εταιρείας Sigma-Aldrich.
- Υπερκάθαρο νερό.

4.1.3. Υλικά

- Υδροεξανθράκωμα, το οποίο έχει παραχθεί με τη μέθοδο της υδροθερμικής ανθρακοποίησης (HTC), με πρώτη ύλη ξηρή ελαιοπυρήνα (Σέρελης, 2019).
- Διάλυμα για την ενεργοποίηση του βακτηρίου *Vibrio Fischeri* (reconstitution solution) για τις ανάγκες των μετρήσεων τοξικότητας, της εταιρείας Modern Water/Microtox.

4.2. Συσκευές – Αναλυτικά όργανα

4.2.1. Συσκευές

- Προσομοιωτές ηλιακής ακτινοβολίας Suntest XLS+ και Suntest CPS+ του οίκου Atlas (Germany) εφοδιασμένοι με γυάλινο διπλότοιχο αντιδραστήρα Duran[®] χωρητικότητας 100 mL.
- Μαγνητικός αναδευτήρας της εταιρείας VELP Scientifica.
- Συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού της εταιρείας EVOQUA Water Technologies.
- Λουτρό υπερήχων και απαέρωσης της εταιρείας Elma, Elmasonic P.
- Φίλτρα διήθησης Durapore Membrane filters HVLP02500 πόρων 0.45 μm της εταιρείας Merck (Ireland) και πλαστικές σύριγγες της εταιρείας Softcare (China).

- Αναλυτικός ζυγός τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων της εταιρείας Kern ACL/ACS.
- Τράπεζα ανακίνησης SM shaker (Germany).
- Φυγόκεντρος της εταιρείας Thermo Scientific (Heraeus Megafuge 8 Centrifuge).

4.2.2. Αναλυτικά όργανα

- Σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (Shimadzu, LC-10AD VP, liquid chromatography) με σύστημα συστοιχίας διόδων (Shimadzu CBM-20A), αυτόματο δειγματολήπτη (SIL-20A) και χρωματογραφική στήλη Discovery® C₁₈ (15 cm μήκος x 4.6 mm εσωτερική διάμετρος, 5 μm μέγεθος σωματιδίων) της εταιρείας Supelco (Bellefonte, PA, USA).
- Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπέρ υψηλής πίεσης - διαδοχικής φασματομετρίας μάζας UPLC-ESI-MS/MS της εταιρείας Thermo Fisher Scientific (Germany) με τεχνολογία γραμμικής παγίδας ιόντων (LIT, Linear Ion trap) και παγίδας ιόντων Orbitrap εφοδιασμένο με αυτόματο δειγματολήπτη Accela 2.2.1 200 θέσεων και χρωματογραφική στήλη C₁₈ Speed Core (50 x 2.1 mm εσωτερική διάμετρο, 2.6 μm μέγεθος πόρων) (Fortis, Dronfield, U.K.).
- Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης (Jasco, V-630 Spectrophotometer).
- Σύστημα αποσβένουσας ολικής ανάκλασης υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR) της εταιρείας Shimadzu (IRSpririt).
- Ιοντική χρωματογραφία (Shimadzu) με χρωματογραφική στήλη chim-pack IC-A3/-GA3.

4.3.Χαρακτηρισμός του υδροεξανθρακώματος με φασματοσκοπία FTIR

Για τον χαρακτηρισμό του υδροεξανθρακώματος που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία της παρούσας διατριβής (Εικ. 4.1) χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR).

Ποσότητα σωματιδίων υδροεξανθρακώματος εκπλυμένων με νερό, με ακετόνη και με υδροχλώριο – υδροφθόριο τοποθετήθηκε στην ειδική υποδοχή του οργάνου. Η δέσμη της υπέρυθρης ακτινοβολίας που προσπίπτει στον διαφανή κρύσταλλο υψηλού

δείκτη διάθλασης του οργάνου υφίσταται πολλαπλές ανακλάσεις με αποτέλεσμα να διέρχεται από το δείγμα πολλές φορές και να απορροφάται από αυτό. Η ολική εσωτερική ανάκλαση της ακτινοβολίας μεταξύ των δυο διεπιφανειών των μέσων που έχουν διαφορετικό δείκτη διάθλασης έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός φθίνοντος κύματος. Το φθίνον αυτό κύμα διεισδύει και εκτείνεται στο μέσο με τον χαμηλότερο δείκτη διάθλασης, δηλαδή στο δείγμα, και εξασθενεί στις περιοχές του υπέρυθρου φάσματος όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια. Η μέτρηση και η καταγραφή της αποσβένουσας ακτινοβολίας που προκύπτει σε συνάρτηση με το μήκος κύματος παράγει ένα IR φάσμα (Κουή και συνεργάτες, 2015). Η λήψη των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με την χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή, μέσω του προγράμματος Lab Solution.



Εικόνα 4.1: Σωματίδια υδροεξανθρακώματος εκπλυμένων με νερό

4.4. Προσδιορισμός του clothianidin με την χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC)

Πριν από την διενέργεια των πειραμάτων φωτόλυσης, παρασκευάστηκε υδατικό πρότυπο διάλυμα αναφοράς του εντομοκτόνου clothianidin συγκέντρωσης 200 ppm (200 mg L^{-1}) και όγκου 100 ml. Για την διάλυση του clothianidin χρησιμοποιήθηκε λουτρό υπερήχων της εταιρείας Elma, για 20 λεπτά. Στη συνέχεια, με αραιώση παρασκευάστηκε διάλυμα εργασίας clothianidin συγκέντρωσης 20 mg L^{-1} και με αραιώση διαλύματα με συγκεντρώσεις 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.1 mg L^{-1} . Τα παραπάνω διαλύματα εγχύθηκαν σε σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) (Εικ. 4.2) με σκοπό την κατασκευή πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης. Ο ποιοτικός

προσδιορισμός του clothianidin πραγματοποιήθηκε βάσει του χρόνου κατακράτησής του (Retention time, t_R) και του φάσματος UV-Vis της αντίστοιχης κορυφής ενώ ο ποσοτικός προσδιορισμός με βάση το εμβαδόν της κορυφής και χρήση της καμπύλης βαθμονόμησης.

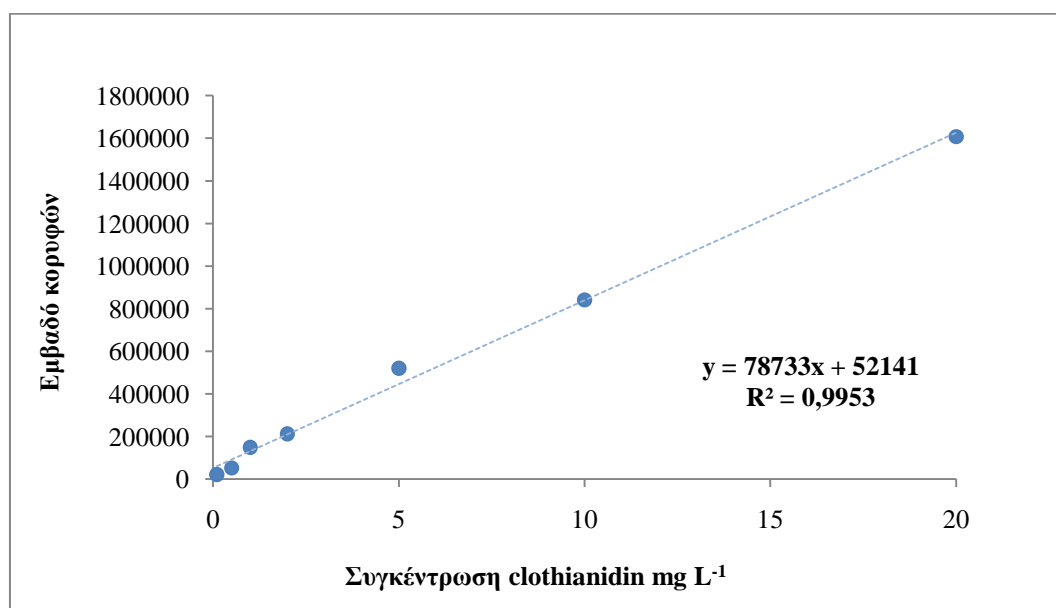


Εικόνα 4.2: Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης της εταιρείας Shimadzu που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του chlothianidin στα υδατικά δείγματα.

Η έγχυση πρότυπου δείγματος στο σύστημα HPLC (όγκος έγχυσης: 20 μ l) πραγματοποιήθηκε μέσω αυτόματου δειγματολήπτη και ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε νερό (0.1% φορμικό οξύ)/ακετονιτρίλιο σε αναλογία 80:20. Η έκλουση έγινε ισοκρατικά με ρυθμό ροής 1 ml/min με στήλη Supelco Discovery® C₁₈ διαστάσεων 15 cm x 4.6 mm και μέγεθος πόρων 5 μ m ενώ η θερμοκρασία του φούρνου ρυθμίστηκε στους 30 °C. Η ανίχνευση του clothianidin πραγματοποιήθηκε σε μήκος κύματος 267 nm και ο χρόνος ανάλυσης για κάθε δείγμα ορίστηκε στα 12 λεπτά. Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με τα λογισμικά LC solution και LC Postrun Analysis αντίστοιχα, της εταιρείας Shimadzu.

Στο σχήμα 4.1 παρατίθεται η πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης του Clothianidin. Η εξίσωση της πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της

συγκέντρωσης του Clothianidin βρέθηκε: $y=78733x + 52141$ με συντελεστή προσδιορισμού $R^2=0.9953$.



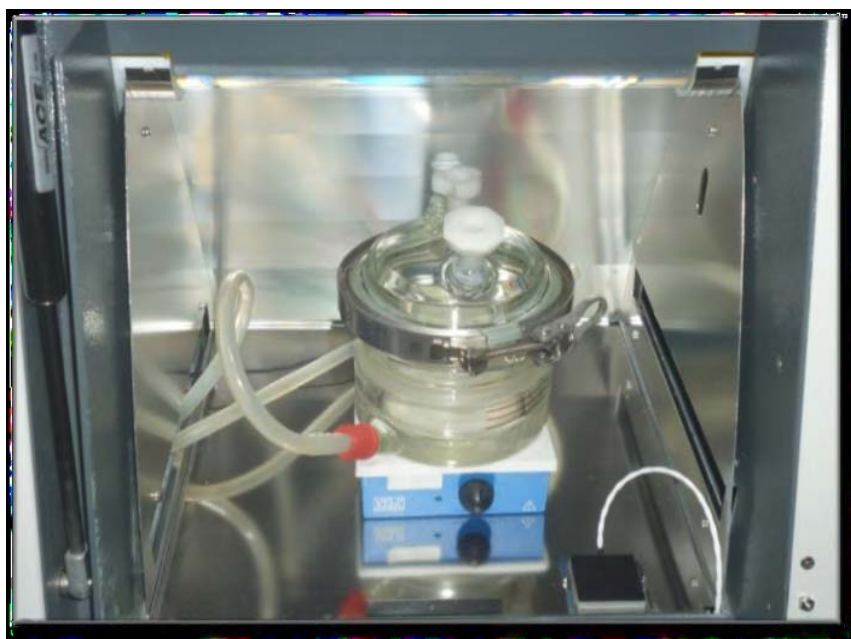
Σχήμα 4.1: Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του clothianidin μέσω υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC, $\lambda=267$ nm).

4.5. Πειραματική πορεία φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin

Τα πειράματα φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin πραγματοποιήθηκαν σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+ ή CPS+ της εταιρείας Atlas (Εικ. 4.3). Ο προσομοιωτής είναι εφοδιασμένος με λάμπα Ξένου (Xe), ισχύος 2.2 kW ή 1,1 kW αντίστοιχα και ειδικά φίλτρα για την αποκοπή της υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκη κύματος <290 nm. Ο θάλαμος ακτινοβολίας περιβάλλεται από κάτοπτρα για την επίτευξη της πλήρους ομογενοποίησης του φωτός. Η ψύξη του θαλάμου πραγματοποιείται με κυκλοφορία αέρα ενώ διαθέτει ειδικούς αισθητήρες για την ρύθμιση και τον έλεγχο της θερμοκρασίας και της ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα η ένταση της ακτινοβολίας ρυθμίστηκε στα 750 W m^{-2} . Στο κέντρο του θαλάμου τοποθετείται ο διπλότοιχος αντιδραστήρας Duran[®] (εσωτερική διάμετρος: 9.7 cm, εξωτερική διάμετρος: 12.8 cm, ωφέλιμο ύψος αντιδραστήρα: 9.5 cm, ολικό ύψος αντιδραστήρα: 17.8) ο οποίος ψύχεται με κυκλοφορία νερού (Εικ. 4.4).



Εικόνα 4.3: Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+ της εταιρείας Atlas.



Εικόνα 4.4: Θάλαμος ακτινοβολήσης με τον αντιδραστήρα Duran και τον μαγνητικό αναδευτήρα.

Υδατικό διάλυμα clothianidin (100 ml , 10 mg L^{-1}) προστίθεται στον αντιδραστήρα όπου λαμβάνεται το πρώτο δείγμα (0 λεπτά). Στη συνέχεια τίθεται σε ανάδευση και ξεκινά η διαδικασία της ακτινοβολήσης, λαμβάνοντας δείγματα σε χρόνους 15 , 30 , 45 , 60 , 120 , 240 και 300 λεπτά . Τα δείγματα φυλάσσονται σε γυάλινα φιαλίδια στο σκοτάδι για περαιτέρω ανάλυση.

Η συγκέντρωση του clothianidin στα υδατικά δείγματα που ελήφθησαν κατά την διεργασία της φωτόλυσης προσδιορίστηκε με το σύστημα της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC, liquid chromatography) σύμφωνα με τις συνθήκες που προαναφέρθηκαν.

4.6. Πειραματική πορεία φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin σε διαλύματα υδροεξανθρακώματος

Τα πειράματα φωτόλυσης των υδατικών αιωρημάτων και εκπλυμάτων του clothianidin έπεται από την εφαρμογή του υδροεξανθρακώματος πραγματοποιήθηκαν σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας. Τα χαρακτηριστικά του προσομοιωτή, του θαλάμου ακτινοβολίας και του αντιδραστήρα είναι ίδια με αυτά που περιγράφονται στην παράγραφο 4.5.

Κατά την φωτολυτική διεργασία των υδατικών αιωρημάτων, υδατικό διάλυμα clothianidin (clothianidin/H₂O), συγκέντρωσης 10 mg L⁻¹ προστέθηκε στον αντιδραστήρα. Από αυτό λαμβάνεται δείγμα το οποίο χρησιμοποιείται στην συνέχεια για τον υπολογισμό του ποσοστού προσρόφησης του ρύπου στα σωματίδια του υδροεξανθρακώματος [C_{o(CLOTH)}=10 mg L⁻¹]. Στη συνέχεια, προστίθεται η ποσότητα του υδροεξανθρακώματος ώστε να προκύπτει η επιθυμητή συγκέντρωσή του, της οποίας θα μελετηθεί η επίδραση στον ρυθμό απομείωσης της συγκέντρωσης του clothianidin. Επισημαίνεται ότι πραγματοποιήθηκαν πειράματα που οι συγκεντρώσεις τους σε σωματίδια υδροεξανθρακώματος ήταν 50, 100, 200 και 400 mg L⁻¹. Με την προσθήκη του υδροεξανθρακώματος λαμβάνεται δείγμα (0 λεπτά) και ξεκινά η διαδικασία της ακτινοβολίας λαμβάνοντας δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα (15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, και 300 λεπτά). Για την απομάκρυνση του υδροεξανθρακώματος χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα διήθησης πόρων 0.45 μm. Τα δείγματα καλύφθηκαν με αλουμινόχαρτο για την αποφυγή έκθεσης στο φως και αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο εφόσον δεν αναλύοταν εντός 12 ωρών.

Όσον αφορά τα υδατικά εκπλύματα πραγματοποιήθηκαν τα αντίστοιχα πειράματα με τα αιωρήματα που προέκυψαν από συγκεντρώσεις υδροεξανθρακώματος 50, 100, 200 και 400 mg L⁻¹. Για τα εκπλύματα κάθε φορά, σε 4 σωλήνες φυγοκέντρου 50 mL προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα του υδροεξανθρακώματος και 30 mL υπερκάθαρο νερό. Τα διαλύματα αφήνονται στην τράπεζα ανακίνησης για 3 ώρες. Μετά την ανάδευση πραγματοποιείται φυγοκέντρηση (Megafuge8, Thermo Scientific), για 15 λεπτά στις 4000 στροφές. Στη συνέχεια, λαμβάνεται με προσοχή το υπερκείμενο διάλυμα το οποίο φιλτράρεται με φίλτρα διήθησης μεγέθους 0.45 μm και παρασκευάζεται διάλυμα του clothianidin με τελική συγκέντρωση τα 10 mg L⁻¹ και τελικό όγκο 100 mL. Λαμβάνεται το πρώτο δείγμα (0 λεπτά) και ξεκινά η διαδικασία της ακτινοβολίας ενώ λαμβάνονται δείγματα στους χρόνους που αναφέρονται

παραπάνω. Η συγκέντρωση του clothianidin στα υδατικά δείγματα, τόσο των αιωρημάτων όσο και των εκπλυμάτων, που ελήφθησαν κατά την διεργασία της φωτόλυσης προσδιορίστηκε με το σύστημα της υγρής χρωματογραφίας όπως προαναφέρθηκε (HPLC, liquid chromatography).

4.7. Παρακολούθηση της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin με φασματοφωτομετρία UV-Vis

Τα δείγματα που ελήφθησαν από το πείραμα της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin αναλύθηκαν επίσης με φασματοφωτομετρία UV-Vis. Τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης Jasco V-630 (Εικ. 4.5). Ως τυφλό δείγμα χρησιμοποιήθηκε αποσταγμένο νερό και τα φάσματα καταγράφηκαν στην περιοχή μήκους κύματος 200 έως 400 nm για όλους τους χρόνους ακτινοβολίας του clothianidin (0, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300 και 360 λεπτά). Τα φάσματα καταγράφηκαν με την χρήση του λογισμικού spectra manager.



Εικόνα 4.5: Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης (Jasco, V-630).

4.8. Προσδιορισμός της ανοργανοποίησης του clothianidin με την χρήση της ιοντικής χρωματογραφίας

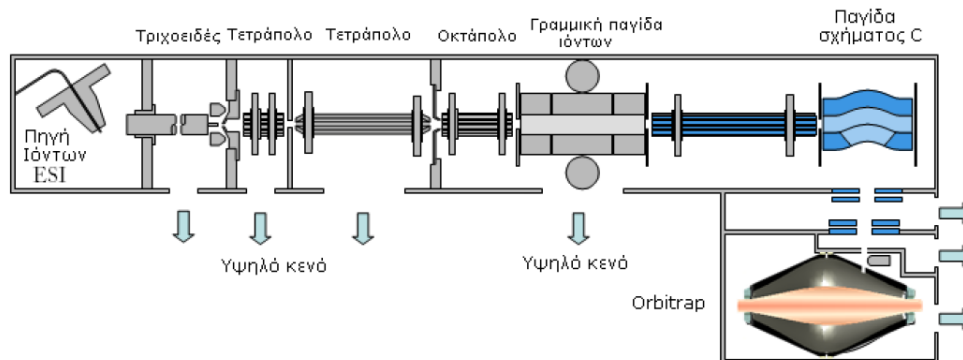
Η εκτίμηση του βαθμού ανοργανοποίησης του clothianidin πραγματοποιήθηκε για δείγματα που ελήφθησαν κατά την διεργασία της φωτολυτικής του αποδόμησης

καθώς και για δείγματα εκπλυμάτων τα οποία έχουν επίσης φωτολυθεί όπως περιγράφεται παραπάνω.

Για τις μετρήσεις των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η ιοντική χρωματογραφία της εταιρείας Shimadzu. Η έγχυση του δείγματος (όγκος έγχυσης: 100 μL) πραγματοποιήθηκε με χειροκίνητη βαλβίδα έγχυσης και ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε διάλυμα νερού (κατάλληλο για ιοντική χρωματογραφία), 0.415 g phthalic acid και 0.29 g TRIS [tris(hydroxymethyl)aminomethane]. Η έκλουση έγινε ισοκρατικά με ρυθμό ροής 1.2 $\mu\text{L}/\text{min}$ με στήλη chim-pack IC-A3/-GA3 ενώ η θερμοκρασία του φούρνου ρυθμίστηκε στους 40 $^{\circ}\text{C}$. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης για κάθε δείγμα ήταν 15 λεπτά. Η ανίχνευση των ιόντων έγινε με βάση τον χρόνο κατακράτησης από την στήλη. Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με τα λογισμικά LC solution και LC Postrun Analysis αντίστοιχα, της εταιρείας Shimadzu.

4.9. Ταυτοποίηση των προϊόντων διάσπασης της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin με σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερ-υψηλής πίεσης - συζευγμένης φασματομετρίας μάζας UPLC-ESI-MS/MS με ανιχνευτή μαζών LIT-Orbitrap

Ο προσδιορισμός και η ταυτοποίηση των παραπροϊόντων της μητρικής ένωσης (clothianidin) κατά την διεργασία της φωτόλυσης έγινε με σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερ-υψηλής πίεσης UPLC-ESI-MS/MS της εταιρείας Thermo Fisher Scientific με τεχνολογία γραμμικής παγίδας ιόντων (LIT, Linear Ion Trap) και παγίδας ιόντων Orbitrap το οποίο είναι εφοδιασμένο με χρωματογραφική στήλη C_{18} Speed Core Column, εσωτερικής διαμέτρου 50 mm x 2.1 mm και μέγεθος πόρων 2.6 μm , της εταιρείας Fortis. Στην εικόνα 4.6 παρουσιάζεται η διάταξη της φασματομετρίας μάζας με γραμμική παγίδα ιόντων και αναλυτή Orbitrap (LIT-Orbitrap).



Εικόνα 4.6: Διάταξη συστήματος φασματομετρίας μάζας με γραμμική παγίδα ιόντων και αναλυτή Orbitrap (Lit- Orbitrap) (Δεληγιαννάκης κ.α., 2010).

Αέριο άζωτο παράγεται από γεννήτρια αζώτου (NiGen LC-MS 40-1, Brezza-Claind), χρησιμοποιείται ως αέριο αποδιαλύτωσης και εκνέφωσης του ανιχνευτή συζευγμένης φασματομετρίας μάζας. Η λήψη και η επεξεργασία τόσο των χρωματογραφημάτων όσο και των φασμάτων μάζας πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Xcalibur 1.2. Για την επίτευξη της επιθυμητής λειτουργίας του οργάνου, ο ανιχνευτής φασματομετρίας μάζας (τύπου παγίδας ιόντων) βαθμονομήθηκε εξωτερικά ώστε η ακρίβεια μάζας του οργάνου να είναι $\leq \pm 5$ ppm. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στην περιοχή σάρωσης m/z 90-600 με διακριτική ικανότητα 60000 σε λειτουργία πλήρους σάρωσης και 15000 σε λειτουργία MS/MS με αυτόματη επιλογή των ιόντων (data dependent mode). Ο όγκος έγχυσης της κάθε ένεσης ήταν 20 μ l, η θερμοκρασία της στήλης ρυθμίστηκε στους 35 °C ενώ για την κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης A νερό με μυρμηγκικό οξύ (0.1%) και ως διαλύτης B ακετονιτρίλιο με μυρμηγκικό οξύ (0.1%). Ο ρυθμός ροής ήταν 250 μ L/min και ο χρόνος ανάλυσης για κάθε δείγμα ορίστηκε στα 18 λεπτά. Το πρόγραμμα έκλουσης ορίστηκε ως εξής: 0-2 λεπτά 95/5 A/B, 2-3 λεπτά 90/10 A/B και παραμονή για 2 λεπτά, 5-10 λεπτά 50/50 A/B, 10-13 95/5 A/B όπου παραμένει για 2 λεπτά.

4.10. Προσδιορισμός τοξικότητας με την τεχνική Microtox

Για την μελέτη της τοξικότητας των δειγμάτων που ελήφθησαν κατά την διεργασία της φωτόλυσης του clothianidin, χρησιμοποιήθηκε η βιοδοκιμή με τα βακτήρια *Vibrio fischeri*. Τα συγκεκριμένα βακτήρια εκπέμπουν βιοφωτάγεια ως αποτέλεσμα της κυτταρικής αναπνοής τους και της μεταβολικής διαδικασίας. Η

αναστολή της βιοφωταύγειας τους υποδεικνύει το μειωμένο ρυθμό αναπνοής και κατά συνέπεια υποδηλώνει την συνύπαρξή τους με τοξικές προς αυτά ενώσεις οι οποίες εμποδίζουν την ομαλή κυτταρική τους δραστηριότητα.

Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε το λουμινόμετρο Microtox 500 Analyzer (Azur Environmental) (Εικόνα 4.5) και ο χρόνος έκθεσης των βακτηρίων είναι 5 και 15 λεπτά. Αρχικά, τα βακτήρια καθώς βρίσκονταν σε κατεψυγμένη και λυοφυλιομένη μορφή ενεργοποιήθηκαν με κατάλληλο διάλυμα ενεργοποίησης (Reconstitution solution) εταιρείας Azur Environmental. Στη συνέχεια, με τη χρήση πυκνού διαλύματος χλωριούχου νατρίου (22% NaCl) ρυθμίστηκε πρώτον η οσμωτική πίεση ώστε η αλατότητα των δειγμάτων να είναι 2% και δεύτερον το pH σε 7 ± 1 με την προσθήκη 0.1 N NaOH ή 0.1 N HCl. Οι μετρήσεις τοξικότητας πραγματοποιήθηκαν για τα δείγματα φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin στους διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης, με βάση το πρωτόκολλο της εταιρείας Microtox screening test protocol. Η λήψη και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το εξειδικευμένο λογισμικό MicrotoxOmni™ και η επί τοις εκατό επίδραση (% effect) υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση 4.1:

$$\% \text{ Επίδραση} = (Gt/1+Gt) \times 100 \quad (4.1)$$

όπου $G(t)$ μετά από ένα χρονικό διάστημα t ορίζεται ως το κλάσμα της βιοφωταύγειας των βακτηρίων στο δείγμα αναφοράς (I_c) προς την τιμή της βιοφωταύγειας μετά την έκθεση των βακτηρίων (I_s) στο δείγμα μειωμένο κατά μία μονάδα και δίνεται από την εξίσωση 4.2:

$$Gt = (I_c/ I_s)-1 \quad (4.2)$$

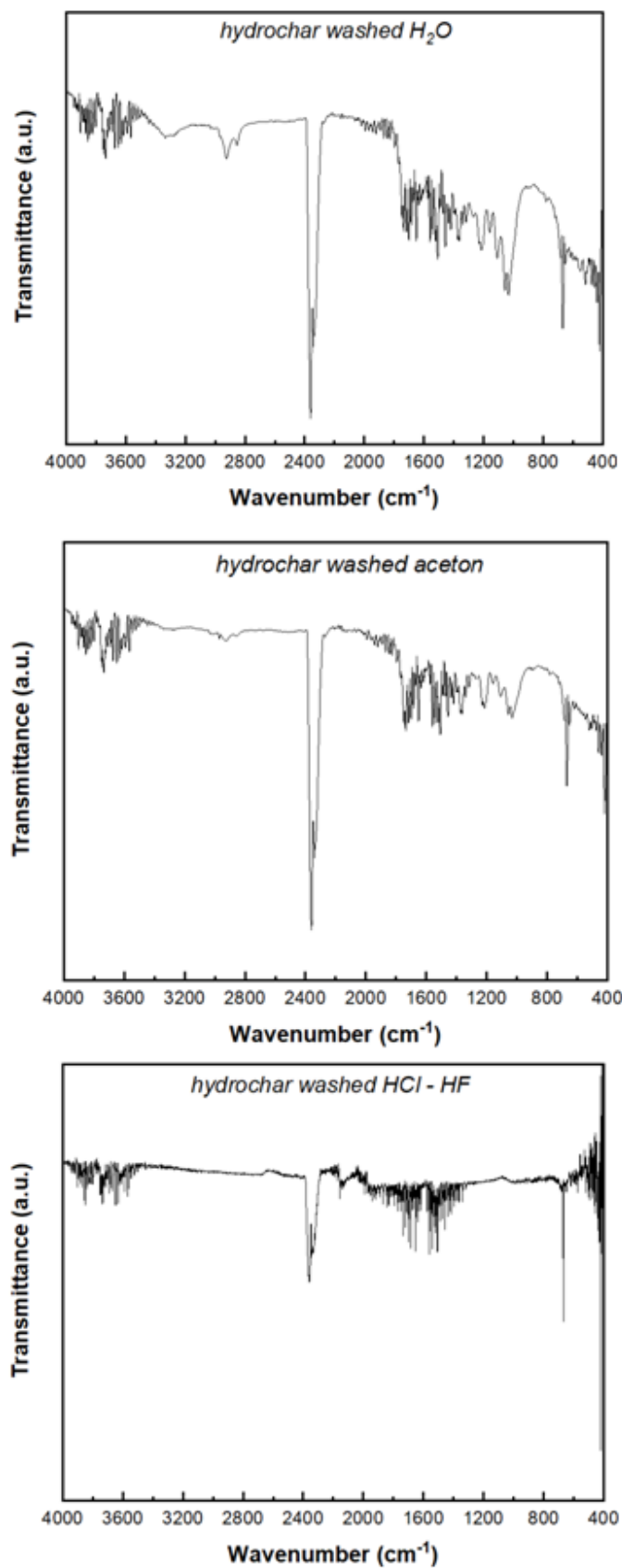


Εικόνα 4.7: Συσκευή δοκιμής τοξικότητας Microtox.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1. Χαρακτηρισμός του υδροεξανθρακώματος με φασματοσκοπία ATR-FT-IR

Τα φάσματα διαπερατότητας ATR-FTIR του υδροεξανθρακώματος παρουσιάζονται στο σχήμα 5.1. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις των διάφορων λειτουργικών ομάδων δίνονται στον πίνακα 5.1. Η ευρεία κορυφή στα 3340 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις τάσης υδροξυλικών ομάδων στο νερό ή της κυτταρίνης ή των φαινολών από την λιγνίνη της βιομάζας (δεσμός O–H) (Elaiqwu & Greenway, 2018). Η διπλή κορυφή στην περιοχή $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται σε δονήσεις τάσης του αλειφατικού δεσμού C–H αρωματικών ενώσεων. Η κορυφή στα 2380 cm^{-1} αποδίδεται στο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) το οποίο υπήρχε στο εργαστηριακό περιβάλλον. Οι κορυφές στην περιοχή $1800 - 1600\text{ cm}^{-1}$ και $1600 - 1500\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης του δεσμού C = O καρβοξυλικών ομάδων και σε δονήσεις τάσης του δεσμού C = C αρωματικών δακτυλίων αντίστοιχα. (Zhu et al., 2019). Οι κορυφές στην περιοχή $1450 - 1200\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται σε δονήσεις κάμψης του δεσμού C – H αλειφατικών ατόμων άνθρακα ενώ η κορυφή στα 1030 cm^{-1} συσχετίζεται με δονήσεις τάσης του δεσμού C – O (Elaiqwu & Greenway, 2018; Zhu et al., 2019). Τέλος, η κορυφή που βρίσκεται μεταξύ των $600 - 800\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης του δεσμού C – H αρωματικών ενώσεων. Συγκρίνοντας το φάσμα των σωματιδίων του υδροεξανθρακώματος που εκπλύθηκαν με νερό με τα εκείνα των σωματιδίων τα οποία εκπλύθηκαν με ακετόνη και υδροχλώριο – υδροφθόριο παρατηρούμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι κορυφές των φασμάτων αυτών μειώνονται ή εξαλείφονται πλήρως συμπεραίνοντας ότι η μείωση αυτή οφείλεται στην έκπλυση της διαλυτής οργανικής ουσίας που βρίσκεται στην επιφάνεια του υδροεξανθρακώματος.



Σχήμα 5.1: Φάσματα ATR-FTIR υδροεξνθρακώματος μετά από έκπλυση με νερό, ακετόνη και υδροχλώριο – υδροφθόριο.

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικές δονήσεις των λειτουργικών ομάδων των κορυφών FTIR του υδροεξανθρακώματος

Εύρος Κυματαριθμών (cm^{-1})	Δεσμός	Τύπος Δόνησης	Είδος Ένωσης
3340	O – H	Δόνηση τάσης	Νερό, αλκοόλες, φαινόλες με δεσμούς υδρογόνου
2800 - 3000	C – H	Δόνηση τάσης	Αρωματικές ενώσεις
1800 – 1600	C = O	Ασύμμετρες δονήσεις τάσης	Αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες
1600 – 1500	C = C	Δόνηση τάσης	Αρωματικοί δακτύλιοι
1450 – 1200	C – H	Δόνηση κάμψης	Αλκάνια
1030	C – O	Δόνηση τάσης	Αλκοόλες, αιθέρες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες
600 – 800	C – H	Δόνηση κάμψης	Αρωματικές ενώσεις

5.2. Φωτοδιάσπαση του clothianidin σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα υδροεξανθρακώματος

Η επίδραση της συγκέντρωσης του υδροεξανθρακώματος, στην φωτοδιάσπαση του εντομοκτόνου clothianidin, μελετήθηκε σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα αυτού. Με βάση το αιώρημα ή έκπλυμα και τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις υδροεξανθρακώματος (50, 100, 200, 400 mg L^{-1}), τα πειράματα φωτοδιάσπασης κωδικοποιήθηκαν ως εξής:

α) για τα αιωρήματα υδροεξανθρακώματος (HCp, hydrochar particles), HCp-50, HCp-100, HCp-200, HCp-400,

β) για τα εκπλύματα υδροεξανθρακώματος (HCw, hydrochar washed), HCw-50, HCw-100, HCw-200, HCw-400.

Όσον αφορά το πείραμα φωτοδιάσπασης του clothianidin χωρίς την παρουσία του υδροεξανθρακώματος χρησιμοποιείται η κωδικοποίηση «CLOTH».

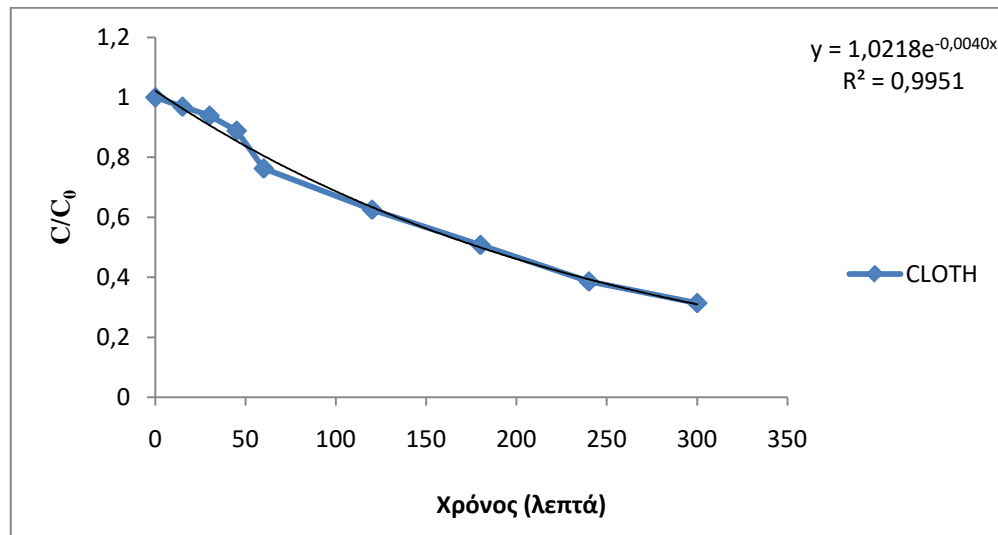
Η πραγματοποίηση του πειράματος φωτοδιάσπασης του clothianidin ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$) χωρίς την παρουσία υδροεξανθρακώματος είχε ως στόχο τον προσδιορισμό του ρυθμού φωτοδιάσπασης του εντομοκτόνου σε καθαρό νερό με σκοπό την σύγκριση της επίδρασης, είτε θετική είτε αρνητική, της προσθήκης του υδροεξανθρακώματος.

Η κινητική αποδόμησης του clothianidin μόνο με την επίδραση προσωμοιομένου ηλιακού φωτός, της παρουσιάζεται και στο σχήμα 5.2, ακολούθησε την κινητική πρώτης τάξης της εξίσωσης 1.5:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad 1.5$$

όπου C_t : η συγκέντρωση του clothianidin μετά από χρόνο t , C_0 : η αρχική συγκέντρωση του clothianidin και k : η σταθερά ταχύτητας της φωτοδιάσπασης. Το ίδιο ισχύει και για τον ρυθμό διάσπασης του clothianidin σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα.

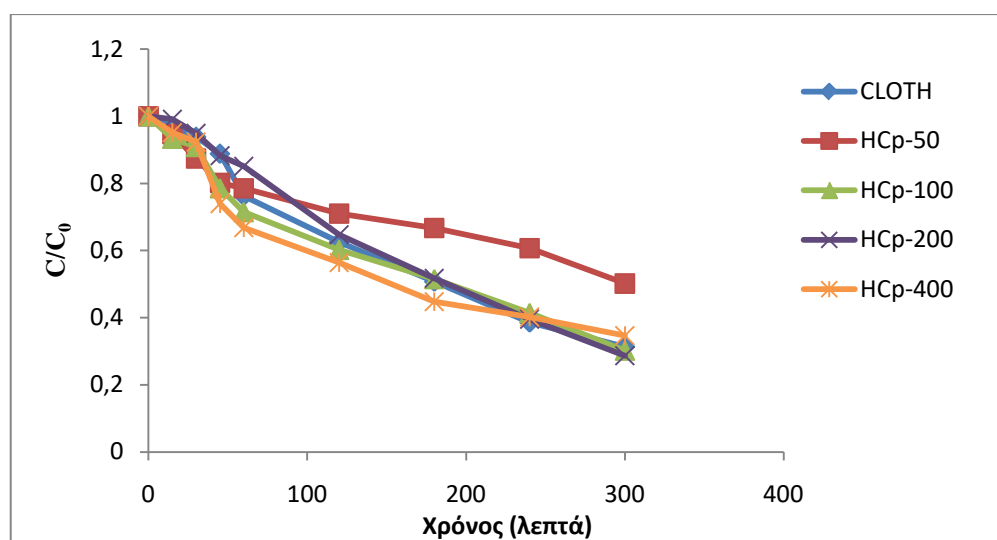
Ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής ($t_{1/2}$), δηλαδή ο χρόνος κατά τον οποίο η συγκέντρωση του clothianidin μειώνεται κατά το ήμισυ, υπολογίστηκε με την βοήθεια της σταθεράς ταχύτητας της φωτοδιάσπασης, μέσω της σχέσης 1.12, δηλαδή $t_{1/2} = \ln 2/k$ και ήταν 173.3 λεπτά.



Σχήμα 5.2: Κινητική της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$).

Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζονται οι κινητικές φωτολυτικής αποδόμησης σε υδατικά αιωρήματα υδροεξανθρακώματος. Παρατηρούμε αύξηση της σταθεράς φωτολυτικής αποδόμησης με την αύξηση της συγκέντρωσης του υδροεξανθρακώματος μέχρι το επίπεδο συγκέντρωσης 200 mg L^{-1} και εν συνεχεία ακολουθείται μείωση σε

συγκέντρωση 400 mg L^{-1} (Πίνακας 5.2). Σε σύγκριση με την άμεση φωτόλυση όλες οι κινητικές ήταν βραδύτερες με εξαίρεση την κινητική με συγκέντρωση υδροεξανθρακώματος 200 mg L^{-1} η οποία βρέθηκε σχεδόν ταυτόσημη. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσίασε και ο Σέλερης (2019) ο οποίος μελέτησε την επίδραση των βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων στη φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου metribuzin. Υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$), σε υδατικά αιωρήματα εξανθρακώματος, οι ρυθμοί φωτοδιάσπασης του ρύπου ήταν βραδύτεροι σε σχέση με τον ρυθμό άμεσης φωτόλυσής του. Με βάση τις παρατηρούμενες κινητικές είναι εμφανές ότι τα σωματίδια υδροξενθρακώματος έχουν μια διττή επίδραση στην φωτολυτική αποδόμηση, μια αρνητική με την απορρόφηση μέρους της ακτινοβολίας λειτουργώντας ως οπτικά φίλτρα και μια θετική με την παραγωγή δραστικών ενδιάμεσων (π.χ. $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ κ.α.) ή μέσω φωτοευαισθητοποίησης με μεταφορά ενέργειας.



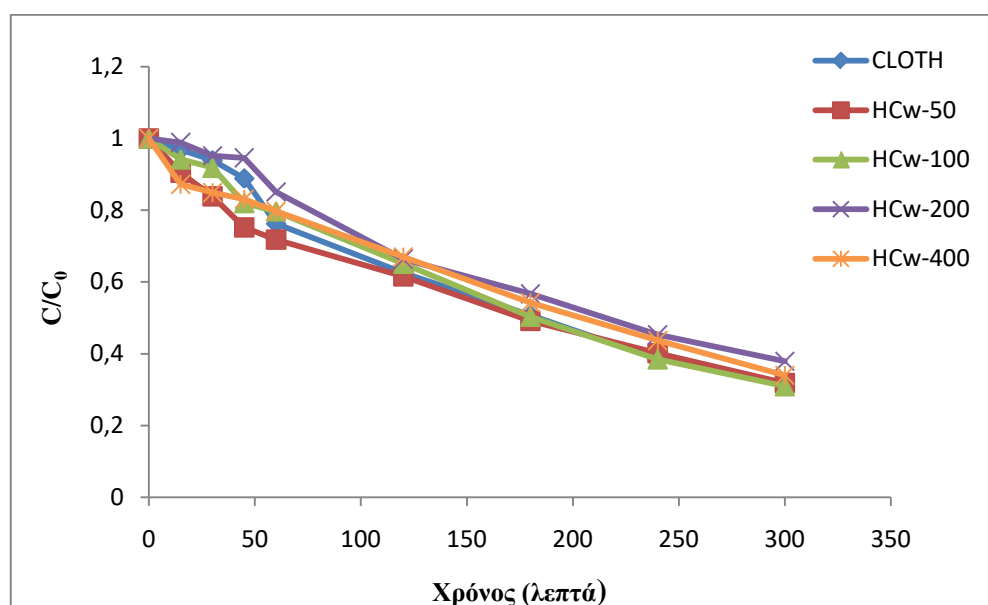
Σχήμα 5.3: Κινητικές φωτοδιάσπασης του clothianidin ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$) σε υδατικά αιωρήματα υδροεξανθρακώματος ($C_{\text{HCp}}: 50, 100, 200, 400 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$).

Όσον αφορά την φωτολυτική αποδόμηση του clothianidin στα υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος (Σχ. 5.4, Πίνακας 5.3) παρατηρείται αύξηση της σταθεράς φωτοδιάσπασης στις δυο μικρότερες συγκεντρώσεις των 50 και 100 mg L^{-1} και έπειτα μείωση και σταθεροποίηση στις δυο επόμενες συγκεντρώσεις των 200 και 400 mg L^{-1} . Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται διαφοροποιούνται εν μέρη με εκείνα του Σέλερη (2019) όπου ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του metribuzin εντός των υδατικών εκπλυμάτων υδροεξανθρακώματος μειώθηκε με την συνεχή αύξηση της

συγκέντρωσης του υδροεξανθρακώματος. Παρατηρείται επίσης ότι ο ρυθμός φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin μόνο με την επίδραση του προσωμοιωμένου φωτός είναι πάντα ταχύτερος σε σύγκριση με τα υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος σε όλα τα επίπεδα συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν. Συνεπώς η διαλυτή οργανική ύλη από τα υδροεξανθρακώματα παίζει κυρίως τον ρόλο οπτικού φίλτρου συντελώντας στην μείωση της αποδόμησης.

Πίνακας 5.2: Εξισώσεις και παράμετροι των κινητικών (σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζώης και συντελεστές προσδιορισμού) της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin σε υδατικά αιωρήματα υδροεξανθρακώματος και απουσία αυτών.

Συνθήκες ακτινοβολήσης	Εξισώσεις	k (λεπτά ⁻¹)	t _{1/2} (λεπτά)	R ²
CLOTH	$y = 1,0218e^{-0,0040x}$	0.0040	173.3	0.9951
HCp-50	$y = 0,9353e^{-0,0020x}$	0.0020	346.5	0.9538
HCp-100	$y = 0,9707e^{-0,0038x}$	0.0038	182.3	0.9862
HCp-200	$y = 1,0615e^{-0,0042x}$	0.0042	165	0.9945
HCp-400	$y = 0,9323e^{-0,0036x}$	0.0036	267.5	0.9523

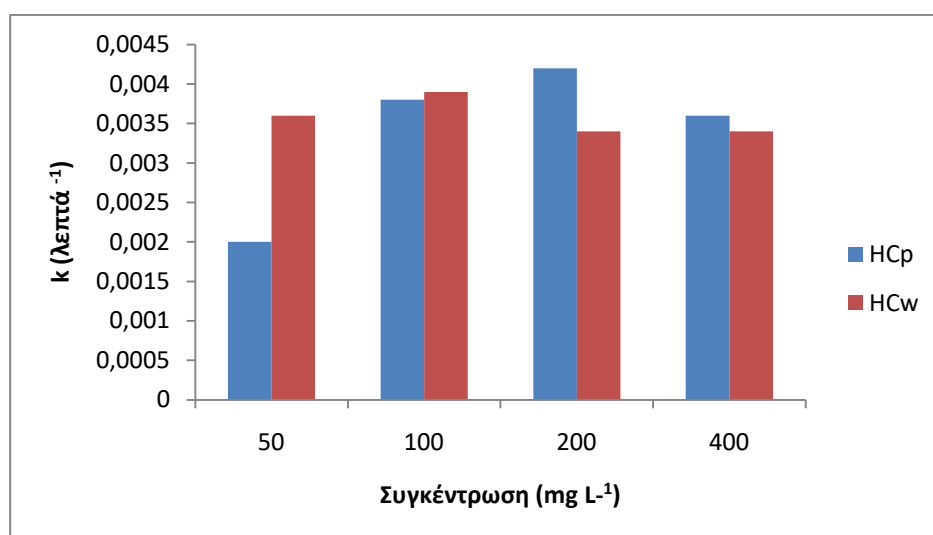


Σχήμα 5.4: Κινητικές φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$) σε υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος ($C_{\text{HCw}}: 50\text{-}400 \text{ mgL}^{-1}$, $I=750 \text{ W m}^{-2}$).

Η σύγκριση των σταθερών ταχύτητας φωτολυτικής αποδόμησης των υδατικών αιωρημάτων και εκπλυμάτων, ανά ζεύγη (Πίνακας 5.2, 5.3) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός φωτοδιάσπασης των υδατικών εκπλυμάτων με συγκέντρωση 50 και 100 mg L⁻¹ είναι υψηλότερος σε σχέση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των υδατικών αιωρημάτων. Ωστόσο, στις δυο επόμενες συγκεντρώσεις των 200 και 400 mg L⁻¹, ο ρυθμός φωτοδιάσπασης είναι βραδύτερος σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αιωρήματα (Σχ. 5.5).

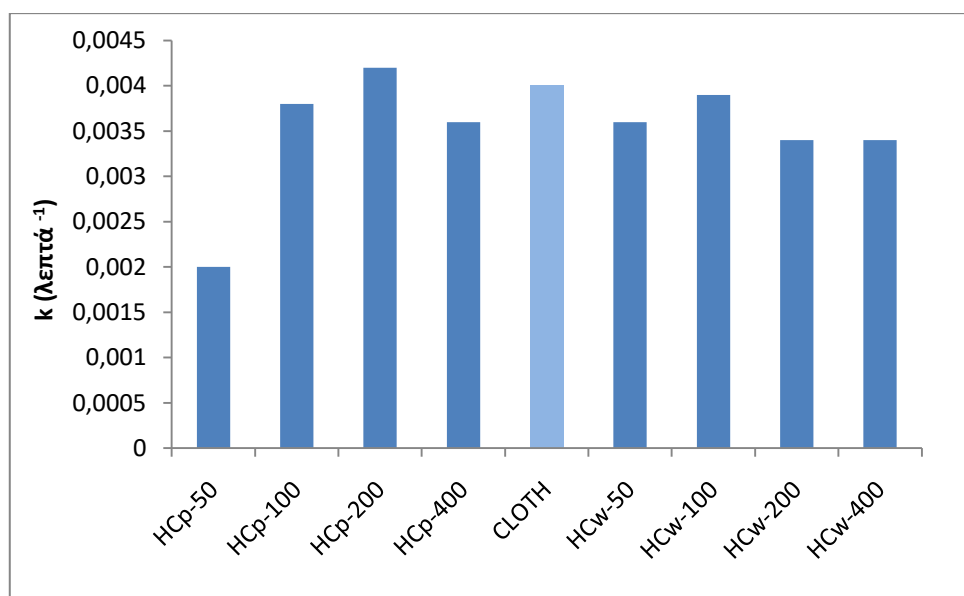
Πίνακας 5.3: Εξισώσεις και παράμετροι των κινητικών (σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές προσδιορισμού) της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin σε υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος και απουσία αυτών.

Σύστημα ακτινοβόλησης	Εξισώσεις	k (λεπτά ⁻¹)	t _{1/2} (λεπτά)	R ²
CLOTH	$y = 1,0218e^{-0,0040x}$	0,0040	173,3	0,9951
HCw-50	$y = 0,9372e^{-0,0036x}$	0,0036	192,5	0,9910
HCw-100	$y = 1,0086e^{-0,0039x}$	0,0039	177,7	0,9976
HCw-200	$y = 1,0403e^{-0,0034x}$	0,0034	203,8	0,9934
HCw-400	$y = 0,9664e^{-0,0034x}$	0,0034	203,8	0,9919



Σχήμα 5.5: Σταθερές ταχύτητας της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$) σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα υδροεξανθρακώματος (C_{HCp} , $C_{HCw} = 50, 100, 200, 400 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$).

Για την συγκριτική απεικόνιση των υδατικών αιωρημάτων και εκπλυμάτων υδροεξανθρακώματος στην φωτοδιάσπαση του εντομοκτόνου clothianidin, στο σχήμα 5.6 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλα τα αποτελέσματα των σταθερών της φωτοδιάσπασης.



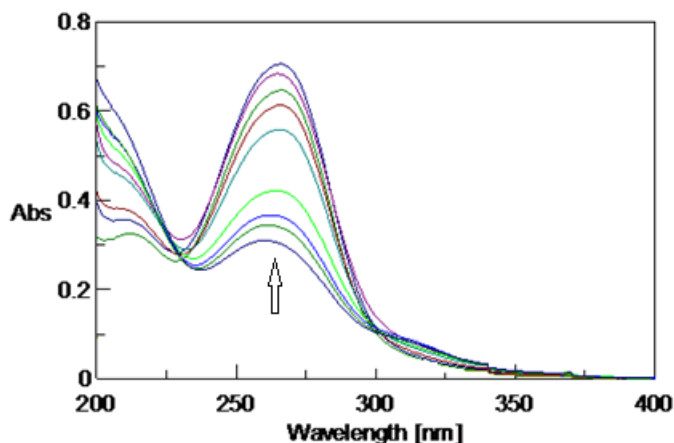
Σχήμα 5.6: Σταθερές ταχύτητας της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$) σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα υδροεξανθρακώματος (C_{HCp} , $C_{HCw} = 50, 100, 200, 400 \text{ mg L}^{-1}$) και απουσίας αυτών ($I = 750 \text{ W m}^{-2}$).

Συνοψίζοντας τα παραπάνω αποτελέσματα, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι υπάρχει υστέρηση του ρυθμού φωτοδιάσπασης του clothianidin εντός των υδατικών αιωρημάτων και εκπλυμάτων σε σύγκριση με την απουσία υδροεξανθρακώματος. Η διαλυμένη οργανική ουσία που προκύπτει από τα σωματίδια του υδροεξανθρακώματος εντός των υδατικών αιωρημάτων και εκπλυμάτων επιβραδύνει την φωτοδιάσπαση του clothianidin.

5.3. Παρακολούθηση της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin με φασματοσκοπία UV-Vis

Για τον προσδιορισμό της αποδόμησης του clothianidin καταγράφηκε επίσης η μεταβολή του φάσματος απορρόφησης του ρύπου σε δείγματα τα οποία είχαν ληφθεί κατά την διαδικασία της φωτολυτικής του αποδόμησης. Οι χρόνοι για τους οποίους ελήφθησαν τα φάσματα ήταν αντίστοιχοι με τους χρόνους της φωτόλυσης, δηλαδή 0,

15, 30, 45, 60, 120, 240 και 300 λεπτά. Η απορρόφηση του clothianidin παρουσιάζει μέγιστο στα 267 nm. Στο σχήμα 5.7 παρουσιάζεται η μείωση της απορρόφησης του clothianidin με την πάροδο του χρόνου γεγονός που συνάδει με την κινητική φωτοδιάσπασής του.



Σχήμα 5.7: Μεταβολή του φάσματος απορρόφησης του clothianidin ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$) σε συνάρτηση με τον χρόνο ακτινοβολήσης (0-300 λεπτά).

5.4. Ανίχνευση – ταυτοποίηση των προϊόντων της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin με σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερ-υψηλής πίεσης - συζευγμένης φασματομετρίας μάζας UPLC-ESI-MS/MS με ανιχνευτή μαζών LIT-Orbitrap

Για την ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα υδροεξανθρακώματος τα δείγματα ελήφθησαν σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης (0, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240 και 300 λεπτά). Από την επεξεργασία των φασμάτων μάζας και των χρωματογραφημάτων προέκυψε ο σχηματισμός έξι προϊόντων διάσπασης κατά την διεργασία της φωτόλυσης με μοριακά ιόντα m/z $[M+H]^+$: 206.0146 (TP1), 201.0431 (TP2), 205.0307 (TP3), 221.0249 (TP4), 169.0539 (TP5) και 137.0817 (TP6).

Τα συγκεντρωτικά δεδομένα ταυτοποίησης δηλαδή οι χρόνοι κατακράτησης R_t , τα ψευδομοριακά ιόντα $[M+H]^+$, οι μοριακοί τύποι των ιόντων, τα ιόντα θραυσματοποίησης MS^2 και MS^3 τα ισοδύναμα ακορεστότητας (RDB) και σφάλμα μάζας (ppm) των προϊόντων φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα υδροεξανθρακώματος με χρήση της οργανολογίας LC-

LIT-Orbitrap-MS παραθέτονται στον Πίνακα 5.4. Η ταυτοποίηση βασίστηκε στην ακριβή μάζα των ψευδομοριακών ιόντων σε συνδυασμό με το λογισμικό εύρεσης του μοριακού τύπου και από τα θυγατρικά ιόντα μέσω της διαδοχικής θραυσματοποίησης (MS/MS) ενώ για μερικά από αυτά βάση προηγούμενης ταυτοποίησης τους σε διεργασίες αποδόμησης στο περιβάλλον. Στο σχήμα 5.8 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα του clothianidin και των επιλεγμένων ιόντων σε χρόνο ακτινοβολήσεως 120 λεπτών και στο σχήμα 5.9 αντίστοιχα φάσματα μάζας.

Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται οι προτεινόμενες δομές των προϊόντων φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin που ταυτοποιήθηκαν με την χρήση LC-MS-LIT-Orbitrap και οι διεργασίες μετασχηματισμού στις οποίες έχουν αναφερθεί προηγουμένως στην βιβλιογραφία.

Για το προϊόν TP1 με $m/z [M+H]^+ = 206.0146$ η διαφορά ακριβούς μάζας του κατά 44.0008 από το μόριο του clothianidin ($[M+H]^+ = 250.0154$) υποδεικνύει την απώλεια N_2 και O η οποία μπορεί να ερμηνευθεί από την απώλεια της ομάδας $=N-NO_2$ και την προσθήκη οξυγόνου στην θέση της. Το θραύσμα $MS^2 m/z 174.9723$ υποδηλώνει απώλεια της αλυσίδας της μεθυλαμίνης (CH_5N) από το μόριο του TP1. Από την βιβλιογραφία το TP1 έχει βρεθεί ότι προκύπτει από την φωτοκαταλυτική διάσπαση του clothianidin με την χρήση TiO_2 σε υδατικά διαλύματα με την προσθήκη χουμικών οξέων (φυσικής οργανικής ύλης) (Kralj et al., 2019). Παρόμοια αποτελέσματα παρουσίασαν και οι Žabar et al (2012) όπου το TP1 προκύπτει από την φωτοκαταλυτική διάσπαση του clothianidin με καταλύτη τον TiO_2 σε υδατικά διαλύματα διπλά απιονισμένου νερού.

Για το προϊόν TP2 με $m/z [M+H]^+ = 201.0431$ η διαφορά ακριβούς μάζας του κατά 48.9723 από το μόριο του clothianidin ($[M+H]^+ = 250.0154$) υποδηλώνει την αντικατάσταση του χλωρίου από μια υδροξυλομάδα στην ίδια θέση στον αρωματικό δακτύλιο του clothianidin, την απώλεια της νιτρο-ομάδας με ταυτόχρονη οξειδωση του άνθρακα που ενώνει την ομάδα της νιτρογουανιδίνης με την δακτύλιο υης θειαζόλης. Όσον αφορά αυτό το παραπροϊόν δεν υπάρχουν προηγούμενες αναφορές στην βιβλιογραφία.

Για το προϊόν TP3 με $m/z [M+H]^+ = 205.0307$ η διαφορά ακριβούς μάζας του κατά 44.9847 από το μόριο του clothianidin ($[M+H]^+ = 250.0154$) υποδεικνύει την απώλεια διοξειδίου του αζώτου (NO_2). Το θραύσμα $MS^2 m/z 188.0038$ αντιστοιχεί στην απώλεια αμμωνίας (NH_3) από το TP3. Από την βιβλιογραφία το παραπροϊόν TP3

έχει αναφερθεί να προκύπτει από την φωτοδιάσπαση της μητρικής ένωσης σε υδατικά διαλύματα υπερκάθαρου νερού (Vogit & Jaeger, 2021).

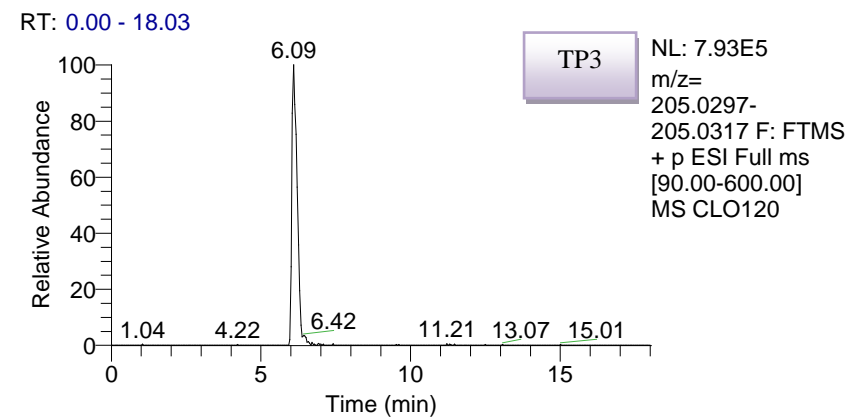
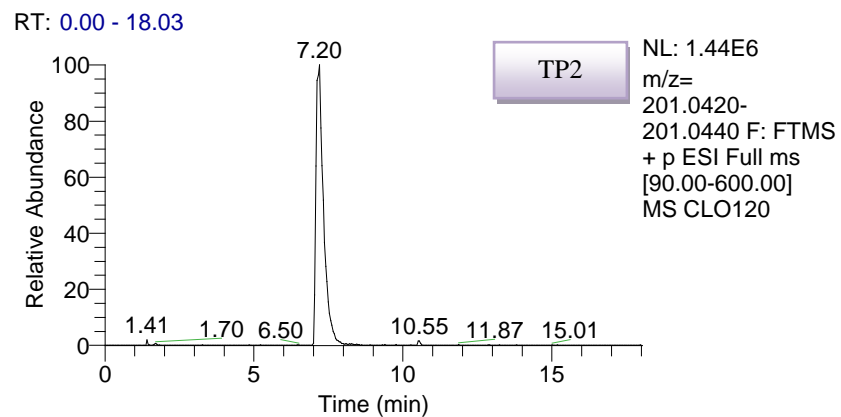
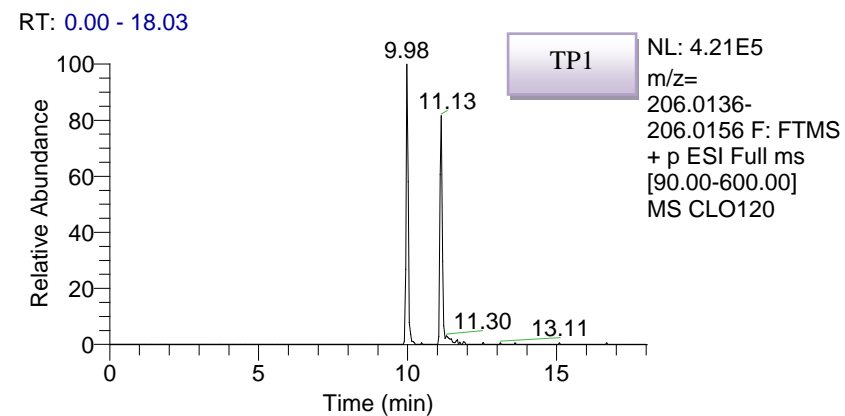
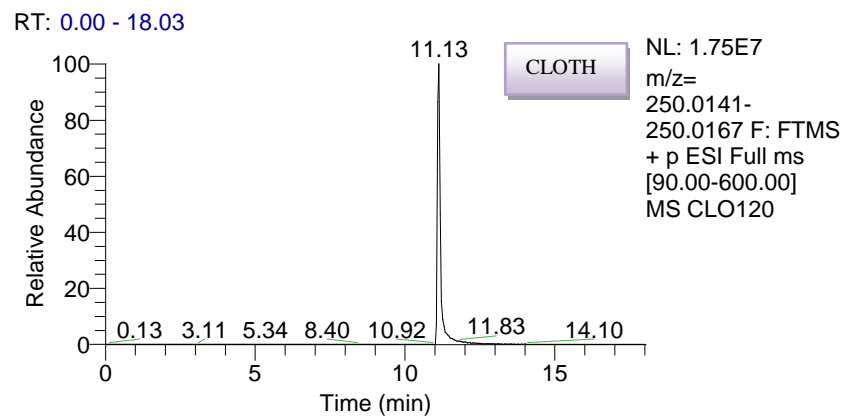
Για το προϊόν TP4 με $m/z [M+H]^+ = 221.0249$ η διαφορά ακριβούς μάζας του κατά 28.9905 από το μόριου του clothianidin ($[M+H]^+ = 250.0154$) υποδεικνύει την αντικατάσταση της νίτρο-ομάδας από μια υδροξυλομάδα. Το θραύσμα $MS^2 m/z 185.0486$ αντιστοιχούν στην απώλεια υδροχλωρίου. Στην βιβλιογραφία γίνεται αναφορά στον σχηματισμό του TP4 μέσω της φωτοδιάσπασης της μητρικής ένωσης σε υδατικά αιωρήματα εδαφών (Vogit & Jaeger, 2021).

Για το προϊόν TP5 με $m/z [M+H]^+ = 169.0539$ η διαφορά ακριβούς μάζας του κατά 80.9615 από το μόριου του clothianidin ($[M+H]^+ = 250.0154$) υποδεικνύει την απώλεια των ομάδων -Cl και -NO₂. Το θραύσμα $MS^2 m/z 113.0161$ αντιστοιχούν στην απώλεια μέθυλοκυαναμιδίου (-C₂H₄N₂). Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το TP5 προκύπτει από την φωτοδιάσπαση του clothianidin σε υδατικά διαλύματα απιονισμένου νερού (Vogit & Jaeger, 2021).

Για το προϊόν TP6 με $m/z [M+H]^+ = 137.0817$ η διαφορά ακριβούς μάζας του κατά 112.9337 από το μόριου του clothianidin ($[M+H]^+ = 250.0154$) υποδεικνύει την απώλεια ομάδων -Cl και -NO₂ και την διάνοιξη του δακτυλίου της θειαζόλης με απώλειου του θείου προς τον τελικό σχηματισμό της τελικής δικυκλικής ένωσης. Το θραύσμα $MS^2 m/z 81.0440$ αντιστοιχούν στην απώλεια μέθυλοκυαναμιδίου (-C₂H₄N₂). Στην βιβλιογραφία έχει αναφερθεί το παραπροϊόν TP6 κατά την φωτοδιάσπαση του clothianidin στο νερό Verde-Koerts et al. (2010).

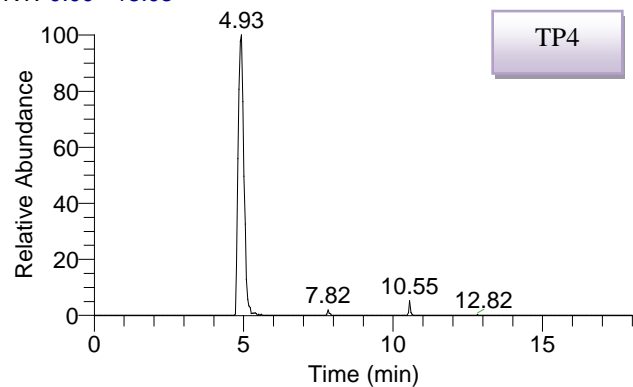
Πίνακας 5.4: Συγκεντρωτικά δεδομένα ταυτοποίησης των προϊόντων φωτολυτικής αποδόμησης του Chlothianidin σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα υδροεξανθρακώματος.

Ένωση/ Προϊόν	R _t	Ψευδο- μοριακό ιόν (M+H) ⁺	Μοριακός τύπος	Δ(ppm)	RDB	MS ²	Μοριακός τύπος	Δ(ppm)	RDB	MS ³	Μοριακός τύπος	Δ(ppm)	RDB
CHLT	11.12	250.0154 271.9972	C ₆ H ₉ O ₂ N ₅ ClS C ₆ H ₈ O ₂ N ₅ ClSNa	-2.358	4.5	220.0174	C ₆ H ₉ ON ₄ ClS	-2.867	4.0	158.0263	C ₆ H ₈ O ₂ NS	-4.656	3.5
						206.0145	C ₆ H ₉ ON ₃ ClS	-2.121	3.5	153.0224	C ₅ H ₅ N ₄ S	-3.355	5.5
						169.0537	C ₆ H ₉ N ₄ S	-3.038	4.5	127.0192	C ₄ H ₅ N ₃ S	-5.034	4.0
						168.0462	C ₆ H ₈ N ₄ S	-1.003	5.0	110.0706	C ₅ H ₈ N ₃	-6.031	3.5
						131.9665	C ₄ H ₃ NSCl	-3.138	3.5				
TP1	9.93	206.0146	C ₆ H ₉ ON ₃ ClS	-1.635	3.5	174.9723	C ₅ H ₄ ON ₂ ClS	-2.730	4.5	-	-	-	-
						148.9929	C ₄ H ₆ N ₂ ClS	-3.713	2.5				
						131.9664	C ₄ H ₃ NCIS	-3.820	3.5				
						119.9663	C ₃ H ₃ NCIS	-5.035	2.5				
						113.0162	C ₄ H ₅ N ₂ S	-5.269	3.5				
TP2	7.12	201.0431	C ₆ H ₉ N ₄ O ₂ S	-5.087	4.5								
TP3	6.09	205.0307	C ₆ H ₁₀ N ₄ ClS	-1.274	3.5	188.0038	C ₆ H ₇ N ₃ ClS	-2.884	4.5				
						169.0537	C ₆ H ₉ N ₄ S	-2.979	4.5				
						163.0086	C ₅ H ₈ N ₂ ClS	-3.087	2.5				
						148.9930	C ₄ H ₆ N ₂ ClS	-3.377	2.5				
						131.9664	C ₄ H ₃ NCIS	-3.971	3.5				
						113.0162	C ₄ H ₅ N ₂ S	-5.623	3.5				
						113.0162	C ₄ H ₅ N ₂ S	-5.623	3.5				
TP4	4.93	221.0249	C ₆ H ₁₀ ON ₄ ClS	-4.280	3.5	185.0486	C ₆ H ₉ ON ₄ S	-2.962	4.5	86.0055	C ₃ H ₄ NS	-4.609	2.5
						168.0458	C ₆ H ₈ N ₄ S	-3.978	5.0				
						164.9879	C ₄ H ₆ ON ₂ ClS	-2.835	2.5				
						131.9663	C ₄ H ₃ NCIS	-4.805	3.5				
						129.0112	C ₄ H ₅ ON ₂ S	-4.341	3.5				
						113.0161	C ₄ H ₅ N ₂ S	-6.242	3.5				
						113.0161	C ₄ H ₅ N ₂ S	-6.242	3.5				
TP5	1.66	169.0539	C ₆ H ₉ N ₄ S	-2.091	4.5	113.0161	C ₄ H ₅ N ₂ S	-5.800	3.5				
TP6	1.37	137.0817	C ₆ H ₉ N ₄	-3.45	4.5	81.0440	C ₄ H ₅ N ₂	-8.449	3.5				



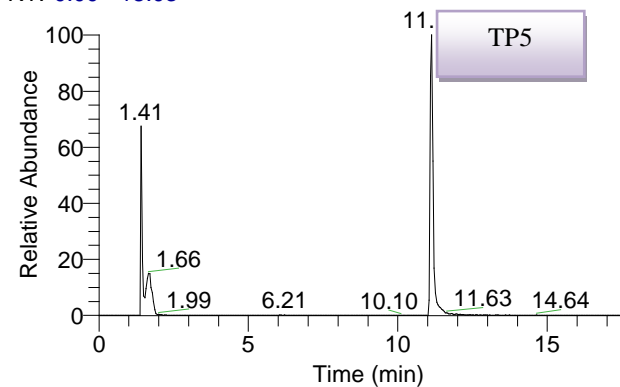
Σχήμα 5.8: Χρωματογραφήματα επιλεγμένων ιόντων του clothianidin και των προϊόντων της φωτολυτικής διάσπασης (Transformation products, TPs).

RT: 0.00 - 18.03



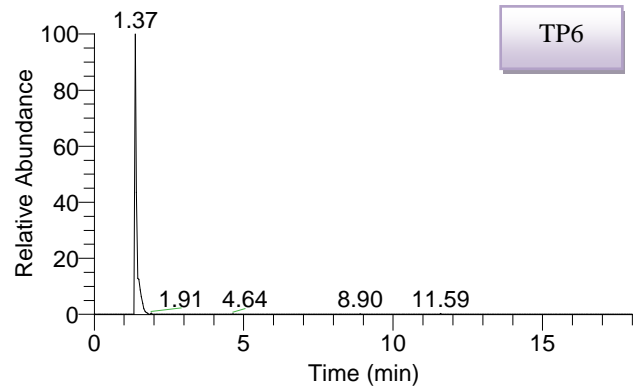
TP4 NL: 7.35E5
m/z=
221.0238-
221.0260 F: FTMS
+ p ESI Full ms
[90.00-600.00]
MS CLO120

RT: 0.00 - 18.03



TP5 NL: 2.59E6
m/z=
169.0531-
169.0547 F: FTMS
+ p ESI Full ms
[90.00-600.00]
MS CLO120

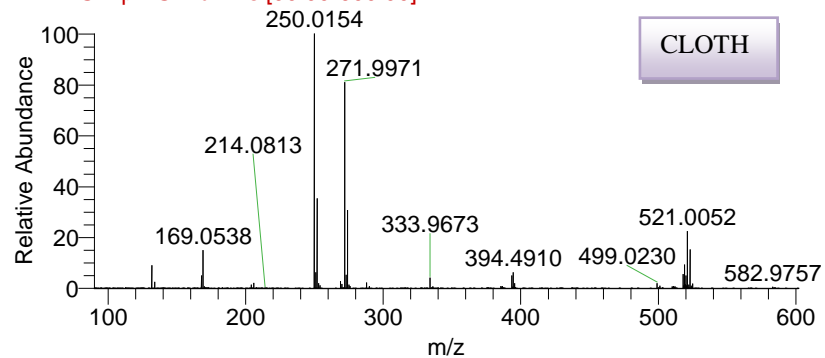
RT: 0.00 - 18.03



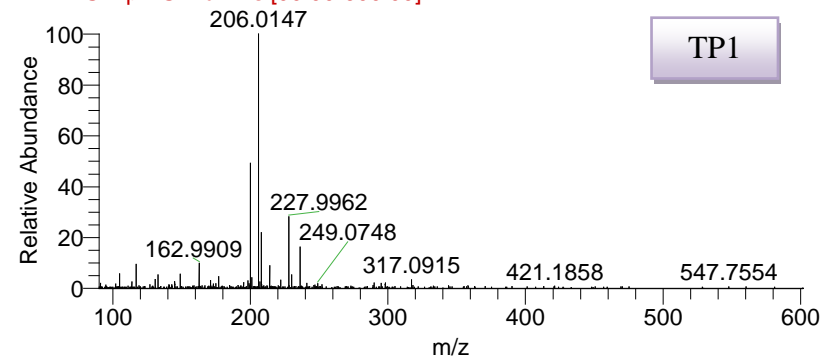
TP6 NL: 1.04E6
m/z=
137.0810-
137.0824 F: FTMS
+ p ESI Full ms
[90.00-600.00]
MS CLO120

(συνέχεια)

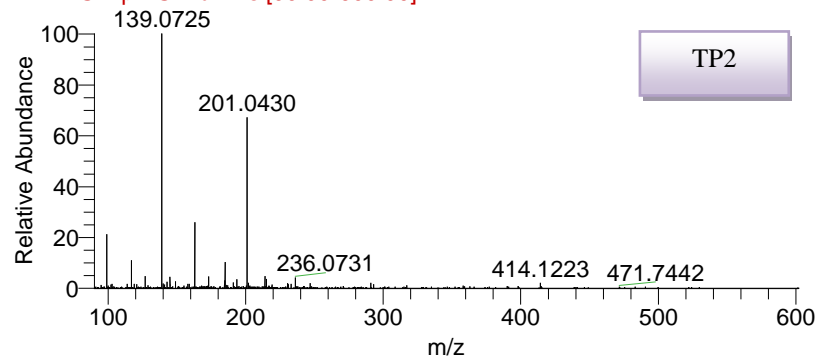
CLO120 #808 RT: 11.13 AV: 1 SB: 133 9.90-15.42 NL: 1.62E7
F: FTMS + p ESI Full ms [90.00-600.00]



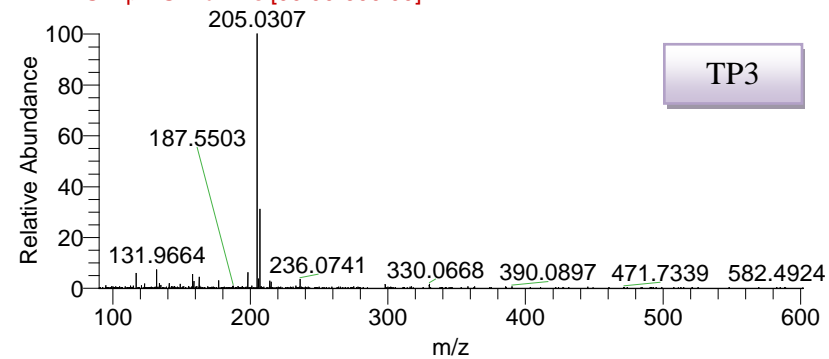
CLO120 #724 RT: 9.98 AV: 1 SB: 30 9.36-10.58 NL: 3.88E5
F: FTMS + p ESI Full ms [90.00-600.00]



CLO120 #535 RT: 7.37 AV: 1 SB: 91 6.22-9.98 NL: 6.07E5
F: FTMS + p ESI Full ms [90.00-600.00]

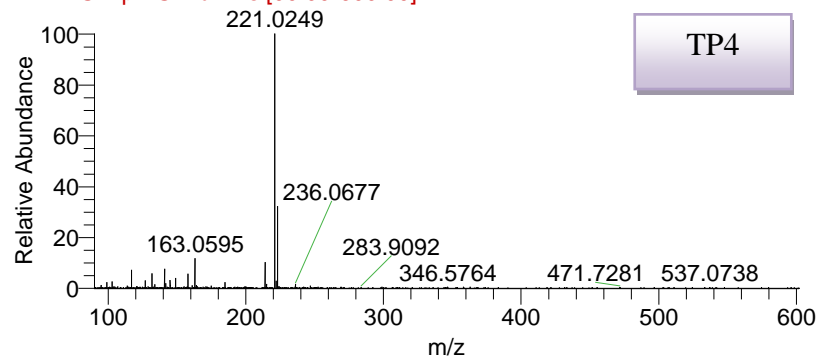


CLO120 #442 RT: 6.09 AV: 1 SB: 43 5.22-7.03 NL: 6.72E5
F: FTMS + p ESI Full ms [90.00-600.00]

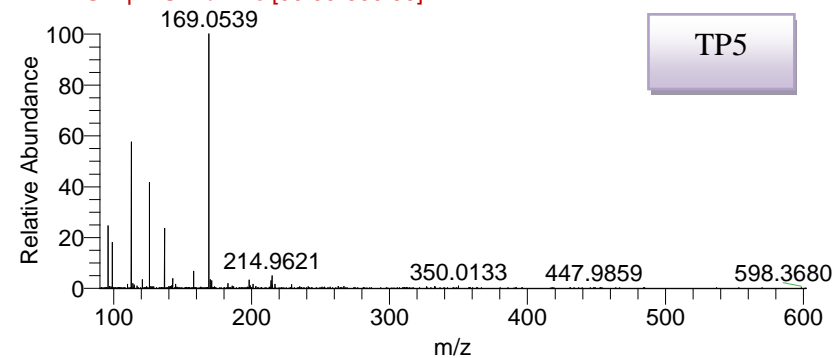


Σχήμα 5.9: Φάσματα μάζας του clothianidin και των προϊόντων της φωτολυτικής διάσπασης (Transformation products, TPs).

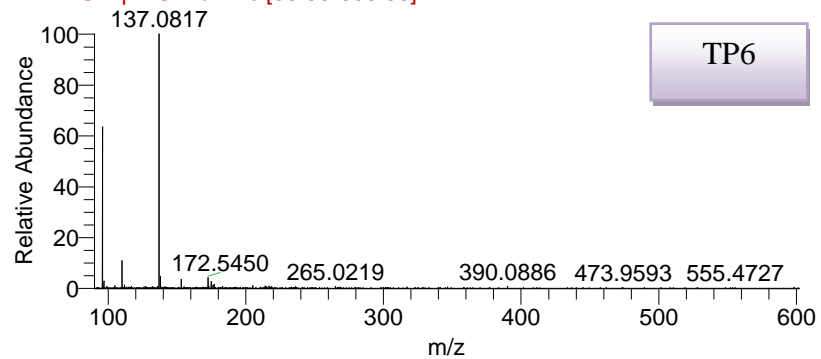
CLO120 #355 RT: 4.89 AV: 1 SB: 35 5.62-7.07 NL: 6.95E5
F: FTMS + p ESI Full ms [90.00-600.00]



CLO120 #103 RT: 1.41 AV: 1 SB: 27 1.11-2.20 NL: 1.52E6
F: FTMS + p ESI Full ms [90.00-600.00]

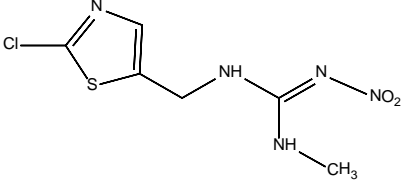
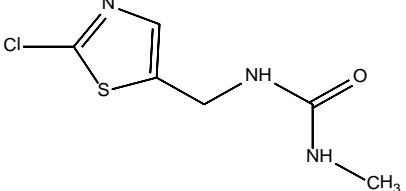
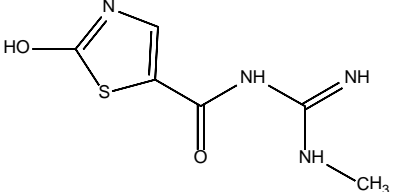
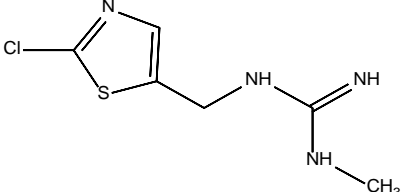
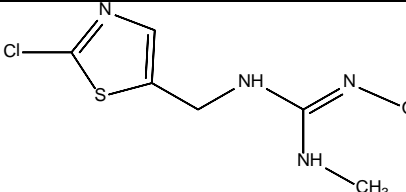
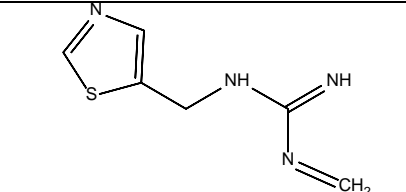
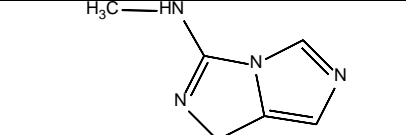


CLO120 #100 RT: 1.37 AV: 1 SB: 23 1.04-1.96 NL: 9.47E5
F: FTMS + p ESI Full ms [90.00-600.00]



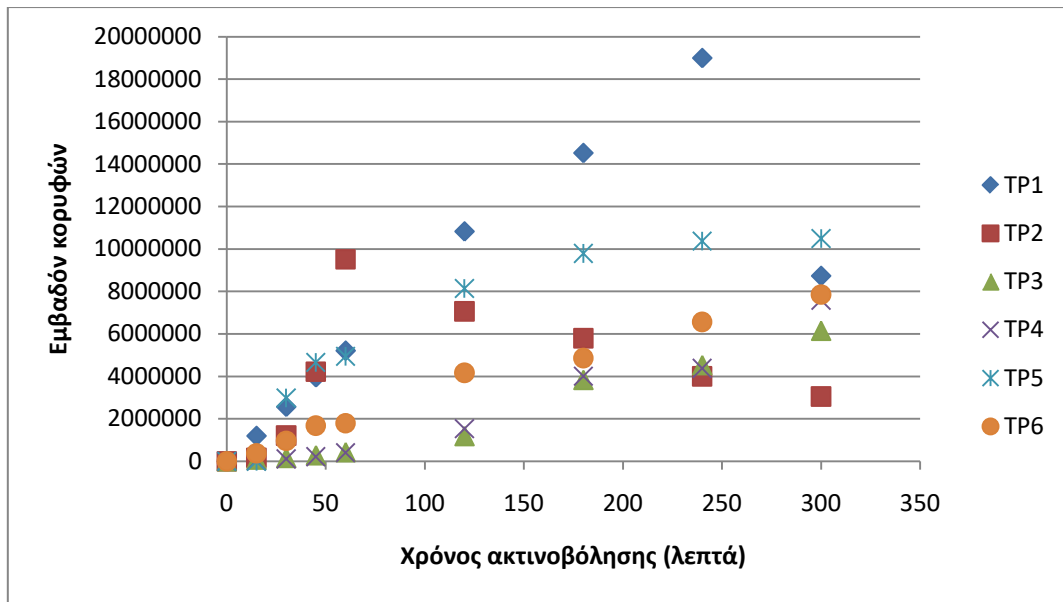
(συνέχεια)

Πίνακας 5.5: Προτεινόμενες δομές των προϊόντων φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin που ταυτοποιήθηκαν με την χρήση LC-MS-LIT-Orbitrap και διεργασίες μετασχηματισμού στις οποίες έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία.

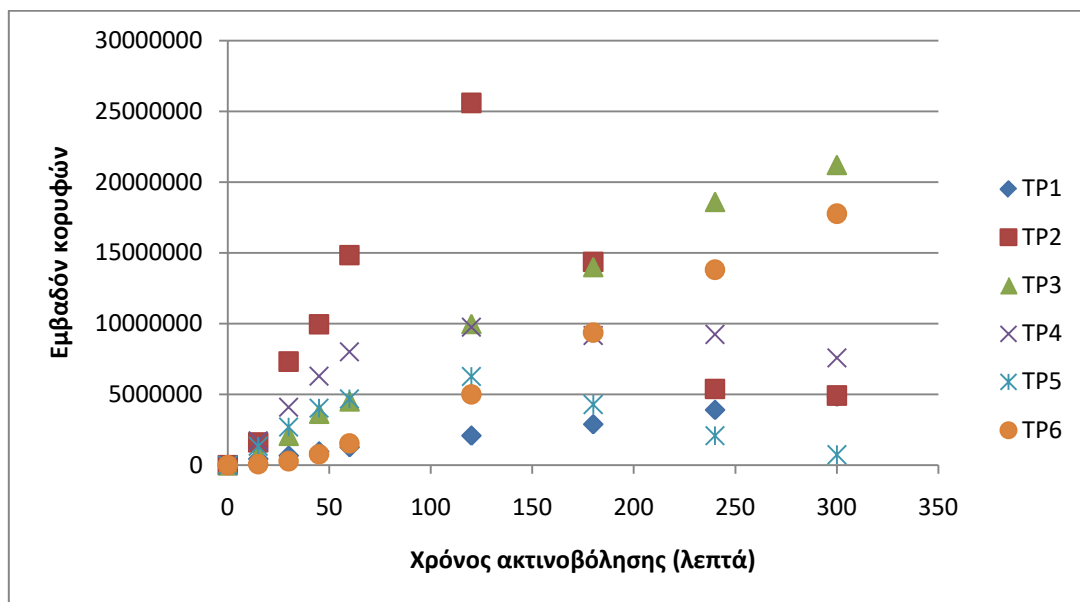
Ένωση-Προϊόν αποδόμησης	Δομή - Προτεινόμενη δομή	Διεργασία μετασχηματισμού/ υπόστρωμα	Αναφορά
Clothianidin		Φωτοδιάσπαση / νερό μεθανόλη	Li et al., 2018
TP1		Φωτοκατάλυση(TiO ₂)/ νερό	Kralj et al., 2019 Žabar et al., 2012
TP2		-	Καμία αναφορά
TP3		Φωτοδιάσπαση / νερό	Vogit & Jaeger, 2021
TP4		Φωτοδιάσπαση / έδαφος	Vogit & Jaeger, 2021
TP5		Φωτοδιάσπαση / έδαφος	Vogit & Jaeger, 2021
TP6		Φωτοδιάσπαση/νερό	Verde-Koerts et al., 2010

Οι κινητικές σχηματισμού και εξέλιξης των προϊόντων αποδόμησης σε αιωρήματα υδροεξανθρακώματος και σε αποσταγμένο νερό δίνονται στα σχήματα 5.10 και 5.11. Πιο αναλυτικά η σύγκριση των κινητικών μεταξύ των δυο υποστρωμάτων ανά προϊόν αποδόμησης δίνεται στα σχήματα 5.12-5.17. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί η κινητική σχηματισμού και εξέλιξης εξαρτάται σημαντικά από το υπόστρωμα. Ο σχηματισμός των προϊόντων TP1 και TP5 φαίνεται να ευνοείται σε διεργασίες άμεσης φωτόλυσης ενώ τα προϊόντα TP3, TP4 και TP6 να σχηματίζονται είτε γρηγορότερα είτε σε μεγαλύτερο ποσοστό σε διεργασίες έμμεσης φωτόλυσης δηλαδή παρουσία των υδροεξανθρακωμάτων. Παρομοίως στην βιβλιογραφία τα TP1, TP3, TP4, TP5 και TP6 έχουν αναφερθεί ως προϊόντα φωτολυτικής αποδόμησης.

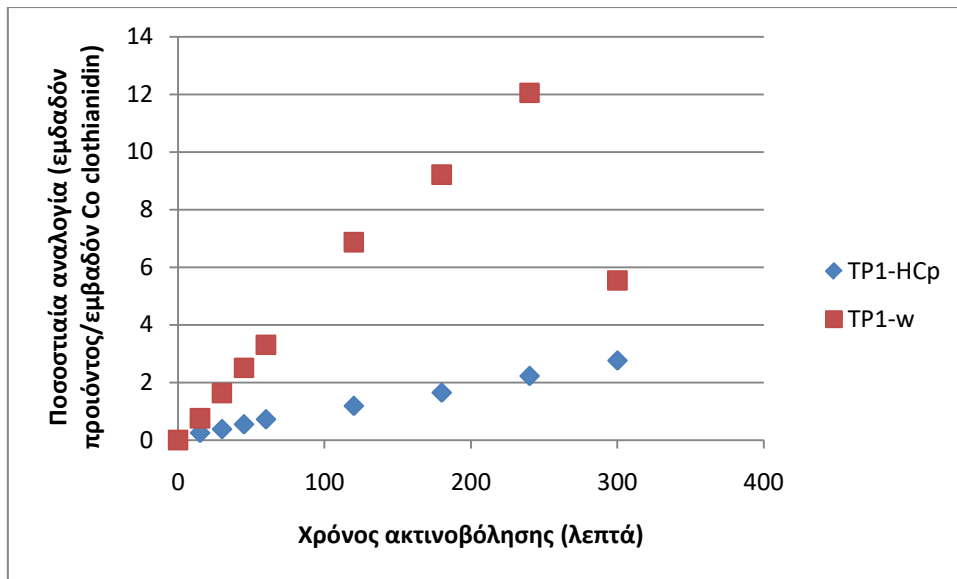
Σύμφωνα με τα παραπάνω οι προτεινόμενες πορείες φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin παρουσιάζονται στο σχήμα 5.18. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία και με τον προσδιορισμό των ιόντων που πραγματοποιήθηκε με ιοντική χρωματογραφία και στο τέλος της χρονικής περιόδου των 300 λεπτών ακτινοβολήσης η ποσοστιαία απελευθέρωση των ετεροατόμων βρέθηκε 4%, 11% και 13% για τα θειικά, νιτρικά και γλωριούχα, αντίστοιχα.



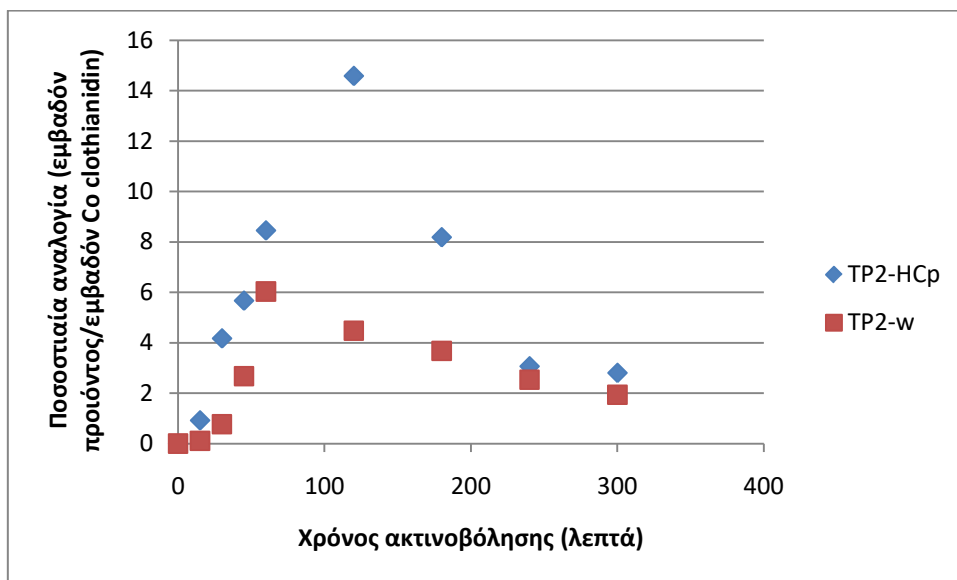
Σχήμα 5.10: Διάγραμμα κινητικών σχηματισμού και εξέλιξης των προϊόντων φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin (10 mgL^{-1}) σε αποσταγμένο νερό.



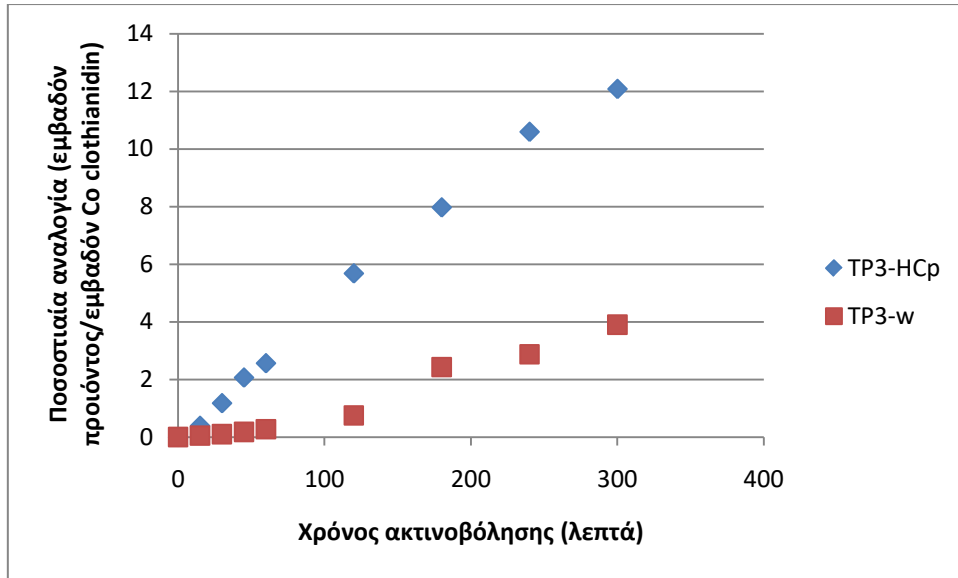
Σχήμα 5.11: Διάγραμμα κινητικών σχηματισμού και εξέλιξης των προϊόντων φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin (10 mgL^{-1}) σε υδατικό αιώρημα (200 mgL^{-1}) υδροεξανθρακώματος.



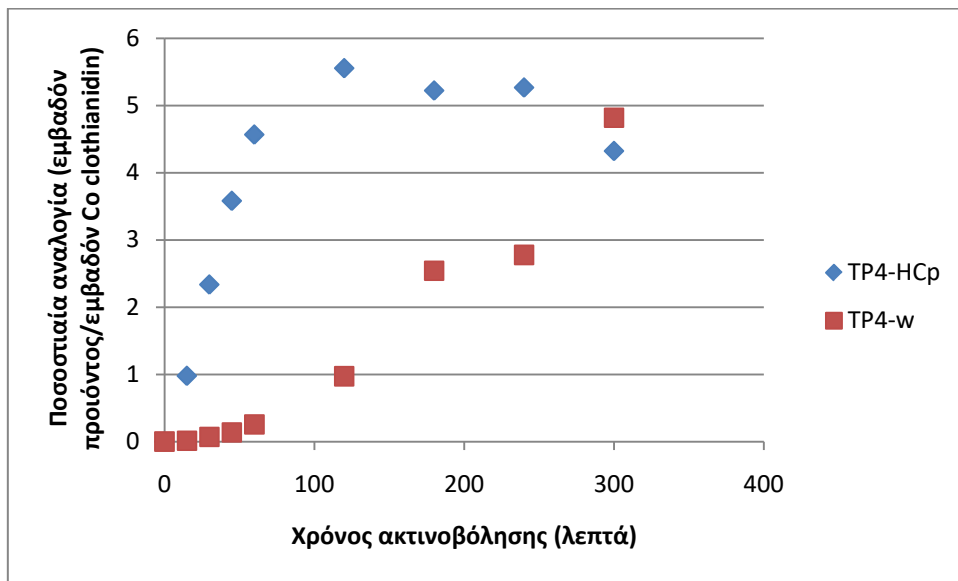
Σχήμα 5.12: Σχετική αναλογία σχηματισμού και εξέλιξης του TP1 σε σχέση με την μητρική ένωση clothianidin σε αιωρήματα υδροεξανθρακώματος (HCr) και σε αποσταγμένο νερό (w).



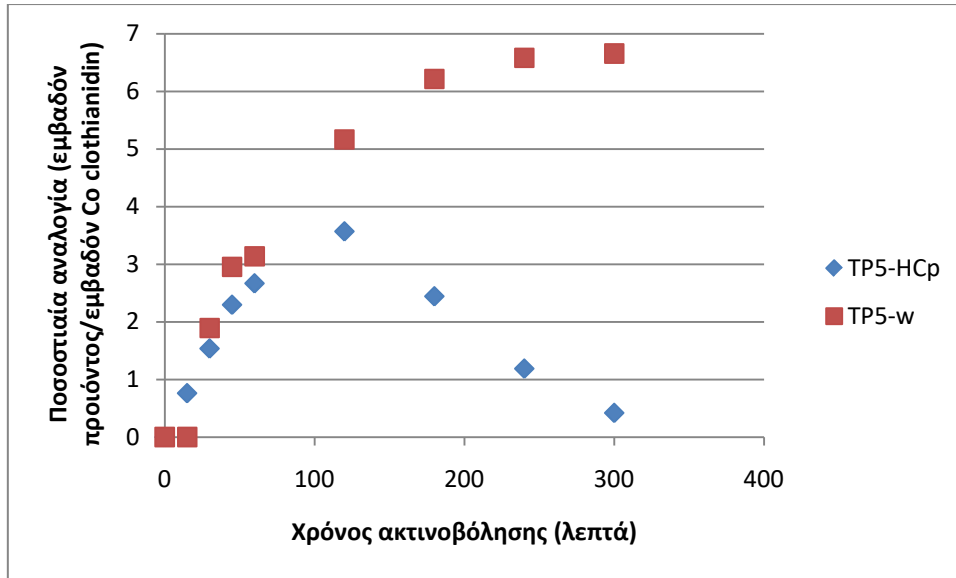
Σχήμα 5.13: Σχετική αναλογία σχηματισμού και εξέλιξης του TP2 σε σχέση με την μητρική ένωση clothianidin σε αιωρήματα υδροεξανθρακώματος (HCr) και σε αποσταγμένο νερό (w).



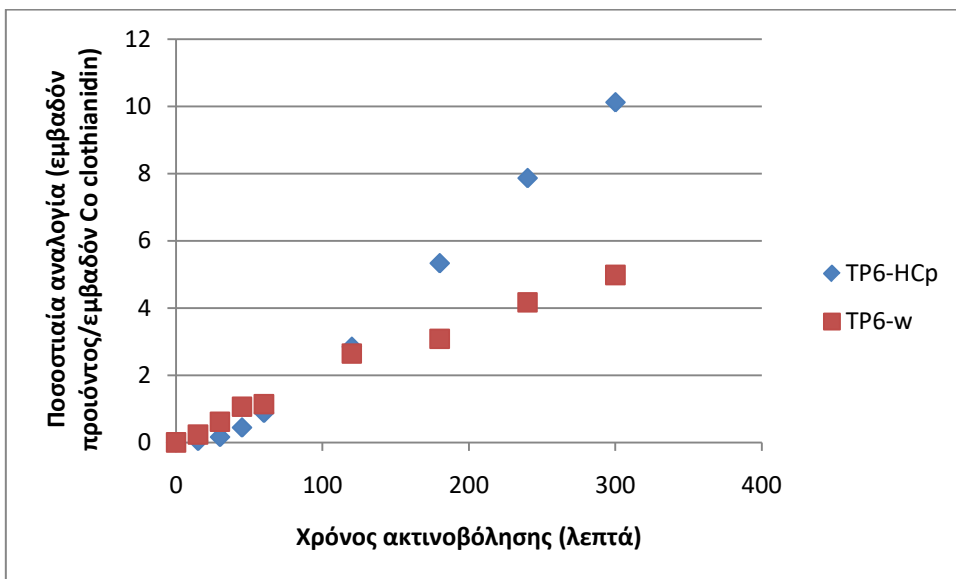
Σχήμα 5.14: Σχετική αναλογία σχηματισμού και εξέλιξης του TP3 σε σχέση με την μητρική ένωση clothianidin σε αιωρήματα υδροεξανθρακώματος (HCr) και σε αποσταγμένο νερό (w).



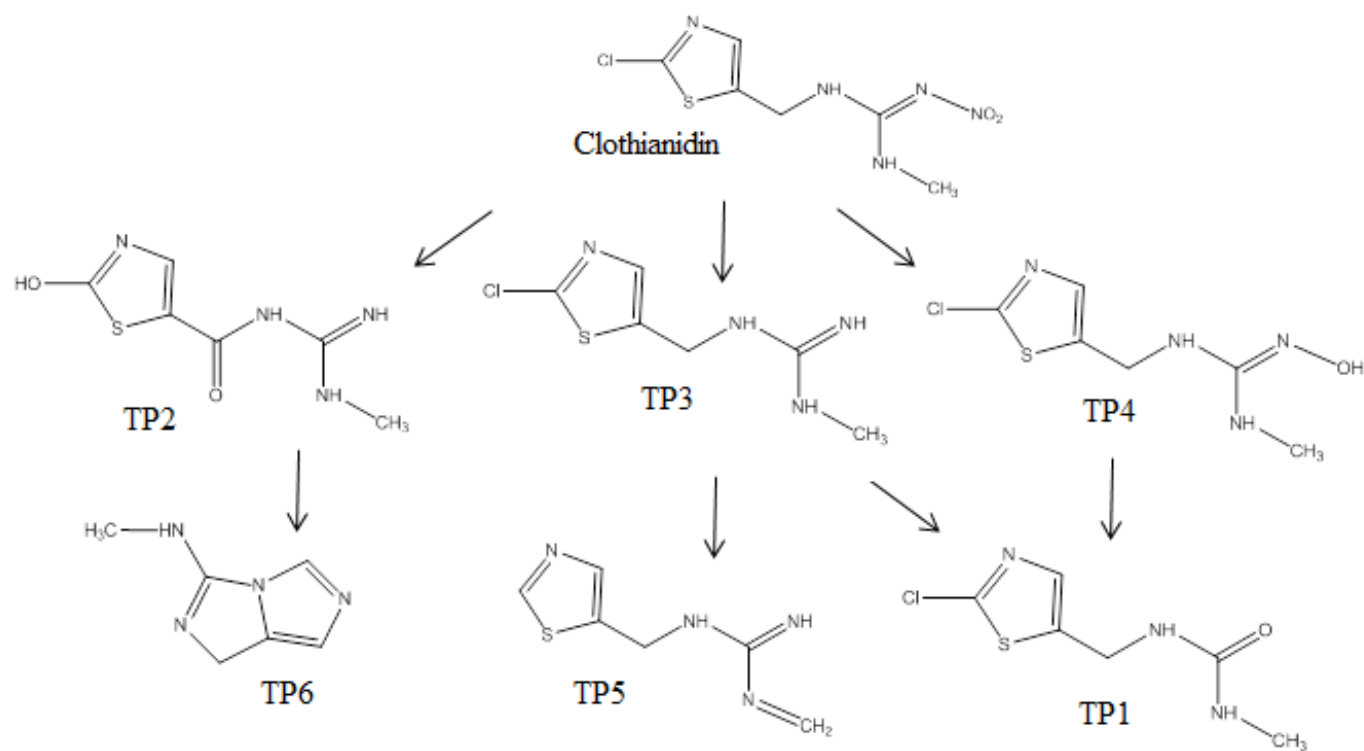
Σχήμα 5.15: Σχετική αναλογία σχηματισμού και εξέλιξης του TP4 σε σχέση με την μητρική ένωση clothianidin σε αιωρήματα υδροεξανθρακώματος (HCr) και σε αποσταγμένο νερό (w).



Σχήμα 5.16: Σχετική αναλογία σχηματισμού και εξέλιξης του TP5 σε σχέση με την μητρική ένωση clothianidin σε αιωρήματα υδροξυανθρακώματος (HCr) και σε αποσταγμένο νερό (w).



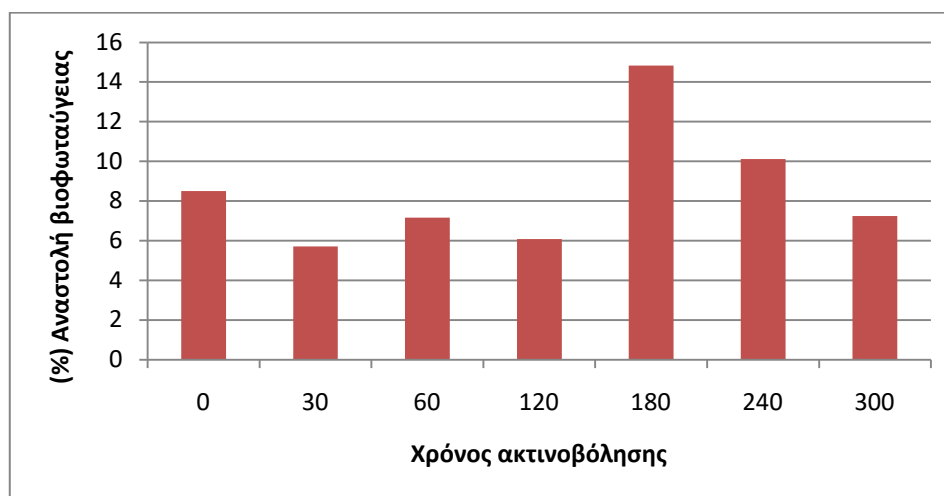
Σχήμα 5.17: Σχετική αναλογία σχηματισμού και εξέλιξης του TP6 σε σχέση με την μητρική ένωση clothianidin σε αιωρήματα υδροξυανθρακώματος (HCr) και σε αποσταγμένο νερό (w).



Σχήμα 5.18: Προτεινόμενες πορείες φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin σε υδατικά αιωρήματα υδροεξανθρακώματος και σε αποσταγμένο νερό.

5.5. Μεταβολή της τοξικότητας κατά την φωτολυτική διάσπαση του clothianidin

Η φωτολυτική αποδόμηση του clothianidin διερευνήθηκε περαιτέρω με τη μελέτη της μεταβολής της τοξικότητας στα διάφορα στάδια της φωτολυτικής διεργασίας σε αποσταγμένο νερό. Ο έλεγχος της τοξικότητας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του βακτηρίου *Vibrio Fischeri*. Η μεταβολή της τοξικότητας πριν και κατά τη διάρκεια της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin παρουσιάζεται στο σχήμα 5.19. Η μεγαλύτερη αναστολή της βιοφωταύγειας και επομένως η μεγαλύτερη τοξικότητα παρατηρείται στα 180 λεπτά ενώ η επί τοις εκατό αναστολή που καταγράφεται είναι 14.8%. Το ποσοστό αναστολής στο αρχικό διάλυμα είναι 8.5% ενώ μετά το πέρας της φωτολυτικής διεργασίας είναι 7.2%, παρουσιάζοντας μια μικρή μείωση. Παρατηρείται ότι το clothianidin παρουσιάζει ως ένωση μια τοξικότητα και παρά το γεγονός ότι φωτοδιασπάται με το πέρας του χρόνου, σύμφωνα με την κινητική της φωτόλυσής του, το διάλυμα του clothianidin δεν αποτοξικοποιείται πλήρως γεγονός που οφείλεται στα παραπροϊόντα που παράγονται.



Σχήμα 5.19: Μεταβολή του ποσοστού αναστολής της βιοφωταύγειας του βακτηρίου *Vibrio fisheri* κατά την φωτολυτική αποδόμηση του clothianidin σε αποσταγμένο νερό.

Οι Voigt & Jaeger (2021) μελέτησαν την τοξικότητα των φωτοεπαγόμενων προϊόντων μετασχηματισμού τεσσάρων νεονικοτινοειδών, συμπεριλαμβανομένου και του clothianidin, με την μέθοδο QSAR. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το προγνωστικό μοντέλο Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR) για την

υδρόβια τοξικότητα. Τα πειράματα φωτοδιάσπασης πραγματοποιήθηκαν με λαμπτήρα υδραργύρου χαμηλής πίεσης και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα παραπροϊόντα του clothianidin που προκύπτουν, χαρακτηρίζονται πιο τοξικά από την μητρική ένωση άρα αυξάνουν την τοξικότητα γεγονός που συνάδει με τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης διατριβής.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η επίδραση υδατικών αιωρημάτων και εκπλυμάτων υδροεξανθρακώματος στην φωτολυτική αποδόμηση του εντομοκτόνου clothianidin. Το συγκεκριμένο εντομοκτόνο χρησιμοποιήθηκε λόγω της εκτεταμένης χρήσης του στη γεωργία, της εμμονής του στο περιβάλλον και του δυναμικού μεταφοράς αλλά και της τοξικότητας του. Από την άλλη πλευρά, το υδροεξανθράκωμα μελετήθηκε εξαιτίας της χρήσης του ως εδαφοβελτιωτικό και της ικανότητάς του να μειώνει τις συγκεντρώσεις οργανικών ρύπων που βρίσκονται στο έδαφος. Το υδροεξανθράκωμα που χρησιμοποιήθηκε είχε παραχθεί με την μέθοδο της υδροθερμικής ανθρακοποίησης (HTC) με πρώτη ύλη ξηρή ελαιοπυρήνα.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των σωματιδίων του υδροεξανθρακώματος. Η σύγκριση των φασμάτων των σωματιδίων που ήταν εκπλυμένα με νερό με εκείνα που ήταν εκπλυμένα με ακετόνη και υδροχλώριο – υδροφθόριο αντίστοιχα υποδεικνύουν την ύπαρξη διαλυτής οργανικής ύλης στην επιφάνεια του υδροεξανθρακώματος.

Η φωτολυτική αποδόμηση του εντομοκτόνου clothianidin [$C_{0(\text{CLOTH})} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$] μελετήθηκε εντός υδατικών αιωρημάτων και εκπλυμάτων υδροεξανθρακώματος καθώς και σε αποσταγμένο νερό. Η κινητική αποδόμησης του clothianidin σε όλα τα υδατικά συστήματα που μελετήθηκαν ακολούθησε κινητική πρώτης τάξης $C_t = C_0 e^{-kt}$.

Η σταθερά της φωτολυτικής αποδόμησης του εντομοκτόνου εντός των υδατικών αιωρημάτων υδροεξανθρακώματος αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων του. Ωστόσο, οι σταθερές αποδόμησης ήταν μικρότερες σε σύγκριση με την σταθερά αποδόμησης του clothianidin εντός αποσταγμένου νερού με εξαίρεση το υδατικό αιώρημα HCp-200 όπου έλαβε περίπου την ίδια τιμή.

Στα υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος η σταθερά της φωτολυτικής αποδόμησης παρουσίασε αρχικά αύξηση με την αύξηση της συγκέντρωσης του υδροεξανθρακώματος μέχρι 100 mg L^{-1} (διαλύματα HCw-50 και HCw-100) και σταθεροποίηση στις δυο επόμενες συγκεντρώσεις 200 και 400 mg L^{-1} (διαλύματα HCw-200 και HCw-400).

Από την σύγκριση των σταθερών ταχύτητας των υδατικών αιωρημάτων και εκπλυμάτων ανά ζεύγη προέκυψε ότι ο ρυθμός φωτοδιάσπασης των υδατικών

εκπλυμάτων HCw-50 και HCw-100 ήταν ταχύτερος σε σύγκριση με τα αντίστοιχα υδατικά αιωρήματα, HCp-50 και HCp-100, ενώ ο ρυθμός φωτοδιάσπασης των HCw-200 και HCw-400 είναι βραδύτερος σε σχέση με τα υδατικά αιωρήματα HCp-200 και HCp-400.

Η σύγκριση των παραπάνω αποτελεσμάτων οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη υδροεξανθρακώματος στα υδατικά διαλύματα προκαλεί υστέρηση του ρυθμού φωτοδιάσπασης του εντομοκτόνου clothianidin με την διαλυμένη οργανική ουσία του υδροεξανθρακώματος να προκαλεί την επιβράδυνση του ρυθμού φωτοδιάσπασης του εντομοκτόνου δρώντας κυρίως ως οπτικό φίλτρο ενώ η παρουσία των αιωρούμενων σωματιδίων έχει διττή επίδραση ως οπτικό φίλτρο αλλά και ως φωτοευασθητοποιητής.

Με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας - φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας με αναλυτή τροχιακής παγίδας (Orbitrap) ταυτοποιήθηκε ο σχηματισμός 6 προϊόντων διάσπασης και μετασχηματισμού του clothianidin κατά την φωτολυτική του διεργασία. Συγκρίνοντας τις κινητικές σχηματισμού και εξέλιξης των προϊόντων αποδόμησης σε αιωρήματα υδροεξανθρακώματος και σε αποσταγμένο νερό. παρατηρηθεί η κινητική σχηματισμού και εξέλιξης εξαρτάται σημαντικά από το υπόστρωμα. Ο σχηματισμός των προϊόντων TP1 και TP5 φαίνεται να ευνοείται σε διεργασίες άμεσης φωτόλυσης ενώ τα προϊόντα TP3, TP4 και TP6 να σχηματίζονται είτε γρηγορότερα είτε σε μεγαλύτερο ποσοστό σε διεργασίες έμμεσης φωτόλυσης δηλαδή παρουσία των υδροεξανθρακωμάτων. Με βάση τα παραπάνω προτάθηκαν οι πορείες της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία και με τον προσδιορισμό των ιόντων που πραγματοποιήθηκε με ιοντική χρωματογραφία και στο τέλος της χρονικής περιόδου των 300 λεπτών ακτινοβόλησης η ποσοστιαία απελευθέρωση των ετεροατόμων βρέθηκε 4%, 11% και 13% για τα θειικά, νιτρικά και χλωριούχα, αντίστοιχα.

Η δοκιμή της τοξικότητας η οποία πραγματοποιήθηκε πριν και κατά την διάρκεια της φωτολυτικής αποδόμησης του clothianidin έδειξε ότι η υψηλότερη τοξικότητα παρουσιάζεται στα 180 λεπτά με ποσοστό 14,8%. Το ποσοστό αναστολής στο αρχικό διάλυμα είναι 8,5% ενώ μετά το πέρας της φωτολυτικής διεργασίας είναι 7,2%, παρουσιάζοντας μια μικρή μείωση. Παρατηρείται ότι κατά την φωτολυτική επεξεργασία του αρχικού διαλύματος clothianidin η τοξικότητα δεν μειώνεται γεγονός που αποδίδεται στην τοξικότητα των σχηματιζόμενων παραπροϊόντων.

Το clothianidin είναι μια ανθεκτική και ευκίνητη ένωση, σταθερή στην υδρόλυση και έχει σημαντική πιθανότητα έκπλυσης στα υπόγεια ύδατα και μεταφοράς μέσω απορροής σε επιφανειακά υδάτινα σώματα. Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το clothianidin χρησιμοποιείται ευρέως στην γεωργία, το ενδιαφέρον περαιτέρω έρευνας θα πρέπει να στραφεί στον προσδιορισμό της επίδρασης των υδροεξανθρακωμάτων στις διεργασίες αποδόμησης και μεταφοράς στο περιβάλλον με απότερο σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη Βιβλιογραφία

Abel, S., A. Peters, S. Trinks, H. Schonsky, M. Facklam, G. Wessolek. 2013. Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. *Geoderma*, 202-203:183–191.

Agegnehu, G., A.K. Srivastava, M.I. Bird. 2017. The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: a review. *Applied Soil Ecology*, 119:156–170.

Akhtar, J. & N.A.S. Amin. 2011. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3):1615–1624.

Akhtar, J. & N.A.S. Amin. 2012. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16:5101-5109.

Álvarez, M.L., G. Gascó, C. Plaza, J. Paz-Ferreiro, A. Méndez. 2017. Hydrochars from biosolids and urban wastes as substitute materials for peat. *Land Degradation & Development*, 28:2268–2276.

Altieri, M.A. 1999. The ecological role of biodiversity in agroecosystems. *Agriculture Ecosystem & Environment*, 74:19–31.

Anadón, A., I. Ares, M. Martínez, M.R Martínez-Larrañaga, M.A. Martínez. 2020. Chapter Four - Neurotoxicity of Neonicotinoids. *Advances in Neurotoxicology*, 4:167-207.

Anderegg, W.R., J.W. Prall, J. Harold, S.H. Schneider. 2010. Expert credibility in climate change. *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 107:12107-12109.

Andert, J. & J. Mumme. 2015. Impact of pyrolysis and hydrothermal biochar on gas-emitting activity of soil microorganisms and bacterial and archaeal community composition. *Applied Soil Ecology*, 96:225-239.

Baker, K.S. & R.C. Smith. (1982). Bio-optical classification and model of natural waters. *Limnology Oceanography*, 27: 500-509.

Bargmann, I., M.C. Rillig, A. Kruse, J.M. Greef, M. Kücke. 2014a. Effects of hydrochar application on the dynamics of soluble nitrogen in soils and on plant availability. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177(1):48–58.

Bargmann, I., R. Martens, M.C. Rillig, A. Kruse, M. Kücke. 2014b. Hydrochar amendment promotes microbial immobilization of mineral nitrogen. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177(1):59–67.

Baronti, S., G. Alberti, F. Camin, I. Criscuoli, L. Genesio, R. Mass, F.P. Vaccari, L. Ziller, F. Miiglietta. 2017. Hydrochar enhances growth of poplar for bioenergy while marginally contributing to direct soil carbon sequestration. *GCB Bioenergy*, 9:1618-1626.

Bento, L.R., A.J.R. Castro, A.B. Moreira, O.P. Ferreira, M.C. Bisinoti, C.A. Melo. 2019. Release of nutrients and organic carbon in different soil types from hydrochar obtained using sugarcane bagasse and vinasse. *Geoderma*, 334:24–32.

Bonmatin, J.M., C. Giorio, V. Girolami, D. Goulson, D.P. Kreutzweiser, C. Krupke, M. Liess, E. Long, M. Marzaro, E.A. Mitchell, D.A. Noome, N. Simon-Delso, A. Tapparo. 2015. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. *Environmental Science and Pollution Research*, 22:35-67.

Boesten, J.J.T.I. 2017. Effects of aged sorption on pesticide leaching to groundwater simulated with PEARL. *Science of the Total Environment*, 576:498-507.

Bollag, J.M., C.J. Myers, R.D. Minard. 1992. Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. *The Science of the Total Environment*, 123-124:205-217.

Brand, S., F. Hardi, J. Kim, D.J. Suh. 2014. Effect of heating rate on biomass liquefaction: Differences between subcritical water and supercritical ethanol. *Energy*, 68:420–427.

Burakov, A.E., E.V. Galunin, I.V. Burakova, A.E. Kucherova, S. Agarwal, A.G. Tkachev, V.K. Gupta. 2018. Adsorption of heavy metals on conventional and

nanostructured materials for wastewater treatment purposes: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148:702-712.

Busch, D., C. Kammann, L. Grünhage, C. Müller. 2012. Simple biotoxicity tests for evaluation of carbonaceous soil additives: establishment and reproducibility of four test procedures. *Journal of Environmental Quality*, 41:1023–1032.

Busch, D., A. Stark, C.I. Kammann, B. Glaser. 2013. Genotoxic and phytotoxic risk assessment of fresh and treated hydrochar from hydrothermal carbonization compared to biochar from pyrolysis. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 97:59–66.

Busch, D. & B. Glaser. 2015. Stability of co-composted hydrochar and biochar under field conditions in a temperate soil. *Soil Use & Management*, 31:251–258.

Cao, D., Y. Sun, G. Wang. 2007. Direct carbon fuel cell: fundamentals and recent developments. *Journal of Power Sources*, 167:250-257.

Cao, X., K.S. Ro, J.A. Libra, C.I. Kammann, I. Lima, N. Berge, L. Li, Y. Li, N. Chen, J. Yang, B. Deng, J. Mao. 2013. Effects of biomass types and carbonization conditions on the chemical characteristics of Hydrochars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(39): 9401-9411.

Choudhry, G.G., A.A.M. Roof, O. Hutzinger. 1979. Mechanisms in sensitized photochemistry of environmental chemicals. *Toxicological & Environmental Chemistry Reviews*, 2(4), 259–302.

Chen, N., Y. Huang, X Hou, Z. Ai, L. Zhang. 2017. Photochemistry of hydrochar: reactive oxygen species generation and sulfadimidine degradation. *Environmental Science & Technology*, 51(19), 11278-11287.

Chretien, F., I. Giroux, G. Theriault, P. Gagnon, J. Corriveau. 2017. Surface runoff and subsurface tile drain losses of neonicotinoids and companion herbicides at edge-of-field. *Environmental Pollution*, 224:255-264.

Comoretto, L., B. Arfib, R. Talva, P. Chauvelon, M. Pichaud, S. Chiron, P. Hohener. 2008. Runoff of pesticides from rice fields in the Ile de Camargue (Rhône river delta, France): field study and modeling. *Environmental Pollution*, 151:486-493.

- Cooper, W.J. & R.G. Zika. 1983. Photochemical Formation of Hydrogen Peroxide in Surface and Ground Waters Exposed to Sunlight. *Science*, 220(4598):711–712.
- Decourtye, A. and J. Devillers. 2010. Ecotoxicity of Neonicotinoid Insecticides to Bees. *Insect Nicotinic Acetylcholine Receptors*, 683(8):85-95.
- Demir-Cakan, R., N. Baccile, M. Antonietti, M.M. Titirici. 2009. Carboxylate-Rich Carbonaceous Materials via One-Step Hydrothermal Carbonization of Glucose in the Presence of Acrylic Acid. *Chemistry of Materials*, 21(3):484–490.
- Donar, Y.O., E. Çağlar, A. Sınağ. 2016. Preparation and characterization of agricultural waste biomass based hydrochars. *Fuel*, 183:366–372.
- EFSA, European food safety authority. 2012. Scientific opinion on the science behind the development of a risk assessment of plant protection products on bees (*Apis mellifera*, *Bombus spp.* and solitary bees). EFSA J. 10, 2668.
- EFSA, Food Safety Authority. 2013. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance clothianidin. EFSA J. 11 (1), 3066.
- Eibisch, N., M. Helfrich, A. Don, R. Mikutta, A. Kruse, R. Ellerbrock, H. Flessa. 2013. Properties and degradability of hydrothermal carbonization products. *Journal of Environmental Quality*, 42:1565-1573.
- Eibisch, N., W. Durner, M. Bechtold, R. Fuß, R. Mikutta, S.K. Woche, M. Helfrich. 2015. Does water repellency of pyrochars and hydrochars counter their positive effects on soil hydraulic properties?. *Geoderma*, 245-246:31–39.
- Elaigwu, S.E., V. Rocher, G. Kyriakou, G.M. Greenway. 2014. Removal of Pb 21 and Cd21 from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis africana* shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20:3467-3473.
- Elaigwu, S.E. & G.M. Greenway. 2018. Characterization of Energy-Rich Hydrochars from Microwave-Assisted Hydrothermal Carbonization of Coconut Shell. *Waste and Biomass Valorization*, 10:1979–1987.
- EU, 2013. Commission Implementing Regulation (EU) No 485/201 of 24 May 2013 amending Implementing Regulation (EU) No 540/2011, as regards the conditions of

approval of the active substances clothianidin, thiamethoxam and imidacloprid, and prohibiting the use and sale of seeds treated with plant protection products containing those active substances (Official Journal of the European Union L 139/12, 25.5.2013).

Fakkaew, K., T. Koottatep, C. Polprasert. 2015. Effects of hydrolysis and carbonization reactions on hydrochar production. *Bioresource Technology*, 192:328–334.

Fan, Y., P.F. Liu, Z.Y. Huang, T.W. Jiang, K.L. Yao, R. Han. 2015. Porous hollow carbon spheres for electrode material of supercapacitors and support material of dendritic Pt electrocatalyst. *Journal of Power Sources*, 280:30-38.

Fang, J., L. Zhan, Y.S. Ok, B. Gao. 2018. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 57:15–21.

Fischer, J., T. Müller, A.K. Spatz, U. Greggers, B. Grünewald, R. Menzel. 2014. Neonicotinoids Interfere with Specific Components of Navigation in Honeybees. *PLOS ONE*, 9(3), e91364.

Flora, J.F.R., X. Lu, L. Li, J.R.V. Flora, N.D. Berge. 2013. The effects of alkalinity and acidity of process water and hydrochar washing on the adsorption of atrazine on hydrothermally produced hydrochar. *Chemosphere*, 93(9):1989–1996.

Fornes, F., R.M. Belda, A. Lidón. 2015. Analysis of two biochars and one hydrochar from different feedstock: focus set on environmental, nutritional and horticultural considerations. *Journal of Cleaner Production*, 86:40– 48.

Frimmel F.H. & D.P. Hessler. 1994. Photochemical Degradation of Triazine and Anilide Pesticides in Natural Waters. In: *Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp, and D.G. Crosby (Eds). pp. 137-147.

Funke, A. & F. Ziegler. 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 4(2):160-177.

Gajić, A. & H.J. Koch. 2012. Sugar beet (*Beta vulgaris* L.) growth reduction caused by hydrochar is related to nitrogen supply. *Journal of Environmental Quality*, 41: 1067-1075.

- Galkin, A.A. & V.V. Lunin. 2005. Subcritical and supercritical water: a universal medium for chemical reactions. *Russian Chemical Reviews*, 74(1):21–35.
- Gao, Y., X. Wang, J. Wang, X. Li, J. Cheng, H. Yang, H. Chen. 2013. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. *Energy*, 58:376-383.
- Gaskin, J.W., R.A. Speir, K. Harris, K.C. Das, R.D. Lee, L.A. Morris, D.S. Fisher. 2010. Effect of Peanut Hull and Pine Chip Biochar on Soil Nutrients, Corn Nutrient Status, and Yield. *Agronomy Journal*, 102(2):623–633.
- Gavrilescu, M. 2005. Review: Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Pesticides in the Environment*, 5(6):497-526.
- George, C., M. Wagner, M. Kücke, M.C. Rillig. 2012. Divergent consequences of hydrochar in the plant_soil system: arbuscular mycorrhiza, nodulation, plant growth and soil aggregation effects. *Applied Soil Ecology*, 59:68-72.
- Glaser, B., J. Lehmann, W. Zech. 2002. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. *Biol Fertil Soils*, 35(4):219–230.
- Goldstone, J.V., M.J. Pullin, S. Bertilsson, B.M. Voelker. 2002. Reactions of hydroxyl radical with humic substances: Bleaching, mineralization, and production of bioavailable carbon substrates. *Environmental Science & Technology*, 36:364-372.
- Guo, S., X. Dong, K. Liu, H. Yu, C. Zhu. 2015. Chemical, Energetic, and Structural Characteristics of Hydrothermal Carbonization Solid Products for Lawn Grass. *BioResources*, 10(3):4613-4625.
- Gustafson, D.I. 1989. Ground water ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8:339–357.
- He, C., J. Zhao, Y. Yang, J.Y.Wang. 2016. Multiscale characteristics dynamics of hydrochar from hydrothermal conversion of sewage sludge under sub-and near-critical water. *Bioresource Technology*, 211:486–493.

- He, C., A. Giannis, J.Y. Wang. 2013. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Applied Energy*, 111:257–266.
- Heilmann, S.M., L.R. Jader, M.J. Sadowsky, F.J. Schendel, M.G. von Keitz, K.J. Valentas. 2011. Hydrothermal carbonization of distiller's grains. *Biomass and bioenergy*, 35: 2526-2533.
- Hoekman, S.K., A. Broch, C. Robbins. 2011. Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass. *Energy & Fuels*, 25(4):1802–1810.
- Inoue, J., K. Chamberlain, R.H. Bromilow. 1998. Physicochemical factors affecting the uptake by roots and translocation to shoots of amine bases in barley. *Pesticide Science*, 54:8-21.
- Islam, A., S.H. Limon, M. Romić, A. Islam. 2021. Hydrochar-based soil amendments for agriculture: a review of recent progress. *Arabian Journal of Geosciences*, 14:102.
- Jain, A., R. Balasubramanian, M.P. Srinivasan. 2016. Hydrothermal Conversion of Biomass Waste to Activated Carbon with High Porosity: A Review. *Chemical Engineering Journal*, 283:789-805.
- Joussot-Dubien, J. & A. Kadiri. 1970. Photosensitized Oxidation of Ammonia by Singlet Oxygen in Aqueous Solution and in Seawater. *Nature*, 227:700-701.
- Kambo, H.S. and A. Dutta. 2015a. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45:359–378.
- Kambo, H.S. & A. Dutta. 2015b. Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel. *Energy Conversion and Management*, 105:746–755.
- Kammann, C., S. Ratering, C. Eckhard, C. Müller. 2012. Biochar and Hydrochar Effects on Greenhouse Gas (Carbon Dioxide, Nitrous Oxide, and Methane) Fluxes from Soils. *Journal of Environment Quality*, 41(4):1052–1066.

- Kang, S., X. Li, J. Fan, J. Chang. 2012. Characterization of Hydrochars Produced by Hydrothermal Carbonization of Lignin, Cellulose, D-Xylose, and Wood Meal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26):9023–9031.
- Kerr, R.A. & Quinn J.G. 1980. Chemical comparison of dissolved organic matter isolated from different oceanic environments. *Marine Chemistry*, 8(3):217-229.
- Khalil, M.I. & E.M. Baggs. 2005. CH₄ oxidation and N₂O emissions at varied soil water-filled pore spaces and headspace CH₄ concentrations. *Soil Biology & Biochemistry*, 37(10):1785–1794.
- Khan, T.A., A.S. Saadb, S.S. Jamaric, M.H.A. Rahimb, J.W. Parka, H.J. Kim. 2019. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*, 130:105384.
- Kieber, R.J., A. Li, P.J. Seaton. 1999. Production of Nitrite from the Photodegradation of Dissolved Organic Matter in Natural Waters. *Environmental Science & Technology*, 33(7):993–998.
- Kralja, M. B., E. G. Dilcanb, G. Salihoğlub, D. M. Mazurc, A. T. Lebedevc, P. Trebšea. 2019. Photocatalytic Degradation of Chlothianidin: Effect of Humic Acids, Nitrates and Oxygen. *Journal of Analytical Chemistry*, 74(14):1371-1377.
- Kudsk P. & J.C. Streibig, 2003. Herbicides – a two-edged sword. *Weed Research*, 43: 90–102.
- Kumar, S., V.A. Loganathan, R.B. Gupta, M.O. Barnett. 2011. An assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management*, 92:2504-2512.
- Kumar, M., A.O. Oyedun, A. Kumar. 2018. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81:1742-1770.
- Kurwadkar, S.T., D. Dewinne, R.Wheat, D.G. McGahan, F.L. Mitchell. 2013. Time dependent sorption behavior of dinotefuran, imidacloprid and thiamethoxam. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 48(4):237–242.

- Lambropoulou, D., D. Hela, A. Koltsakidou, I. Konstantinou. 2015. Overview of the pesticide residues in Greek rivers: Occurrence and environmental risk assessment. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 205-240.
- Leiva, J.A., P. Nkedi-Kizza, K.T. Morgan, D.M. Kadyampakeni. 2017. Imidacloprid transport and sorption nonequilibrium in single and multilayered columns of Immokalee fine sand. *PLOS ONE*, 12(8):e0183767.
- Li, M., W. Li, S. Liu. 2011. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose. *Carbohydrate Research*, 346(8):999–1004.
- Li, Y., Y. Li, Y. Liu, T. J. Ward. 2018. Photodegradation of clothianidin and thiamethoxam in agricultural soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 25:31318-31325.
- Liang, J.L., Y.H. Liu, J. Zhang. 2011. Effect of Solution pH on the Carbon Microsphere Synthesized by Hydrothermal Carbonization. *Procedia Environmental Sciences*, 11:1122-1127.
- Libra, J.A., K.S. Ro, C. Kammann, A. Funke, N.D. Berge, Y. Neubauer, M.M. Titirici, C. Fühner, O. Bens, J. Kern, K.H. Emmerich. 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1):71–106.
- Liu, Z., A. Quek, S.K. Hoekman, R. Balasubramanian. 2013. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103:943-949.
- Løes, A.K., J. Sandquist, G. Meyer. 2017. Elemental composition and phosphorus availability in hydrochars from seaweed and organic waste digestate. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science*, 68:57–66.
- Lu, X., J.R.V. Flora, N.D. Berge. 2014. Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource Technology*, 154:229–239.
- Luo, Y., W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghieu, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang. 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of Total Environment*, 473-474:619-641.

- Ma, X., B. Zou, M. Cao, S.L. Chen, C. Hu. 2014. Nitrogen-doped porous carbon monolith as a highly efficient catalyst for CO₂ conversion. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(43):18360-18366.
- Main, A.R., N.L. Michel, M.C. Cavallaro, J.V. Headley, K.M. Peru, C.A. Morrissey. 2016. Snowmelt transport of neonicotinoid insecticides to Canadian Prairie wetlands. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 215:76-84.
- Malghani, S., G. Gleixner, S.E. Trumbore. 2013. Chars produced by slow pyrolysis and hydrothermal carbonization vary in carbon sequestration potential and greenhouse gases emissions. *Soil Biology and Biochemistry*, 62:137–146.
- Malghani, S., E. Jüschke, J. Baumert, A. Thuille, M. Antonietti, S. Trumbore, G. Gleixner. 2015. Carbon sequestration potential of hydrothermal carbonization char (hydrochar) in two contrasting soils; results of a 1-year field study. *Biology and Fertility of Soils*, 51(1):123–134.
- Mansour, M., E. Feicht, P. Méallier. 1989. Improvement of the photostability of selected substances in aqueous medium. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 20-21(1):139–147.
- Mansour, M., E.A. Feicht, A. Behechti, K.W. Schramm, A. Kettrup. 1999. Determination photostability of selected agrochemicals in water and soil. *Chemosphere*, 39(4): 575-585.
- Megharaj M., B. Ramakrishnan, K. Venkateswarlu, N. Sethunathan, R. Naidu. 2011. Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective. *Environment International*, 37: 1362–1375.
- Melo, T.M., M. Bottlinger, E. Schulz, W.M. Leandro, S.B. de Oliveira, A.M. de Aguiar Filho, A. El-Naggar, N. Bolan, H. Wang, Y.S. Ok, J. Rinklebe. 2019. Management of biosolids-derived hydrochar (Sewchar): effect on plant germination, and farmers' acceptance. *Journal of Environmental Management*, 237:200–214.
- Miller, G.C. & R.G. Zepp. 1983. Extrapolating photolysis rates from the laboratory to the environment. *Residue Reviews*, 89–110.

- Minero, C., S. Chiron, G. Falletti, V. Maurino, E. Pelizzetti, R. Ajassa, M.E. Carlotti, D. Vione. 2007. Photochemical processes involving nitrite in surface water samples. *Aquatic Sciences*, 69(1):71–85.
- Missaoui, A., S. Bostyn, V. Belandriaa, B. Cagnon, B. Sarh, I. Gökalp. 2017. Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128:281-290.
- Mohanta, D. & M. Ahmaruzzaman. 2020. A novel Au-SnO₂-rGO ternary nanoheterojunction catalyst for UV-LED induced photocatalytic degradation of clothianidin: Identification of reactive intermediates, degradation pathway and in-depth mechanistic insight. *Journal of Hazardous Materials*, 397:122685
- Mørkved, P.T., P. Dörsch, T.M. Henriksen, L.R. Bakken. 2006. N₂O emissions and product ratios of nitrification and denitrification as affected by freezing and thawing. *Soil Biology & Biochemistry*, 38(12):3411–3420.
- Morrissey, C.A., P. Mineau, J.H. Devries, F. Sanchez-Bayo, M. Liess, M.C. Cavallaro, K. Liber. 2015. Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review. *Environment International*, 74: 291–303.
- Moschet, C., I. Wittmer, J. Simovic, M. Junghans, A. Piazzoli, H. Singer, C. Stamm, C. Leu, J. Hollender. 2014. How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. *Environmental Science and Technology*, 48:5423-5432.
- Munir, M.T., S.S. Mansouri, I.A. Udugama, S. Baroutian, K.V. Gernaey, B.R. Young. 2018. Resource recovery from organic solid waste using hydrothermal processing: opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 96:64-75.
- Naisse, C., C. Girardin, R. Lefevre, A. Pozzi, R. Maas, A. Stark, C. Rumpel. 2015. Effect of physical weathering on the carbon sequestration potential of biochars and hydrochars in soil. *GCB Bioenergy*, 7:488-496.
- Nelson, N.O., S.C. Agudelo, W. Yuan, J. Gan. 2011. Nitrogen and phosphorus availability in biochar-amended soils. *Soil Science*, 176:218-226.

- Nizamuddin, S., H.A. Balochb, G.J. Griffina, N.M. Mubarakc, A.W. Bhuttob, R. Abrod, S.A. Mazarib, B.S. Ali. 2017. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73:1289–1299.
- Novak, J.M., K.A. Spokas, K.B. Cantrell, K.S. Ro, D.W. Watts, B. Glaz, W.J. Busscher, P.G. Hunt. 2014. Effects of biochars and hydrochars produced from lignocellulosic and animal manure on fertility of a Mollisol and Entisol. *Soil Use & Management*, 30:175–181.
- Opoku-Kwanowaa, Y., R.K. Furaha, L. Yan, D. Wei. 2020. Effects of planting field on groundwater and surface water pollution in China. *Clean-Soil, Air, Water*, 48:1900452.
- Palmer, M.J. C. Moffat, N. Saranzewa, J. Harvey, G.A. Wright, C.N. Connolly. 2013. Cholinergic pesticides cause mushroom body neuronal inactivation in honeybees. *Nature Communications*, 4:1634.
- Parshetti, G.K. & R. Balasubramanian. 2014. Evaluation of hydrothermally carbonized hydrochar in improving energy security and mitigating greenhouse gas emissions. *ACS Symposium Series*, 1184:23-48.
- Parshetti, G.K., S. Chowdhury, R. Balasubramanian. 2015. Biomass derived low-cost microporous adsorbents for efficient CO₂ capture. *Fuel*, 148:246-254.
- Paz-Ferreiro, J., H. Lu, S. Fu, A. Méndez, G. Gascó. 2014. Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review. *Solid Earth*, 5:2155-2179.
- Peixoto de Araújo, T., H.B. Quesada, R. Bergamasco, D.T. Vareschini, M.A.S. Dornellas de Barros. 2020. Activated hydrochar produced from brewer's spent grain and its application in the removal of acetaminophen. *Bioresource Technology*, 310:123339.
- Peterson, A.A., F. Vogel, R.P. Lachance, M. Fröling, J. Antal, J. Michael, T.W. Tester. 2008. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science*, 1:32–65.

Pietrzak, D., J. Kania, G. Malina, E. Kmiecik, K. Wątor. 2019. Pesticides from the EU first and second Watch Lists in the water environment. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 47(7): 1800376.

Pietrzak, D., J. Kania, G. Malina, E. Kmiecik, K. Wątor. 2020. Fate of selected neonicotinoid insecticides in soilwater systems: Current state of the art and knowledge gaps. *Chemosphere*, 255:126981.

Qi, X.H., L.Y. Li, T.F. Tan, W.T. Chen, R.L. Smith. 2013. Adsorption of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid by functional carbon microspheres from hydrothermal carbonization of cellulose. *Environmental Science & Technology*, 47(6): 2792-2798.

Qin, Y., G. Li, Y. Gao, L. Zhang, Y.S. Ok, T. An. 2018. Persistent free radicals in carbon-based materials on transformation of refractory organic contaminants (ROCs) in water: A critical review. *Water Research*, 137:130-143.

Reichenberer, S., M. Bach, A. Skitschak, H. Frede. 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground and surface water and their effectiveness; A review. *Science of the Total Environment*, 384(1-3):1-35.

Ren, J., F. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Peng, T. Wang, C. Li, G. Zeng. 2017. Effect of sewage sludge hydrochar on soil properties and Cd immobilization in a contaminated soil. *Chemosphere*, 189:627–633.

Reza, M.T., W. Yan, M.H. Uddin, J.G. Lynam, S.K. Hoekman, C.J. Coronella, V.R. Vasquez. 2013. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Bioresource Technology*, 139:161–169.

Reza, M.T., X. Yang, C.J. Coronella, H. Lin, U. Hathwaik, D. Shintani, et al., 2016. Hydrothermal carbonization (HTC) and pelletization of two arid land plants bagasse for energy densification. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4:1106-1114.

Rillig, M.C., M. Wagner, M. Salem, P.M. Antunes, C. George, H.G. Ramke, M.M. Titirici, M. Antonietti. 2010. Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. *Applied Soil Ecology*, 45(3):238–242.

- Ro, K.S., J.M. Novak, M.G. Johnson, A.A. Szogi, J.A. Libra, K.A. Spokas, S. Bae. 2016. Leachate water quality of soils amended with different swine manure-based amendments. *Chemosphere*, 142:92–99.
- Rodríguez-Liebana, J.A., M.D. Mingorance, A. Peña. 2013. Pesticide sorption on two contrasting mining soils by addition of organic wastes: Effect of organic matter composition and soil solution properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 435:71-77.
- Romero-Anaya, A.J. M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano. 2014. *Spherical* carbons: Synthesis, characterization and activation processes. *Carbon*, 68:296–307.
- Sánchez-Bayo, F. & R.V. Hyne. 2014. Detection and analysis of neonicotinoids in river waters - development of a passive sampler for three commonly used insecticides. *Chemosphere*, 99:143-151.
- Saqib, N.U., H.B. Sharma, S. Baroutian, B. Dubey, A.K. Sarmah. 2019. Valorisation of food waste via hydrothermal carbonisation and techno-economic feasibility assessment. *Science of the Total Environment*, 690:261-276.
- Savage, P.E. 1999. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. *Chemical Reviews*, 16:5101-5109.
- Savci, S. 2012. An agricultural pollutant: Chemical fertilizer. *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(1).
- Saxena, R.C., D.K. Adhikari, H.B. Goyal. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13:167–178.
- Schimmelpfennig, S., C. Müller, L. Grünhage, C. Koch, C. Kammann. 2014. Biochar, hydrochar and uncarbonized feedstock application to permanent grassland—effects on greenhouse gas emissions and plant growth. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 191:39-52
- Sevilla, M. & A.B. Fuertes. 2009a. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47:2281-2289.

- Sevilla, M. & A.B. Fuertes. 2009b. Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides. *Chemistry European Journal*, 15(16):4195–4203.
- Sevilla, M., J.A. Macia-Agullo, A.B. Fuertes. 2011. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass Bioenergy*, 35:3152-3159.
- Sevilla, M. & A.B. Fuertes 2011a. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture. *Energy & Environmental Science*, 4:1765-1771.
- Sevilla, M., A.B. Fuertes, R. Mokaya. 2011b. High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials. *Energy & Environmental Science*, 4:1400-1410.
- Sharma, H.B., A.K. Sarmah, B.Dubey. 2020. Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123:109761.
- Shen, Y. 2020. A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products. *Biomass and Bioenergy*, 134:105479.
- Sicbaldi, F., G.A. Sacchi, M.Trevisan, A.A.M. Del Are, 1997. Root uptake and xylem tranlocation of pesticides from different chemical classes. *Pesticide Science*, 50:111-119.
- Simon, P. & Y. Gogotsi. 2008. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7:845-854.
- Song, C., S. Shan, K. Müller, S. Wu, N.K. Niazi, S. Xu, Y. Shen, J. Rinklebe, D. Liu, H. Wang. 2017. Characterization of pig manure-derived hydrochars for their potential application as fertilizer. *Environmental Science and Pollutant Research*, 25:25772–25779.
- Stefanakis, A., C.S. Akratos, V.A. Tsihrintzis. 2014. Vertical Flow Constructed Wetlands: Eco-Engineering Systems for Wastewater and Sludge Treatment. *Elsevier Science*.

- Steinbeiss, S., G. Gleixner, M. Antonietti. 2009. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 41:1301-1310.
- Stemann, J., A. Putschew, F. Ziegler. 2013. Hydrothermal carbonization: process water characterization and effects of water recirculation. *Bioresource Technology*, 143:139–146.
- Stubbins, A., V. Hubbard, G. Uher, C.S. Law, R.C. Upstill-Goddard, G.R. Aiken, M. Kenneth. 2008. Relating Carbon Monoxide Photoproduction to Dissolved Organic Matter Functionality. *Environmental Science & Technology*, 42:3271-3276.
- Sun, K., K. Ro, M. Guo, J. Novak, H. Mashayekhi, B. Xing. 2011. Sorption of bisphenol A, 17 α -ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars. *Bioresource Technology*, 102(10):5757-5763.
- Sun, Y., B. Gao, Y. Yao, J. Fang, M. Zhang, Y. Zhou, H. Chen, L. Yang. 2014. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical Engineering Journal*, 240:574-578.
- Sztancs, G., L. Juhasz, B.J. Nagy, A. Nemeth, A. Selim, A. Andre, A.J. Toth, P. Mizsey, D. Fozer. 2020. Co-Hydrothermal gasification of *Chlorella vulgaris* and hydrochar: The effects of waste-to-solid biofuel production and blending concentration on biogas generation. *Bioresource Technology*, 302:122793.
- Tag, A.T., G. Duman, J. Yanik. 2018. Influences of feedstock type and process variables on hydrochar properties. *Bioresource Technology*, 250:337–344.
- Tang, Z., Y. Deng, T. Luo, Y.S. Xu, N.M. Zhu. 2016. Enhanced removal of Pb(II) by supported nanoscale Ni/Fe on hydrochar derived from biogas residues. *Chemical Engineering Journal*, 292:224-232.
- Tarr, M.A., W. Wang, T.S. Bianchi, E. Engelhaupt. 2001. Mechanisms of Ammonia and Amino Acid Photoproduction from Aquatic Humic and Colloidal Matter. *Water Research*, 35(15):3688-3696.
- Tinker, P.B. 1984. The role of microorganisms in mediating and facilitating the uptake of plant nutrients from soil. *Plant Soil*, 76:77–91.

Titirici, M.M., R.J. White, C. Falco, M. Sevilla. 2012. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy & Environmental Science*, 5:6796–6822.

Titirici, M.M., A. Funke, A. Kruse. 2015. Chapter 12 - Hydrothermal carbonization of biomass. *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*, 325-352.

Tomei M.C. & A.J. Daugulis. 2013. Ex Situ Bioremediation of Contaminated Soils: An Overview of Conventional and Innovative Technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43:2107–2139.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. 2003b. Name of chemical: Clothianidin, Reason for issuance: Conditional Registration, Date Issued: May 30, 2003.

Vaccari, F.P., S. Baronti, E. Lugato, L. Genesio, S. Castaldi, F. Fornasier, F. Miglietta. 2011. Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat. *European Journal of Agronomy*, 34(4):231–238.

Vassilev, S.V., D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva. 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89:913–933.

Velde-Koerts, T. van der, P.H. van Hoven-Arentzen, C.M. Mahieu. 2010. Clothianidin (238). *Centre for Substances and Integrated Risk Assessment, National Institute of Public Health and the Environment (RIVM)*, the Netherlands.

Vione, D., G. Falletti, F. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, M. Malandrino, R. Ajassa, R.J. Olariu, A. Cesilia. 2006. Sources and Sinks of Hydroxyl Radicals Upon Irradiation of Natural Water Samples. *Environmental Science & Technology*, 40:3775-3781.

Voigt M. & M. Jaeger. 2021. Structure and QSAR analysis of photoinduced transformation products of neonicotinoids from EU watchlist for ecotoxicological assessment. *Science of Total Environment*, 751:141634.

Volpe, M., L. Fiori. 2017. From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: The role of temperature and solid load on secondary char formation

and hydrochar energy properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124: 63–72.

Wang, C.J. & Z. Q. Liu. 2007. Foliar uptake of pesticides-present status and future challenge. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 87:1-8.

Wang, T., Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li, G. Zeng. 2018. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90:223-247.

Warnock, D.D., J. Lehmann, T.W. Kuyper, M.C. Rillig. 2007. Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms. *Plant Soil*, 300(1-2):9–20.

Whitehorn, P.R., S. O'Connor, F.L. Wackers, D. Goulson. 2012. Neonicotinoid Pesticide Reduces Bumble Bee Colony Growth and Queen Production. *Science*, 336(6079), 351–352.

Williamson, S.M. and G.A. Wright. 2013. Exposure to multiple cholinergic pesticides impairs olfactory learning and memory in honeybees. *Journal of Experimental Biology*, 216(10), 1799–1807.

Wood, T.J. & D. Goulson. 2017. The environmental risks of neonicotinoid pesticides: a review of the evidence post 2013. *Environmental Science and Pollution Research*, 24:17285-17325.

Xing, Z., L. Chow, H. Rees, F. Meng, S. Li, B. Ernst, G. Benoy, T. Zha, L.M. Hewitt. 2013. Influences of sampling methodologies on pesticide-residue detection in stream water. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 64:208-218.

Xue, Y., B. Gao, Y. Yao, M. Inyang, M. Zhang, A.R. Zimmerman, S.R. Kyoung. 2012. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: batch and column tests. *Chemical Engineering Journal*, 200-202:673-680.

Yu, J. & J. Wu. 2018. The sustainability of agricultural development in China: The agriculture environment nexus. *Sustainability*, 10(6):1776.

- Žabar, R., T. Komel, J. Fabjan, M. B. Kralj, P. Trebše. 2012. Photocatalytic degradation with immobilised TiO₂ of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin. *Chemosphere*, 89:293-301.
- Zafiriou, O.C., J. Jousot-Dubien, R.G. Zepp, R.G. Zika. 1984. Photochemistry of natural waters. *Environmental Science & Technology*, 18(12): 358A- 371A.
- Zepp, R.G. 1982. Experimental approaches to environmental photochemistry. In The handbook of environmental chemistry, O. Hutzinger (Eds). Berlin Springer-Verlag press, pp. 19-44.
- Zhang, Y., H. Xie, G. Chen G. 2006. Factors affecting the Efficiency of Carbon Monoxide Photoproduction in the St. Lawrence Estuarine System (Canada). *Environmental Science & Technology*, 40, 7771-7777.
- Zhang, B., M. von Keitz, K. Valentas. 2008. Thermal Effects on Hydrothermal Biomass Liquefaction. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 147:143-150.
- Zhang, B., M. von Keitz, K. Valentas. 2009. Thermochemical liquefaction of high-diversity grassland perennials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84(1):18–24.
- Zhang, D.L., M.Y. Zhang, C.H. Zhang, Y.J. Sun, X. Sun, X.Z. Yuan, 2016. Pyrolysis treatment of chromite ore processing residue by biomass: cellulose pyrolysis and Cr(VI) reduction behavior. *Environmental Science & Technology*, 50:3111-3118.
- Zhang, P. C. Ren, H. Sun, L Min. 2018. Sorption, desorption and degradation of neonicotinoids in four agricultural soils and their effects on soil microorganisms. *Science of the Total Environment*, 615:59-69.
- Zhang, S., X. Zhu, S. Zhou, H. Shang, J. Luo, D.C.W. Tsang. 2019. Chapter 15- Hydrothermal Carbonization for Hydrochar Production and Its Application. *Biochar from Biomass and Waste*, 275-294.
- Zhou, N., H. Chen, J. Xi, D. Yao, Z. Zhou, Y. Tian, X. Lu. 2017. Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, 232:204–210.

Zhu, X.D., Y.C. Liu, C. Zhou, S.C. Zhang, J.M. Chen. 2014. Novel and high-performance magnetic carbon composite prepared from waste hydrochar for dye removal. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2:969-977.

Zhu, G.; L. Yang, Y. Gao, J. Xu, H. Chen, Y. Zhu, Y. Wang, C. Liao, C. Lu, C. Zhu. 2019. Characterization and pelletization of cotton stalk hydrochar from HTC and combustion kinetics of hydrochar pellets by TGA. *Fuel*, 244:479–491.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Βυλλιώτη, Α.Ε. 2009. Ανάπτυξη προχωρημένων οξειδωτικών διεργασιών για την απομάκρυνση οργανικών τοξικών ουσιών σε υδατικά συστήματα. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

Δεληγιαννάκης Ι., Χελά Δ., Κωνσταντίνου Ι., Ενόργανη Περιβαλλοντική Ανάλυση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2010.

Κάζος, Η.Α. 2009. Ανάπτυξη μεθόδων δειγματοληψίας και ανάλυσης επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στον αέρα θερμοκηπίων. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

Κουή, Μ., Αβδελίδης, Ν., Θεοδωρακέας, Π., Χειλάκου, Ε. 2015. Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών. [ηλεκτρ. βιβλ.] Αθήνα:Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών. Διαθέσιμο στο: <http://hdl.handle.net/11419/6168>

Κωνσταντίνου, Ι.Κ. 2000. Μελέτη της φωτοδιάσπασης και προσρόφησης επιλεγμένων σύγχρονων ζιζανιοκτόνων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

Μάντζος, Ν. 2015. Μελέτη ανθεκτικότητας και μεταφοράς επιλεγμένων παρασιτοκτόνων στο σύστημα έδαφος-νερό σε πειραματικές καλλιέργειες ενεργειακών φυτών. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ιωάννινα.

Μπέζα, Π. 2010. Ταυτόχρονος σχηματισμός και μελέτη της αποδόμησης των αντιβιοτικών Οξυτετρακυλίνη, Οξολινικό Οξύ, Τριμεθοπρίμη και Σουλφαδιαζίνη σε επιφανειακά νερά. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, Ε. 2008. Γεωρικά Φάρμακα. Χημεία, Φαρμακολογία-Φαρμακοκινητική/Μεταβολισμός/Τρόπος δράσης, Τοξικολογία, Οικοτοξικολογία και Συμπεριφορά και Τύχη στο περιβάλλον. Εκδόσεις Μέθεξις, Θεσσαλονίκη.

Σέλερης, Κ.Γ. 2019. Μελέτη της επίδρασης των βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων στη φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου Metribuzin σε υδατικά διαλύματα. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

Σταμάτης, Ν.Κ. 2012. Προσδιορισμός παρασιτοκτόνων και φαρμακευτικών ουσιών στο υδατικό σύστημα του ποταμού Αχελώου και μελέτη της φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής διάσπασης επιλεγμένων ρύπων. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Δυτικής Ελλάδας, Αγρίνιο.

Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

The University of Reading, ECIFM, pesticides.
<http://www.ecifm.rdg.ac.uk/pesticides.htm>

White, L. 2017. Determination of Photochemical Production of Hydroxyl Radical in Whole (Bulk) Effluent Using Caffeine as a Photochemical Probe. The Ohio State University.

<https://kb.osu.edu/handle/1811/86971>