



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**«ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ»**

**«Μελέτη των φυσικοχημικών και φασματοσκοπικών
χαρακτηριστικών κομπόστ από αξιοποίηση αποβλήτων οινοποιείου»**

Τζάκου Χριστίνα

Μηχανικός Περιβάλλοντος

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2025



UNIVERSITY OF IOANNINA

SCHOOL OF SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

SECTOR OF INDUSTRIAL AND FOOD CHEMISTRY

POSTGRADUATE COURSE

**«ANALYTICAL CHEMISTRY, ENVIRONMENTAL AND FOOD CHEMISTRY AND
TECHNOLOGY»**

**«Study on physicochemical and spectroscopic properties of the
compost as a product of winery waste valorization»**

TZAKOU CHRISTINA

ENVIRONMENTAL ENGINEER

MASTER THESIS

IOANNINA 2025



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**«ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ»**

**«Μελέτη των φυσικοχημικών και φασματοσκοπικών
χαρακτηριστικών κομπόστ από αξιοποίηση αποβλήτων οινοποιείου»**

ΤΖΑΚΟΥ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Χελά Δήμητρα (επιβλέπουσα): Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
3. Κωνσταντίνου Ιωάννης: Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
2. Αλμπάνης Τριαντάφυλλος: Ομότιμος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2025

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που γνώρισα κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της διπλωματικής εργασίας για τις συμβουλές τους και την ενθάρρυνσή τους, καθώς και για το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου, κυρία Χελά Δήμητρα, Καθηγήτρια του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις πολύτιμες συμβουλές, τις γνώσεις και την καθοδήγηση, αλλά και για την ευκαιρία που μου έδωσε να μελετήσω ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα.

Τέλος, οφείλω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτορα Μανώλη Παναγιώτα τη στήριξή της, τη βοήθειά της, το χρόνο που αφιέρωσε για να με διδάξει πως να χρησιμοποιώ όλα τα εργαστηριακά όργανα και πώς να λειτουργώ για την περάτωση των πειραμάτων. Η καθοδήγησή της ήταν καθοριστική καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Περιεχόμενα

.....	1
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	9
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	11
ABSTRACT	13
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ Τι είναι η κομποστοποίηση	14
1.2 Διεργασία κομποστοποίησης.....	15
1.3 Φάσεις κομποστοποίησης.....	18
1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την κομποστοποίηση	22
1.4.1 Θερμοκρασία	22
1.4.2 pH	23
1.4.3 Αναλογία C/N	25
1.4.4 Αερισμός- Παροχή οξυγόνου	26
1.4.5 Υγρασία.....	27
1.4.6 Άλλοι Παράγοντες	28
1.5 Οφέλη του κομπόστ	30
1.2 Χουμικές ουσίες.....	31
1.2.1 Θεωρία σχηματισμού χουμικών ουσιών.....	34
1.2.1.1 Θεωρία της λιγνίνης	37
1.2.1.2 Θεωρία πολυφαινόλης	38
1.2.1.3 Αντίδραση Maillard.....	39
1.2.2 Χουμικά οξέα (HA).....	40
1.2.2.1 Δομή χουμικών οξέων (HA).....	40
1.2.3 Φουλβικά οξέα (FA).....	43
1.2.4 Χουμίνη.....	45
1.2.5 Χουμικές ουσίες και αγρονομικά οφέλη	46
1.2.5.1 Ενίσχυση της ανάπτυξης.....	47
1.2.5.2 Κατακράτηση νερού και θρεπτικών	47
1.2.5.3 Καταστολή ασθενειών	49

1.2.5.4 Χουμικές ουσίες και αβιοτικό στρες καλλιιεργειών.....	50
1.3 Απόβλητα οινοποιείου	51
1.3.1 Μίσχοι σταφυλιών – Κοτσάνια (Grape stems).....	53
1.3.1.1 Πυρήνας σταφυλιού (Grape pomace)	53
1.3.1.2 Σπόροι σταφυλιού (Grape seeds).....	54
1.3.1.3 Κλαδέματα αμπελώννα	55
1.3.1.4 Οινολάσπη (Wine lees)	56
1.3.2 Οινολάσπη και φαινολικές ενώσεις	57
1.3.2.1 Φλαβονόλες και φλαβόνες	59
1.3.2.2 Φλαβανόνες	60
1.3.2.3 Ανθοκυανιδίνες και Ανθοκυανίνες.....	60
1.3.2.4 Φλαβονόλες	60
1.3.2.5 Μη φλαβονοειδή.....	61
1.3.3 Κυκλική οικονομία και αγροτοβιομηχανικά απόβλητα	61
1.3.4 Αξιοποίηση αποβλήτων οινοποιείου σε άλλους τομείς	64
1.3.5 Αρχές φασματοσκοπικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της μεταπτυχιακής διατριβής.....	66
1.3.5.1 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Visible Spectroscopy)	66
1.3.5.2 Φασματοσκοπία φθορισμού (Fluorescence spectroscopy)	68
1.3.5.2.1 Ανάλυση Παράλληλων Παραγόντων (PARAFAC).....	72
1.3.5.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflection, ATR).....	74
1.3.6 Σκοπός Διπλωματικής εργασίας.....	76
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	77
2.1 Αντιδραστήρια	77
2.2 Όργανα- Σκεύη	77
2.3 Μέθοδοι εκχύλισης DOM	78
2.3.1 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR-ATR)	79
2.3.2 Φασματοσκοπία φθορισμού	79
2.3.2.1 Ανάλυση PARAFAC	79
2.3.3 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis).....	80
2.3.4 Στοιχειακή ανάλυση	80
2.3.5 pH και ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	81
3. Αποτελέσματα - Συζήτηση.....	82

3.1 Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (ATR-FTIR)	82
3.2 Φασματοσκοπία φθορισμού	90
3.2.1 Ανάλυση Παράλληλων Παραγόντων (PARAFAC)	106
3.3 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατής (Uv-Vis)	111
3.3.1 Απορρόφηση Abs	114
3.4 Στοιχειακή ανάλυση	118
3.5 pH ηλεκτρική αγωγιμότητα	120
Συμπεράσματα	122
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	125

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Το κλασσικό μοντέλο των HA από τους Pearsons 1983 (επάνω). Ένα τρισδιάστατο μοντέλο της δομής των HA από τους Petrov et.al 2017(κάτω)...σελ.28

Εικόνα 2: Δισδιάστατο μοντέλο των HA από τον Schulten.....σελ.29

Εικόνα3:Μοντέλο δομής φουλβικών οξέων σύμφωνα με τους Buffle et.al.(1977).....σελ.31

Εικόνα 4: Προτεινόμενο μοντέλο για τη μοριακή δομή χουμίνης που έχει υποστεί επεξεργασία με αλκάλια, προερχόμενο από γλυκόζη (προσαρμοσμένο με άδεια από van Zandvoort *et al.* (2015). Copyright (2015) Royal Society of Chemistry)....σελ.32

Εικόνα 5: Οι μηχανισμοί ενίσχυσης της ανάπτυξης από HS.....σελ.34

Εικόνα 6: Δομή σταφυλιού.....σελ.38

Εικόνα 7 : Οι κύριες βιοδραστικές ενώσεις στις οινολάσπες.....σελ.42

Εικόνα 8: Τα φλαβονοειδή μπορούν να υποδιαιρεθούν σε διαφορετικές υποκατηγορίες, συμπεριλαμβανομένων των φλαβονολών, των φλαβονών και των ισοφλαβονών, των ανθοκυανιδινών και των ανθοκυανινών. Αυτή η ταξινόμηση αφορά διαφορετικές δομές.....σελ.44

Εικόνα 9: Οργανολογία Uv-vis.....σελ.68

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Συνθήκες ρύθμισης του στοιχειακού αναλυτή.....σελ.55

Πίνακας 2: Εξέλιξη των αναλογιών ωρίμανσης κατά το πέρας της κομποστοποίησης, για κομπόστ με τροποποιημένη και ατροποποίητη οινολάσπη.....σελ.88

Πίνακας 3: Συγκεντρωτικός πίνακας αναλογιών E_4/E_6σελ.114

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Στάδια της κομποστοποίησης.....σελ.7

Διάγραμμα 2: Εξέλιξη της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης.....σελ.11

Διάγραμμα 3: Μια τυπική καμπύλη pH σε μια διαδικασία κομποστοποίησης. Το pH αρχικά πέφτει και στη συνέχεια αυξάνεται στην αρχή της φάσης υψηλού ρυθμού. Α – αρχική φάση, Β – φάση υψηλής ταχύτητας, C – φάση σκλήρυνσης.....σελ.12

Διάγραμμα 4: Διάγραμμα της θεωρητικής οδού της λιγνίνης για τον σχηματισμό χουμικών ουσιών.....σελ.24

Διάγραμμα 5: Το διάγραμμα της θεωρητικής διαδρομής της πολυφαινόλης για σχηματισμό των χουμικών οξέων.....σελ.26

Διάγραμμα 6: Διαδικασία παραγωγής οίνου και τα απόβλητα που παράγονται..σελ.38

Διάγραμμα 7: Διάγραμμα Jablonski.....σελ.58

Διάγραμμα 8: Διάταξη οργάνου φθορισμομετρίας.....σελ.60

Διάγραμμα 9: Διάταξη ενός φασματοφωτόμετρου FTIR.....σελ.64

Διάγραμμα 10: Παράμετροι για το μοντέλο PARAFAC στα αρχικά δείγματα..σελ 107

Διάγραμμα 11: Παράμετροι για το μοντέλο PARAFAC στα τελικά δείγματα..σελ 108

Διάγραμμα 12: Μεταβολή του λόγου C/N στο κομπόστ με την προσθήκη μη τροποποιημένης και τροποποιημένης οινολάσπης κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης.....σελ.120

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Η αρχή της κομποστοποίησης.....σελ.5
Σχήμα 2: Χημικές ιδιότητες χουμικών ουσιών.....σελ.20
Σχήμα 3: Ολοκληρωμένη διαδικασία σχηματισμού χουμικών ουσιών.....σελ.21
Σχήμα 4: Πιθανά μονοπάτια για τον σχηματισμό των χουμικών.....σελ.23
Σχήμα 5: Δεδομένα EEM διατεταγμένα σε τρίπλευρη δομή και αποσυντίθενται σε πέντε στοιχεία PARAFAC.....σελ.62
Σχήμα 6: Διάγραμμα δείγματος κομπόστ με τροποποιημένη οινολάσπη (MW).σελ.69
Σχήμα 7: Διάγραμμα δείγματος κομπόστ με ατροποποίητη οινολάσπη.....σελ.69
Σχήμα 8: Διάγραμμα δειγμάτων κομπόστ εμπορίου (Δείγμα 1, Δείγμα 2, Δείγμα 3).....σελ.70
Σχήμα 9:a) Απεικόνιση δείγματος MW (τροποποιημένης οινολάσπης) την 40 ημέρα.....σελ.76
Σχήμα 10:b) Απεικόνιση δείγματος MW (τροποποιημένης οινολάσπης) την 73 ημέρα.....σελ.76.
Σχήμα 11: c) Απεικόνιση δείγματος MW (τροποποιημένης οινολάσπης) την 139 ημέρα.....σελ.77
Σχήμα 12: d) Απεικόνιση δείγματος MW (τροποποιημένης οινολάσπης) την 164 ημέρα.σελ.77
Σχήμα 13: e)Διάγραμμα δείγματος UW (ατροποποίητη οινολάσπη) την 40 ημέρα.....σελ.78

Σχήμα 14: f) Διάγραμμα δείγματος UW (ατροποποίητης οινολάσπης) την 73 ημέρα.....σελ.78	78
Σχήμα 15: g) Διάγραμμα δείγματος UW (ατροποποίητης οινολάσπης) την 139 ημέρα.....σελ.79	79
Σχήμα 16:h)Διάγραμμα δείγματος UW (ατροποποίητης οινολάσπης) την 164 ημέρα.....σελ.79	79
Σχήμα 17: Διάγραμμα δείγματος κομπόστ εμπορίου (Δείγμα 1).....σελ.80	80
Σχήμα 18: Διάγραμμα κομπόστ εμπορίου (Δείγμα 2).....σελ.81	81
Σχήμα 19: Διάγραμμα κομπόστ εμπορίου (Δείγμα 3).....σελ.81	81
Σχήμα 20: Απεικόνιση στερεού δείγματος MW (τροποποιημένης οινολάσπης) την 40 ημέρα.....σελ.82	82
Σχήμα 21: Απεικόνιση στερεού δείγματος MW (τροποποιημένης οινολάσπης) την 164 ημέρα.....σελ.82	82
Σχήμα 22:Διάγραμμα στερεού δείγματος UW (ατροποποίητη οινολάσπη) την 40 ημέρα.....σελ.83	83
Σχήμα 23: Διάγραμμα στερεού δείγματος UW (ατροποποίητης οινολάσπης) την 164 ημέρα.....σελ.83	83
Σχήμα 24: PARAFAC analysis των 30 δειγμάτων (αρχή κομποστοποίησης)....σελ.87	87
Σχήμα 25: PARAFAC analysis των 30 δειγμάτων (τέλος κομποστοποίησης)...σελ.88	88
Σχήμα 26: Διάγραμμα απορρόφησης φάσματος δείγματος κομπόστ με B9 τροποποιημένη οινολάσπη (MW) κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης.....σελ.93	93
Σχήμα 27: Διάγραμμα απορρόφησης φάσματος κομπόστ με ατροποποίητη οινολάσπη (UW) κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης.....σελ.93	93
Σχήμα 28: Συνολικό διάγραμμα απορρόφησης φάσματος κομπόστ με τροποποιημένη (MW) και ατροποποίητη οινολάσπη (UW) κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης.....σελ.94	94

Σχήμα 29: Διάγραμμα απορρόφησης δειγμάτων από κομπόστ εμπορίου (Δείγμα 1, Δείγμα 2, Δείγμα 3).....σελ.94

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αξιοποίηση των οργανικών αποβλήτων είναι μια σημαντική στρατηγική για την προστασία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος, μειώνοντας το γεωργικό κόστος και τη χρήση χημικών προϊόντων. Η κομποστοποίηση θεωρήθηκε ως μια αποτελεσματική βιολογική, οικονομική και βιώσιμη διαδικασία για την επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων οργανικής ύλης. Πράγματι, η διαδικασία κομποστοποίησης σταθεροποιεί τα οργανικά απόβλητα με τη μετατροπή τους σε χουμικές ουσίες και αδρανοποιεί την παθογόνο χλωρίδα, επιτρέποντας τη χρήση κομπόστ για τροποποίηση του εδάφους. Συνεπώς η ωριμότητα και η σταθερότητα του κομπόστ παίζουν καθοριστικό ρόλο για την ασφαλή χρήση του στη γεωργία χωρίς δυσμενείς επιπτώσεις στα φυτά. Είναι γεγονός ότι, το ανώριμο κομπόστ μπορεί να παράγει φυτοτοξικές ενώσεις ικανές να διαταράξουν τη βλάστηση των σπόρων καθώς και την ανάπτυξη των φυτών. Η κομποστοποίηση έχει πλέον καταστεί μια από τις κύριες μεθόδους για την ανακύκλωση γεωργικών απορριμμάτων με φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο.

Η παραγωγή κρασιού είναι ένας σημαντικός τομέας παγκοσμίως γιατί παράγει μεγάλη οικονομική αξία. Σύμφωνα με τα τελευταία στοιχεία που παρείχε ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας, που αντιστοιχεί στο έτος 2018, οίνος παρήχθη σε περίπου 72 χώρες, με εκτιμώμενη παγκόσμια παραγωγή άνω των 29 εκατομμυρίων τόνων. Οι αμπελουργικές πρακτικές και η οινοποιητική βιομηχανία παράγουν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων και υποπροϊόντων, συμπεριλαμβανομένων κλαδέματα αμπέλου, πυρήνων, μίσχους σταφυλιού και οινολάσπες. Τα κύρια συστατικά των αποβλήτων αμπελοκαλλιέργειας και οινοποιίας είναι κυρίως κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη και σε μικρότερη ποσότητα λιπίδια σάκχαρα και φαινολικές ενώσεις. Η διαχείριση και αξιοποίηση των γεωργικών αυτών αποβλήτων είναι επιθυμητή στο πλαίσιο ανάπτυξης ενός μοντέλου κυκλικής οικονομίας καλύπτοντας τους στόχους της βιώσιμης ανάπτυξης

Στην παρούσα εργασία, αξιολογήθηκε η ωριμότητα κομπόστ που προέρχεται από κλαδέματα αμπελώνων και οινολάσπη, ώστε να αποδειχθεί εάν είναι κατάλληλο για χρήση σε καλλιέργειες ως εδαφοβελτιωτικό. Η διερεύνηση της ωριμότητας του κομπόστ και της βιοαποικοδόμησης της οργανικής ύλης κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης πραγματοποιήθηκε με τη μελέτη της σύστασης του κομπόστ μέσω φασματοσκοπικών μεθόδων ανάλυσης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία ορατού- υπεριώδους (UV-visVis), η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflection, ATR) και η φασματοσκοπία φθορισμού διέγερσης- εκπομπής EEMs σε συνδυασμό με εφαρμογή πολυπαραμετρικών μεθόδων ανάλυσης δεδομένων, το μοντέλο PARAFAC (Parallel Factor analysis)...

Οι δύο μετρήσεις (FTIR και UV-Vis) έδειξαν αύξηση της αρωματικότητας κατά το πέρας της κομποστοποίησης, ενώ η μέτρηση φθορισμού επιβεβαίωσε την ύπαρξη χουμικών και φουλβικών ενώσεων,. Η ανάλυση των φασμάτων φθορισμού διέγερσης-εκπομπής με το μοντέλο PARAFAC, 60 δειγμάτων κομπόστ απ τα οποία τα 30 αφορούσαν τα πρώτα στάδια της κομποστοποίησης και τα άλλα 30 το τέλος της κομποστοποίησης έδειξε την παρουσία συστατικών στο τέλος της κομποστοποίησης τα οποία αποδόθηκαν σε φλαβονόλες χουμικές και φουλβικές ενώσεις. Τα αποτελέσματα αυτά συνηγορούν στο χαρακτηρισμό του παραχθέντος κομπόστ ως ώριμου και κατάλληλου για χρήση σε καλλιέργειες.

ABSTRACT

The utilization of organic waste is an important strategy for protecting humans and the environment, reducing agricultural costs and the use of chemical products. Composting was considered an effective biological, economic and sustainable process for the reuse of organic waste. Indeed, the composting process stabilizes organic waste by converting it into humic substances and inactivates pathogenic flora, allowing the use of compost for soil amendment. Therefore, the maturity and stability of compost play a decisive role in its safe use in agriculture without adverse effects on plants. It is a fact that immature compost can produce phytotoxic compounds capable of disrupting seed germination and plant growth. Composting has now been approved as a promising method for recycling agricultural waste in an environmentally friendly manner.

Wine production is an important sector worldwide because it generates great economic value. According to the latest data provided by the Food and Agriculture Organization, corresponding to the year 2018, wine was produced in approximately 72 countries, with an estimated global production of over 29 million tons. Viticultural practices and the winemaking industry produce large amounts of waste and by-products, including vine prunings, grape pomace, grape stems and wine lees. The main components of viticulture and winemaking waste are mainly cellulose, hemicellulose, lignin and to a lesser quantity lipids, sugars and phenolic compounds. The management and valorization of such agricultural wastes is important in the framework of a sustainable economic model and sustainability aims.

In this study, the maturity of compost derived from vineyard prunings and wine lees was evaluated to demonstrate whether it is suitable for use in crops as fertilizer. The investigation of compost maturity and organic matter biodegradation during composting was carried out through spectroscopic methods. Specifically, visible-ultraviolet spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and excitation-emission (EEM) fluorescence spectroscopy in combination with the PARAFAC (Parallel Factor analysis) model were used. The results of FTIR and UV-

Vis measurements showed an increase in aromaticity at the end of composting, while the fluorescence measurement confirmed the existence of humic and fulvic substances. The PARAFAC model, which was used for the analysis of the fluorescence EEMs spectra of 60 compost, (30 concerned the first stages of composting and the other 30 the end of composting) revealed the presence of 3 components for the end of composting which were attributed to flavonols, humic and fulvic compounds.

The results lead to the characterization of the compost as a mature product that can be used as soil amendment

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ Τι είναι η κομποστοποίηση

Η κομποστοποίηση αντιπροσωπεύει μια διεργασία ανακύκλωσης της βιομάζας όπου τα οργανικά απόβλητα μπορούν να μετατραπούν σε οργανικά λιπάσματα τα οποία θα χρησιμοποιηθούν στον γεωργικό τομέα (Finore et al., 2023). Συγκεκριμένα, είναι μια βιολογική διεργασία αποσύνθεσης οργανικών υπολειμμάτων στερεάς φάσης που πραγματοποιείται σε αερόβιες συνθήκες, λόγω μικροβιακών οξειδωτικών αντιδράσεων (Olivieri et al., 2023). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κομποστοποίηση αποτελούνται από οργανικά κλάσματα αστικών απόβλητων, ζωικές κοπριές, αγροτοβιομηχανικά απόβλητα ή και συνδυασμούς τους (Finore et al., 2023). Το προϊόν που προκύπτει το οποίο καλείται κομπόστ, χαρακτηρίζεται ως ένα βιώσιμο

βελτιωτικό εδάφους και ένα λίπασμα το οποίο περιέχει υγροποιημένο κλάσμα συγκρίσιμο με το χούμο. Εφαρμόζεται σε εδάφη με σκοπό τη βελτίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους αλλά και την γρήγορη ανάπτυξη της καλλιέργειας, καθώς οι χουμικές ουσίες που περιέχονται στο κομπόστ εμπλουτίζουν τα εδάφη με θρεπτικά συστατικά όπως άζωτο, κάλιο, ασβέστιο και φώσφορο τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη του φυτού (Finore et al., 2023).

Η κομποστοποίηση έχει την ικανότητα να μειώνει τόσο τον όγκο όσο και το βάρος των οργανικών αποβλήτων, ενώ παράλληλα συνεισφέρει στην τροποποίηση του εδάφους για τη βελτίωση της γονιμότητάς του σκοτώνοντας τα παθογόνα βακτήρια (Guo et al., 2019). Επίσης, μπορεί να παθητικοποιήσει αποτελεσματικά τα βαρέα μέταλλα και να μειώσει τους οικολογικούς κινδύνους που προκαλούνται από αυτά μέσω προσρόφησης, οξειδοαναγωγής, συν-καθίζησης, μεθυλίωσης και συμπλοκοποίησης (Chen et al., 2015).

Συνεπώς, η κομποστοποίηση θεωρείται ευρέως ως ένας οικονομικός, φιλικός προς το περιβάλλον και δυνητικά βιώσιμος τρόπος επεξεργασίας διαφόρων οργανικών αποβλήτων, που μειώνει την περιβαλλοντική ρύπανση (Chen et al., 2023). Χαρακτηριστικό είναι πως μέσω αυτής τα υλικά μπορούν να μειωθούν κατά 40% (Chia et al., 2020). Συγκριτικά με την απευθείας εναπόθεση γεωργικών οργανικών αποβλήτων στον αγρό, η κομποστοποίηση επιτρέπει την επαρκή αερόβια ζύμωση για σταθεροποίηση του αζώτου, την μείωση νιτροποίησης και απονιτροποίησης καθώς και την μείωση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Τέλος, μπορεί να αποκαταστήσει εδάφη που έχουν ρυπανθεί με οργανικούς ρύπους (Xie et al., 2023).

1.2 Διεργασία κομποστοποίησης

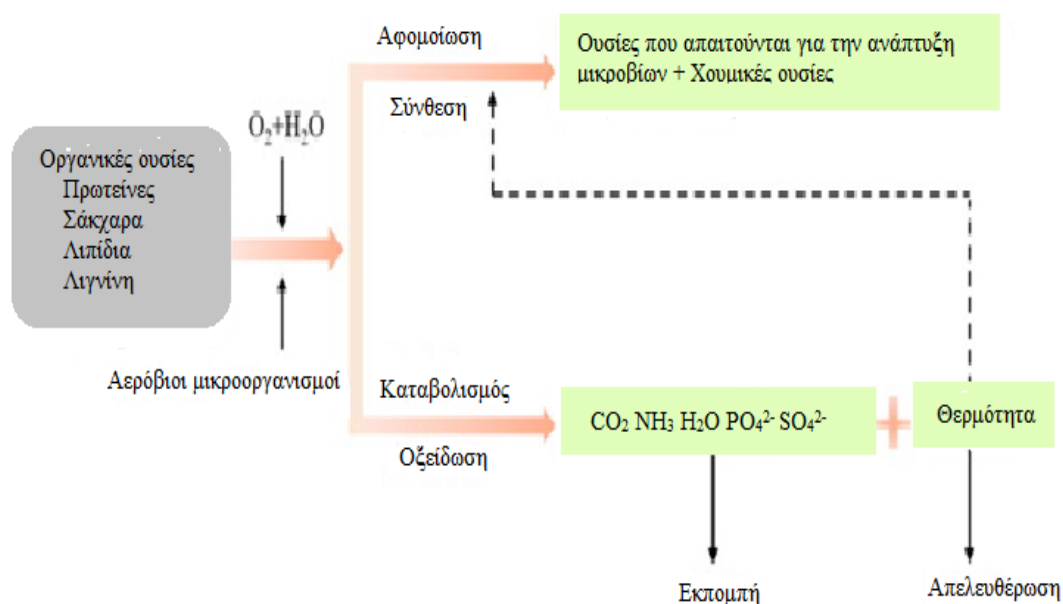
Για να είναι αποτελεσματική η διεργασία της κομποστοποίησης απαιτείται σωστός σχεδιασμός και διαχείριση, ώστε να ικανοποιούν τις απαιτήσεις μιας ποικιλίας μικροοργανισμών που αποτελούν τους ενεργούς παράγοντες των αντιδράσεων σταθεροποίησης. Το προς κομποστοποίηση υλικό γνωστό ως υπόστρωμα βιομάζας χρησιμεύει ως η θεμελιώδης μήτρα της διαδικασίας, διευκολύνοντας τις ανταλλαγές αερίων και παρέχοντας θρεπτικά συστατικά και νερό στον ποικίλο πληθυσμό των

μικροοργανισμών. Αυτοί οι μικροοργανισμοί, που αναφέρονται ως ενεργή βιομάζα, είναι γηγενείς στο υπόστρωμα. Το υπόστρωμα που κομποστοποιείται είναι επίσης ο υποδοχέας των ουσιών που παράγονται από τον μικροβιακό καταβολισμό και, ταυτόχρονα, ο απαραίτητος θερμομονωτής για τη διαδικασία. Από αυτό προκύπτει, ότι η θερμότητα που παράγεται κατά τις μεταβολικές αντιδράσεις διατηρείται εντός του συστήματος, προκαλώντας αύξηση των θερμοκρασιών της μήτρας.

Η αερόβια κομποστοποίηση είναι η αποσύνθεση οργανικών αποβλήτων παρουσία οξυγόνου (αέρας), τα τελικά προϊόντα του βιολογικού μεταβολισμού είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), NH_3 (αμμωνία), το νερό και η θερμότητα, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση της διεργασίας οξείδωσης ή αφομοίωσης:

$(\text{COHNS}) + \text{O}_2 + \text{αερόβια βακτήρια} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{νερό} + \text{άλλα τελικά προϊόντα} + \text{ενέργεια}$

Η εκμετάλλευση της κομποστοποίησης ως περιβαλλοντικής βιοτεχνολογίας για τη διαχείριση των οργανικών αποβλήτων βασίζεται σε εκείνα τα συστήματα που οδηγούν σε ικανοποιητικό έλεγχο της διαδικασίας, με στόχο την επίτευξη υψηλού ρυθμού αποσύνθεσης σε σχετικά σύντομο χρόνο σταθεροποίησης. Αυτά τα συστήματα αναπτύσσονται στο εύρος των 55–65 °C για να διασφαλίσουν τις βασικές απαιτήσεις επαρκούς παροχής οξυγόνου και ελέγχου θερμοκρασίας. Χάρη σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών, ενεργοποιείται η θερμοφιλή φάση, οδηγώντας στην απολύμανση του κομπόστ. Τα παθογόνα του ανθρώπου και των φυτών καταστρέφονται, οι σπόροι των ζιζανίων και οι προνύμφες των εντόμων θανατώνονται καθώς και η παραγωγή αντιβιοτικών (Olivieri et al., 2023).



Σχήμα 1: Η αρχή της κομποστοποίησης (Xie et al., 2023).

Σύμφωνα με τους Xie et.al, 2023 (Xie et al., 2023) η διαδικασία της κομποστοποίησης περιλαμβάνει κυρίως την επίδραση της αποξένωσης (alienation) δηλ. τη διαδικασία με την οποία οι μικροοργανισμοί μετατρέπουν μεγάλα μόρια σε μικρά μόρια και απελευθερώνουν ενέργεια και της αφομοίωσης (assimilation), δηλ. τη διαδικασία με την οποία οι μικροοργανισμοί απορροφούν εξωτερικά συστατικά και τα μετατρέπουν σε δικά τους συστατικά παράγοντας τελικά σταθερά προϊόντα χούμου (Σχήμα 1).

Αξιοσημείωτο είναι πως η διαδικασία της κομποστοποίησης αποτελεί ένα σύνθετο σύστημα αντίδρασης που βασίζεται στην αντίδραση μεταξύ των τριών φάσεων στερεού - υγρού - αερίου. Κατά τη διαδικασία αυτή, η ανάπτυξη και ο μεταβολισμός των μικροοργανισμών λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια της υδατικής φάσης. Η οργανική ύλη και το οξυγόνο που απαιτούνται μπορούν να μετασχηματιστούν και να χρησιμοποιηθούν από τους μικροοργανισμούς μόνο αφού διαλυθούν στο νερό.

Έτσι, μπορούμε να διακρίνουμε την οργανική ύλη σε διαλυτή και αδιάλυτη. Η διαλυτή οργανική ύλη είναι κυρίως οργανική ύλη που διαλύεται στο νερό και απορροφάται άμεσα από μια μικροβιακή κυτταρική μεμβράνη, συμπεριλαμβανομένων σακχάρων, αμινοξέων, οργανικών οξέων κ.λπ. Η αδιάλυτη

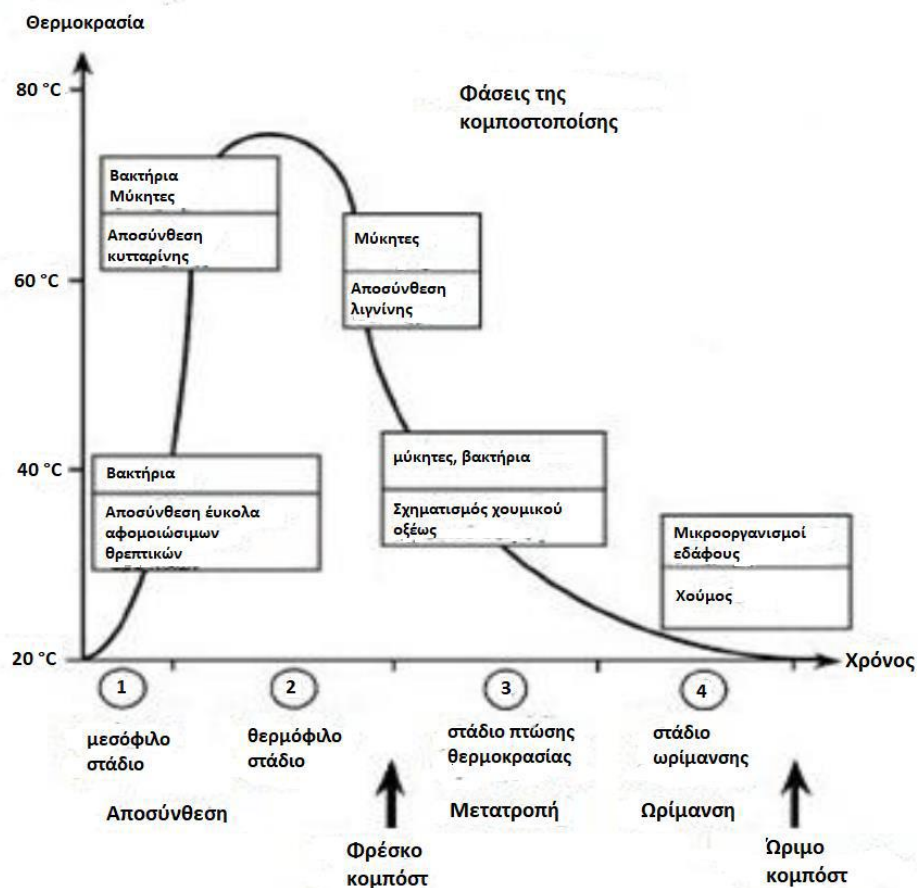
οργανική ύλη είναι αποικοδομήσιμη οργανική ύλη και είναι αδιάλυτη στο νερό, η οποία μπορεί να μετατραπεί σε διαλυτή οργανική ύλη διαθέσιμη σε μικροοργανισμούς υπό ορισμένες συνθήκες, όπως κυρίως λιγνοκυτταρίνη, μακρομοριακές πρωτεΐνες και νεκροοί μικροβιακοί οργανισμοί.

Αυτές οι οργανικές ουσίες μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: αυτές που αποικοδομούνται εύκολα και αυτές που είναι πιο δύσκολες. Η εύκολα αποικοδομήσιμη οργανική ύλη περιλαμβάνει κυρίως σάκχαρα, λιπίδια, αμινοξέα και οργανικά οξέα, τα οποία μετατρέπονται σε οξέα και αλκοόλες υπό τη δράση μικροοργανισμών και περαιτέρω μετατρέπονται σε CO_2 , μεθάνιο (CH_4) κ.λπ. Η λιγνοκυτταρίνη και ορισμένες πρωτεΐνες είναι σχετικά δύσκολα αποικοδομούμενα συστατικά, τα οποία μετατρέπονται σε φαινόλες, κινόνες, αρωματικές και αλειφατικές ενώσεις υπό τη δράση μικροοργανισμών και μερικά από αυτά μετατρέπονται σε CO_2 , CH_4 κ.λπ., σχηματίζοντας έτσι χούμο και άλλες μακρομοριακές ουσίες (Xie et al., 2023).

1.3 Φάσεις κομποστοποίησης

Με βάση τη θερμοκρασία, η κομποστοποίηση μπορεί να διαιρεθεί σε τέσσερις κύριες φάσεις, α) στη μεσόφιλη φάση, β) στη θερμόφιλη φάση, γ) στη φάση ψύξης και δ) στη φάση ωρίμανσης.

Χαρακτηριστικό είναι ότι κατά την διάρκεια κάθε φάσης της κομποστοποίησης ευδοκιμούν διαφορετικού είδους μικροοργανισμοί, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα (Διάγραμμα 1). Στη διάρκεια των δύο πρώτων φάσεων αναπτύσσονται οι υψηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας της έντονης μικροβιακής δραστηριότητας και είναι υπεύθυνες για την απομάκρυνση των παθογόνων μικροοργανισμών και την απολύμανση του τελικού προϊόντος.



Διάγραμμα 1: Στάδια της κομποστοποίησης (Trautmann and Kransy, 1997).

Μεσόφιλη φάση

Κατά τη διαδικασία της κομποστοποίησης το πρώτο βήμα είναι το μεσόφιλο στάδιο στο οποίο η θερμοκρασία του κομπόστ είναι περίπου 20-40 °C. Το κομπόστ είναι πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά και απλές πηγές τροφίμων όπως σάκχαρα, αμινοξέα και λιπίδια τα οποία καταναλώνονται από τα μικρόβια. Κατά τη μεσόφιλη φάση η θερμοκρασία κομποστοποίησης ευνοεί κυρίως τα βακτήρια και τους μύκητες. Σ' αυτό το στάδιο αναπτύσσονται κυρίως μεσόφιλα βακτήρια τα οποία διασπούν τους χημικούς δεσμούς του οργανικού υλικού για να απελευθερώσουν μεταβολική ενέργεια, αυτό έχει ως αποτέλεσμα η θερμοκρασία του κομπόστ να αυξάνεται (Ho et al., 2022), ωστόσο παρατηρείται μείωση του pH λόγω της παραγωγής οργανικών ενώσεων. Μόλις οι θερμοκρασίες ξεπεράσουν τους 40°C, οι μεσόφιλοι μικροοργανισμοί γίνονται λιγότερο ανταγωνιστικοί και αντικαθίστανται από θερμόφιλα μικρόβια ή άλλα μικρόβια που αγαπούν τη θερμότητα (Trautmann and Kransy, 1997).

Θερμόφιλη φάση

Κατά τη θερμόφιλη φάση η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 40°C και 70°C και αποτελεί το σημαντικότερο στάδιο κατά τη διαδικασία της κομποστοποίησης. Στο στάδιο αυτό, τα κύρια δομικά μόρια στην οργανική ύλη, όπως οι πρωτεΐνες, τα λίπη και οι σύνθετοι υδατάνθρακες (συμπεριλαμβανομένης της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης) διασπώνται από θερμόφιλες ομάδες μικροοργανισμών. Όταν η θερμοκρασία ανεβαίνει στους 55 °C κυριαρχούν οι θερμόφιλοι οργανισμοί, οπότε οι επιβλαβείς μικροοργανισμοί καταστρέφονται από τις υψηλές θερμοκρασίες. Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 65 °C, ο αριθμός των μικροοργανισμών στο σωρό μειώνεται περαιτέρω και οι επιβλαβείς μικροοργανισμοί καταστρέφονται από τις υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, ο μεικτός πληθυσμός των θερμόφιλων μικροοργανισμών αυξάνεται, ευνοώντας κυρίως τις ομάδες βακτηρίων, μυκήτων και ακτινομυκήτων (Ho et al., 2022). Υπάρχουν επίσης και ορισμένα είδη ακτινομυκήτων καθώς και ορισμένα είδη βακτηρίων της θερμόφιλης περιοχής, τα οποία έχουν την ικανότητα να χρησιμοποιούν την κυτταρίνη ως πηγή άνθρακα. Παρ' όλα αυτά, εάν η θερμοκρασία του κομποστ ξεπεράσει τους 65°C, σκοτώνονται επίσης οι ωφέλιμοι μικροβιακοί πληθυσμοί (Trautmann and Kransy, 1997). Ιδιαίτερη προσοχή απαιτεί η υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας του σωρού σε απαγορευτικά επίπεδα (>70 °C), όπου οι μικροβιακοί πληθυσμοί πεθαίνουν ή εξακολουθούν να υπάρχουν σε λανθάνουσα μορφή ως σπόρια.

Η ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών στις υψηλές θερμοκρασίες βασίζεται στην αντοχή των ενζυμικών συστημάτων τους σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες. Επιπλέον, στο στάδιο αυτό παρατηρείται αύξηση του pH, αρχικά λόγω της αποδόμησης των οργανικών οξέων του πρώτου σταδίου και στην συνέχεια λόγω της συσσώρευσης των αλάτων που οφείλεται στην εξάτμιση του νερού (Trautmann and Kransy, 1997).

Ψυκτική ή μεσόφιλη (φάση II)

Χαρακτηριστικό αυτού του σταδίου αποτελούν τόσο οι ποιοτικές όσο και οι ποσοτικές αλλαγές. Η ενέργεια που παράγεται από τη μικροβιακή δραστηριότητα δεν είναι ικανή να καλύψει τις απώλειες ενέργειας στο σωρό. Αυτό είναι αποτέλεσμα της

μείωσης των πηγών ενέργειας που αδυνατούν πλέον να καλύψουν τις διατροφικές ανάγκες και απαιτήσεις των μικροοργανισμών σε άνθρακα και άζωτο (Trautmann and Kransy, 1997).

Η εξάντληση των ουσιών υψηλής ενέργειας (άνθρακας και άζωτο) έχουν ως συνέπεια την πτώση της θερμοκρασίας στους 40-45 °C, τότε οι μεσόφιλοι μικροοργανισμοί αρχίζουν να αναπτύσσονται ξανά για τη φάση σκλήρυνσης του σωρού. Οι μεσόφιλοι μικροοργανισμοί, όπως τα βακτήρια, οι μύκητες και οι ακτινομύκητες, κυριαρχούν στις φάσεις ψύξης και ωρίμανσης, και ορισμένοι μύκητες μπορούν να αναπτυχθούν, αλλά και να δημιουργήσουν ορατές δομές. Οι μεσόφιλοι οργανισμοί ξαναρχίζουν τη δραστηριότητά τους κάτω από τους 40 °C και το pH του μέσου μειώνεται ελαφρώς, αν και παραμένει ήπια αλκαλικό. Η φάση της ψύξης μπορεί να διαρκέσει εβδομάδες και μπορεί να συγχέεται με τη φάση ωρίμανσης (Ho et al., 2022).

Σ' αυτό το στάδιο η υγρασία βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα και οδηγεί στον σημαντικό περιορισμό του πληθυσμού των βακτηρίων (Trautmann and Kransy, 1997).

Φάση ωρίμανσης

Κατά την τελευταία φάση η θερμοκρασία μειώνεται έτσι ώστε να φτάσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Καθώς η θερμοκρασία πέφτει κάτω από 35 °C, οι ενώσεις που έχουν ήδη διασπαστεί εμφανίζουν μια αντοχή στην αποσύνθεση, ενώ κυριαρχούν οι μύκητες με την ικανότητα να αποδομούν τις πιο ισχυρές ενώσεις (Trautmann and Kransy, 1997).

Ωστόσο, αντιδράσεις εξακολουθούν να πραγματοποιούνται, για παράδειγμα οι ανθρακούχες ενώσεις συμπυκνώνονται και πολυμερίζονται για να σχηματίσουν χουμικά και φουλβικά οξέα (Ho et al., 2022).

1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την κομποστοποίηση

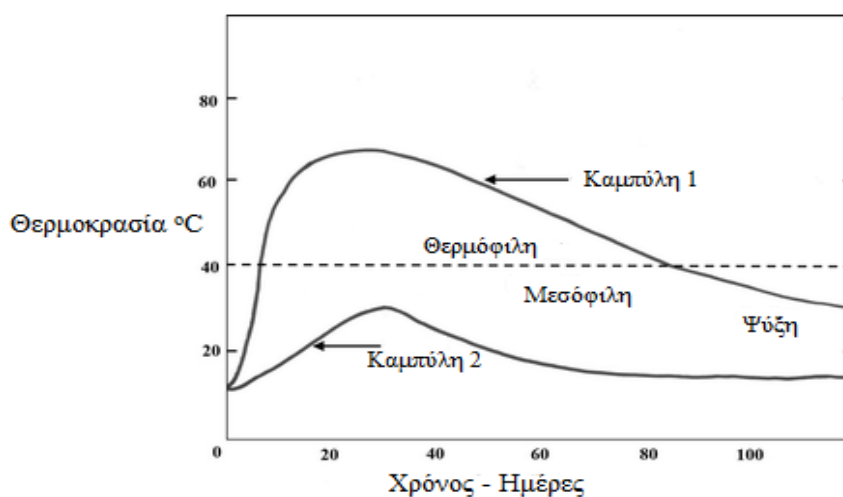
1.4.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους για την παρακολούθηση της διαδικασίας της κομποστοποίησης, όπως χαρακτηριστικά ανέφερε ο Turan (2008) (Turan, 2008) η θερμοκρασία είναι συνάρτηση της διαδικασίας.

Μέσω της θερμοκρασίας λοιπόν, επηρεάζεται η δραστηριότητα των μικροοργανισμών κατά τη βιοαποδόμηση, καθώς επίσης αποτελεί και ένα δείκτη για τον προσδιορισμό του σταδίου της κομποστοποίησης (Ho et al., 2022). Η ρύθμιση της θερμοκρασίας είναι απαραίτητη για την ελεγχόμενη κομποστοποίηση, όπως έχει αναφερθεί, το βέλτιστο εύρος θερμοκρασίας για την κομποστοποίηση είναι μεταξύ 40–65 °C (de Bertoldi et al., 1983). Σε θερμοκρασίες πάνω από 55 °C οι παθογόνοι μικροοργανισμοί σκοτώνονται. Αλλά εάν η θερμοκρασία που επιτυγχάνεται υπερβαίνει το εύρος ανοχής των θερμόφιλων αποικοδομητών, το αποτέλεσμα είναι επιζήμιο για την κομποστοποίηση. Σε θερμοκρασίες άνω των 63 °C, η μικροβιακή δραστηριότητα μειώνεται ραγδαία καθώς ξεπερνιέται το βέλτιστο για διάφορους θερμόφιλους μικροοργανισμούς, με τη δραστηριότητα να πλησιάζει τις χαμηλές τιμές της στους 72 °C (Bernal et al., 2009). Η περιοχή 52–60 °C είναι η πιο ευνοϊκή για αποσύνθεση. Η απομάκρυνση της περίσσειας θερμότητας μπορεί να επιτευχθεί μέσω διαφόρων στρατηγικών: όπως για παράδειγμα ο έλεγχος του μεγέθους και του σχήματος της μάζας κομποστοποίησης, η βελτίωση της ψύξης και της ευνοϊκής ανακατανομής της θερμοκρασίας με λειτουργίες περιστροφής, που σημαίνει απομάκρυνση θερμότητας μέσω ψύξης με εξάτμιση (Bernal et al., 2009).

Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα Διάγραμμα 2 (Higa and Parr, 1994) οι παρουσιάζεται στο, η θεωρητική εξέλιξη της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης. Η καμπύλη 1 υποδεικνύει ότι οι συνθήκες υγρασίας, θερμοκρασίας, αναλογίας C/N και αερισμού είναι στα βέλτιστα επίπεδα για ταχεία αερόβια, θερμόφιλη κομποστοποίηση. Μέσα σε αρκετές ημέρες, οι θερμοκρασίες στο εσωτερικό της κομποστοποίησης αυξάνονται γρήγορα από το μεσόφιλο (20 έως 40 °C) στο στάδιο θερμόφιλου (>40 °C), μετά το οποίο η θερμοκρασία αρχίζει να μειώνεται καθώς οι γηγενείς μικροοργανισμοί εξαντλούν τα διαθέσιμα θρεπτικά

συστατικά. Η καμπύλη 2 υποδεικνύει τι μπορεί να συμβεί όταν ορισμένες παράμετροι είναι ανεπαρκείς ή εκτός του βέλτιστου εύρους τους, γεγονός που θα περιορίζει την ανάπτυξη και τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών και θα επηρέαζε αρνητικά την επιθυμητή μετάβαση χρόνου-θερμοκρασίας για επιτυχή κομποστοποίηση (Azim et al., 2018)



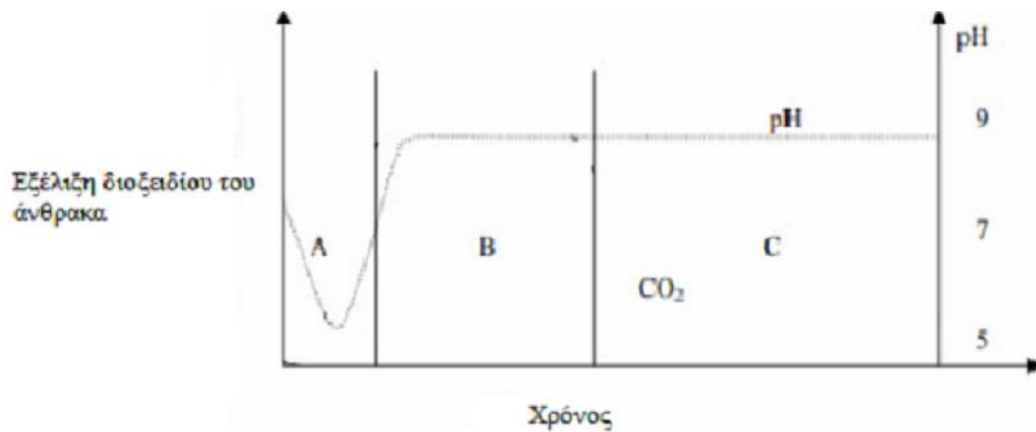
Διάγραμμα 2: Εξέλιξη της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης (Higa and Parr, 1994).

1.4.2 pH

Το pH επηρεάζει τη μικροβιακή δραστηριότητα και συνεπώς τον ρυθμό αποικοδόμησης της οργανικής ύλης στα υλικά. Τα βακτήρια πρέπει να διατηρούν ένα κυτταροπλασματικό pH συμβατό με τη λειτουργική ακεραιότητα και τη βέλτιστη δομή των κυτταροπλασματικών πρωτεϊνών που υποστηρίζουν την ανάπτυξή τους. Το εύρος τιμών pH στο οποίο αναπτύσσονται τα περισσότερα βακτήρια είναι μεταξύ 5,5 και 9,0, και διατηρούν ένα κυτταροπλασματικό pH εντός στενού εύρους, δηλαδή από 7,4 έως 7,8. Το ιδανικό pH για την ανάπτυξη βακτηρίων είναι μεταξύ 6,0–7,5 και των μυκήτων μεταξύ 5,5–8,0. Συνεπώς, η βακτηριακή δραστηριότητα παρεμποδίζεται ή αναστέλλεται όταν το pH του κομπόστ είναι κάτω από 5,0 (Onwosi et al., 2017).

Κατά τη διαδικασία της κομποστοποίησης το pH αλλάζει εξαιτίας αλλαγών στη χημική σύνθεση. Πιο συγκεκριμένα, στην αρχή της κομποστοποίησης το pH του κομπόστ πέφτει κάτω από το ουδέτερο εξαιτίας της αποικοδόμησης των πρωτεϊνών, των λιπαρών οξέων και των όξινων ενώσεων που εξατμίζονται για να σχηματίσουν οργανικό οξύ (Ho et al., 2022). Αναλυτικότερα, η μείωση του pH μπορεί να προκληθεί από την εξατμισμό του $\text{NH}_4^+\text{-N}$, το H^+ που απελευθερώνεται ως αποτέλεσμα της διαδικασίας μικροβιακής νιτροποίησης από νιτροποιητικά βακτήρια, από μεγάλες ποσότητες CO_2 που εκλύονται κατά την κομποστοποίηση, και τέλος από μικροβιακή αποσύνθεση της οργανικής ύλης και παραγωγή οργανικών και ανόργανων οξέων (Huang et al., 2004). Οι Lazcano et al. (2008) πρόσθεσαν επίσης ότι η ανοργανοποίηση των ενώσεων αζώτου και φωσφόρου μπορεί επίσης να προκαλέσει μείωση του pH. Στη συνέχεια, τα οργανικά οξέα μετατρέπονται συνεχώς σε CO_2 και το pH του κομπόστ αυξάνεται αργά και ανακάμπτει (Ho et al., 2022). Η αύξηση του pH μπορεί επίσης να προκύψει από τη συσσώρευση αμμωνίας που προκύπτει από την αποικοδόμηση των πρωτεϊνών (Hachicha et al., 2009). Ακόμη περαιτέρω, το pH του κομπόστ επιστρέφει σε σχεδόν ουδέτερο λόγω του σχηματισμού ουσιών που μοιάζουν με χούμο (Ho et.al, 2022). Στο Διάγραμμα 3 φαίνεται η εξέλιξη του pH κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης.

Οι Zhang and Sun, 2016a (Zhang and Sun, 2016), τόνισαν πως μελέτες έχουν δείξει ότι ένα εύρος pH 7,5–8,5 κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης υποστηρίζει τη μικροβιακή αποσύνθεση οργανικών υλικών. Στο ίδιο εύρος καταλληλότητας του pH συμφώνησαν και οι (Sun et al., 2022) αναφέροντας συγκεκριμένα το εύρος 7,96-8,45, ενώ επισήμαναν πως αν το pH αυξηθεί περισσότερο από 9, όχι μόνο θα περιοριστεί η μικροβιακή δραστηριότητα αλλά θα αυξήσει και τις εκπομπές αμμωνίας (NH_3).



Διάγραμμα 3: Μια τυπική καμπύλη pH σε μια διαδικασία κομποστοποίησης. Το pH αρχικά πέφτει και στη συνέχεια αυξάνεται στην αρχή της φάσης υψηλού ρυθμού. A – αρχική φάση, B – φάση υψηλής ταχύτητας, C – φάση σκλήρυνσης (Ho et al., 2022).

1.4.3 Αναλογία C/N

Η αναλογία άνθρακα προς άζωτο (αναλογία C/N) παίζει σημαντικό ρόλο, καθώς οι διαδικασίες κομποστοποίησης αποτελείται κυρίως από αντιδράσεις βιολογικής αποδόμησης. Συνεπώς, κρίνεται σκόπιμος ο προσδιορισμός μιας βέλτιστης αναλογίας C/N προκειμένου να επιτευχθεί ένα ευνοϊκό αποτέλεσμα για την κομποστοποίηση και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ιδιότητα των υλικών κομποστοποίησης .

Κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης, οι μικροοργανισμοί διασπούν οργανικές ενώσεις για να λάβουν ενέργεια για το μεταβολισμό και να αποκτήσουν θρεπτικά συστατικά (όπως N, P, K) για να διατηρήσουν τους πληθυσμούς τους. Τα C, N, P και K είναι τα κύρια θρεπτικά συστατικά που χρειάζονται οι μικροοργανισμοί που εμπλέκονται στην κομποστοποίηση. Ωστόσο, ο C και το N είναι τα πιο σημαντικά: ο C χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας ενώ το N χρησιμοποιείται για την οικοδόμηση της κυτταρικής δομής (Onwosi et al., 2017).

Σύμφωνα με τους Igoni et.al, 2008 και Li et al., 2013 όταν η ποσότητα του N είναι περιοριστική, η μικροβιακή ανάπτυξη μειώνεται και έτσι οδηγεί σε αργή αποσύνθεση του διαθέσιμου C. Επιπλέον, πρόσθεσαν ότι εάν η ποσότητα του N είναι περισσότερη από τις απαιτήσεις του μικροβιακού πληθυσμού, τότε η περίσσεια N εξατμίζεται ως αμμωνία. Συνεπώς, η αναλογία C/N είναι ένας δείκτης του βαθμού αποσύνθεσης μιας

οργανικής ύλης, καθώς ο C χάνεται ως CO₂ κατά τη βιο-οξείδωση (Lazcano et al., 2008). Ο λόγος C/N μειώνεται κατά την κομποστοποίηση όπως αναφέρουν οι Yang et.al (Yang et al., 2015), εξηγώντας ότι η μείωση της αναλογίας C/N συμβαίνει επειδή ο ρυθμός ανοργανοποίησης του οργανικού N είναι χαμηλότερος από αυτόν του οργανικού C. Οι Kopeck et.al (2016) ανέφεραν ότι ο λόγος C/N μειώνεται κατά περίπου τρεις φορές από την αρχική του τιμή κατά τη διαδικασία της κομποστοποίησης. Οι Alidadi et al. , (2016) στην εργασία τους ανέφεραν ότι η αναλογία C/N ήταν 53,57 την 25^η ημέρα που μειώθηκε σε 34,73 την 50^η ημέρα και περαιτέρω σε 16,6 την 100^η ημέρα από την έναρξη της κομποστοποίησης. Αυτή η μείωση της αναλογίας C/N οφείλεται κυρίως στην εκπομπή CO₂ κατά την εξέλιξη της κομποστοποίησης.

Η βέλτιστη αναλογία C/N είναι 25–35:1. Η αναλογία C/N των οργανικών αποβλήτων σπάνια ανταποκρίνεται σε αυτό. Ωστόσο, διαφορετικά οργανικά υλικά μπορούν να αναμειχθούν για να επιτευχθεί η βέλτιστη αναλογία (Ho et al., 2022). Σύμφωνα με πολλούς συγγραφείς, η ένδειξη αποδεκτής ωριμότητας είναι κάτω από 20, αλλά μια τιμή C/N που πλησιάζει το 12 είναι συνήθως αποδεκτή ως δείκτης καλού βαθμού ωριμότητας κομποστοποίησης (Bernal et al., 1998).

1.4.4 Αερισμός- Παροχή οξυγόνου

Η διαδικασία της κομποστοποίησης επηρεάζεται έντονα από το επίπεδο O₂, επειδή η διαδικασία κομποστοποίησης συνδέεται άμεσα με τη δυναμική του μικροβιακού πληθυσμού (Nakasaki et al., 2009). Ο ρυθμός αερισμού επηρεάζει τόσο την ποιότητα της κομποστοποίησης, όσο και τη μικροβιακή δραστηριότητα στη διαδικασία κομποστοποίησης (Gao et al., 2010).

Ο αερισμός κατά την κομποστοποίηση επιτυγχάνεται με ανάδευση ή με παροχή αέρα μέσω εμφύσησης ή αναρρόφησης ή με συνδυασμό των παραπάνω τρόπων. Η απουσία οξυγόνου στην οργανική μάζα έχει ως αποτέλεσμα τη διαμόρφωση αναγωγικών αντιδράσεων και ενδιάμεσων δύσοσμων προϊόντων. Ο αερισμός επιτυγχάνει πολλαπλούς σκοπούς προκειμένου να διαμορφώσει αποδοτικότερες συνθήκες βιοαποδόμησης των οργανικών αποβλήτων όπως α) η επαρκής παροχή οξυγόνου στο οργανικό προς κομποστοποίηση μίγμα, β) ο έλεγχος της θερμοκρασίας

του συστήματος και γ) η απομάκρυνση και ο έλεγχος της υγρασίας καθώς και των αερίων εκπομπών (π.χ. CO₂). Συνεπώς, η θερμοκρασία, η υγρασία και ο αερισμός του υποστρώματος αποτελούν παραμέτρους που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους καθώς η μικροβιακή δραστηριότητα και κατ' επέκταση οι υψηλές θερμοκρασίες απαιτούν ορισμένο επίπεδο περιεχόμενης υγρασίας ώστε οι πόροι και τα διάκενα μεταξύ των σωματιδίων του υποστρώματος να επαρκούν για τη διάχυση του αέρα μέσα από αυτά (Μαλάμης, 2011).

Στα πρώτα στάδια της κομποστοποίησης όπου πραγματοποιείται η αφομοίωση των άμεσα διαθέσιμων οργανικών ενώσεων, με συνεπακόλουθη αύξηση της θερμοκρασίας, ο ρυθμός κατανάλωσης του οξυγόνου είναι μέγιστος ενώ στη συνέχεια με την εξάντληση των οργανικών αυτών ενώσεων του υποστρώματος η απαίτηση οξυγόνου από τους αερόβιους μικροοργανισμούς μειώνεται σταδιακά (Xie et al., 2023). Σημαντικοί παράγοντες ως προς την αποτελεσματικότητα του αερισμού και της διάχυσης του οξυγόνου στην οργανική μάζα αποτελούν η περιεκτικότητα του υποστρώματος σε υγρασία καθώς και οι φυσικές ιδιότητές του ούτως ώστε να διασφαλίζεται αφενός η ελεύθερη κίνηση του αέρα στο δίκτυο του διαμορφωμένου πορώδους και αφετέρου η διαφυγή των αερίων που εκλύονται κατά τις αντιδράσεις (Μαλάμης, 2011).

Οι Gao et. al. (Gao et al., 2010) θεωρούν ότι ο πολύ μικρός αερισμός μπορεί να οδηγήσει σε αναερόβιες συνθήκες και επίσης ο υπερβολικός αερισμός μπορεί να οδηγήσει σε υπερβολική ψύξη, αποτρέποντας έτσι τις θερμοφιλικές συνθήκες που απαιτούνται για τους βέλτιστους ρυθμούς αποσύνθεσης.

Η ιδανική συγκέντρωση οξυγόνου για το κομπόστ είναι 18%. Ο ρυθμός παροχής οξυγόνου επηρεάζει τη μετατροπή του αζώτου. Αυξάνει το NH₄⁺ –N και μειώνει τον σχηματισμό NO_x⁻ –N ταυτόχρονα στην περίπτωση υψηλής παροχής οξυγόνου (Yuan et al., 2016). Επομένως, ο ρυθμός αερισμού μπορεί να επηρεάσει άμεσα την ποιότητα του προϊόντος κομποστοποίησης, την απώλεια αζώτου και την κατανάλωση ενέργειας (Ho et al., 2022).

1.4.5 Υγρασία

Η υγρασία είναι μια από τις βασικές παραμέτρους της κομποστοποίησης που επηρεάζει τις δράσεις των μικροοργανισμών. Όπως όλα τα έμβια όντα, χρησιμοποιούν το νερό για να μεταφέρουν θρεπτικά συστατικά μέσω της κυτταρικής μεμβράνης έτσι και οι μικροοργανισμοί στην κομποστοποίηση χρησιμοποιούν το νερό για τη μεταφορά των διαλυμένων θρεπτικών ουσιών που απαιτούνται για τις μεταβολικές και φυσικές τους δράσεις (Azim et al., 2018).

Η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι μια κρίσιμη παράμετρος στη διαδικασία της κομποστοποίησης. Επηρεάζει τον ρυθμό πρόσληψης οξυγόνου, τον ελεύθερο χώρο αέρα, τη μικροβιακή δραστηριότητα και τη θερμοκρασία της διαδικασίας (Petric et al., 2012). Κατά τους Bernal et al. (Bernal et al., 2009), η βέλτιστη περιεκτικότητα υγρασίας (MC) για αποτελεσματική κομποστοποίηση εξαρτάται από τον τύπο ή τη μορφή αποβλήτων. Οι Guo et al., (Guo et al., 2012) ανέφεραν ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα σε υγρασία εξαρτάται από τις ειδικές φυσικοχημικές ιδιότητες και τα βιολογικά χαρακτηριστικά των υλικών που κομποστοποιούνται.

Το βέλτιστο επίπεδο υγρασίας για τη διαδικασία της κομποστοποίησης είναι 50–60% (Bernal et al., 2009). Σε περίπτωση που το επίπεδο υγρασίας είναι χαμηλότερο από 30%, η λειτουργικότητα των μικροοργανισμών είναι περιορισμένη, ενώ, εάν το επίπεδο υγρασίας είναι υψηλότερο από 70%, η διαδικασία κομποστοποίησης επιβραδύνεται σε αναερόβια κομποστοποίηση (Turan, 2008). Καθώς η περιεκτικότητα υγρασίας αυξάνεται, ο ρυθμός διάχυσης του αέρα μειώνεται και ο ρυθμός πρόσληψης οξυγόνου γίνεται ανεπαρκής για την κάλυψη των μεταβολικών απαιτήσεων των μικροοργανισμών.

Ως εκ τούτου, η ιδανική υγρασία κομπόστ θα πρέπει να διατηρείται για να βελτιστοποιείται η δραστηριότητα των μικροοργανισμών (Guo et al., 2012). Επίσης, οι αυξήσεις της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσουν απώλεια νερού, μειώνοντας την υγρασία του κομπόστ. Συνεπώς, ο παράγοντας υγρασίας πρέπει να παρακολουθείται και να ελέγχεται σε όλη τη διαδικασία κομποστοποίησης, η οποία συνήθως γίνεται με την προσθήκη νερού (Ho et al., 2022).

1.4.6 Άλλοι Παράγοντες

Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει τη διαδικασία της κομποστοποίησης είναι το μέγεθος των σωματιδίων, καθώς η μικροβιακή δραστηριότητα σχετίζεται με το μέγεθος των σωματιδίων της πρώτης ύλης. Όταν λοιπόν, τα σωματίδια είναι μικρά, που σημαίνει ότι έχουν μεγάλη συνολική επιφάνεια, έχουν υψηλά επίπεδα επαφής με το οξυγόνο και έτσι αυξάνουν και τον ρυθμό κομποστοποίησης. Όταν όμως το μέγεθος των σωματιδίων της πρώτης ύλης είναι μικρότερο από 5 cm, η συμπίεσή τους κατά τη διαδικασία της κομποστοποίησης θα μπορούσε να μειώσει τον κενό χώρο και να εμποδίσει την κίνηση οξυγόνου δημιουργώντας αναερόβιες συνθήκες (Ho et al., 2022). Το μέγεθος των σωματιδίων των υποστρωμάτων για κομποστοποίηση δεν πρέπει να είναι ούτε πολύ μεγάλο καθώς θα αποσυντίθενται αργά (Onwosi et al., 2017). Έτσι, σύμφωνα με τους P.Roman, M.M Martinez and A. Pantoja (Román et al., 2015), το ιδανικό μέγεθος σωματιδίων για κομπόστ κυμαίνεται από 5 έως 20 cm.

Ένας άλλος παράγοντας στον οποίο πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης είναι το πορώδες, το οποίο συνδέεται με τον αερισμό και την παροχή οξυγόνου. Με τον όρο πορώδες εννοούμε την ποσότητα του γεμισμένου με αέρα χώρου των πόρων στο κομπόστ που δεν καταλαμβάνεται από στερεά σωματίδια ή νερό. Τα χαμηλά επίπεδα πορώδους στην κομποστοποίηση μπορούν να οδηγήσουν σε περιορισμένη μεταφορά οξυγόνου, η οποία περιορίζει την απελευθέρωση θερμότητας και οδηγεί στην αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διαδικασία κομποστοποίησης. Το πορώδες του κομπόστ μπορεί να οδηγήσει σε αναερόβιες συνθήκες. Αντίθετα, το υψηλό πορώδες μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλές θερμοκρασίες επώσης, πράγμα που σημαίνει ότι τα παθογόνα μπορεί να μην καταστραφούν. Το βέλτιστο πορώδες στην κομποστοποίηση κυμαίνεται μεταξύ 35 και 60% (Ho et al., 2022).

1. Τέλος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του κομπόστ έχει αναφερθεί από τους Onwosi et.al. (Onwosi et al., 2017) ότι επηρεάζει την ανάπτυξη των φυτών και θα πρέπει να είναι πολύ χαμηλή προκειμένου να αναπτυχθούν. Η EC αντικατοπτρίζει την αλατότητα μιας οργανικής τροποποίησης (Lazcano et al., 2008). Κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης, η συγκέντρωση των αλάτων αυξάνεται αναπόφευκτα λόγω της αποσύνθεσης πολύπλοκης οργανικής ύλης (Chan et al., 2016). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) υποδεικνύει τη συνολική περιεκτικότητα σε άλατα του κομπόστ που αντικατοπτρίζει την ποιότητα του λιπάσματος που θα χρησιμοποιηθεί. **5 Οφέλη του κομπόστ**

Το παραγόμενο προϊόν της κομποστοποίησης που καλείται κομπόστ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό εδάφους και υποκατάστατο λιπασμάτων σε καλλιεργούμενα εδάφη και δασικές εκτάσεις. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό υποστρωμάτων για την ανάπτυξη κηπευτικών-ανθοκομικών και καλλωπιστικών φυτών.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει η χρήση κομπόστ αφορά την αύξηση της γονιμότητας του εδάφους και της απόδοσης των καλλιεργειών (Walling et al., 2020). Με την εναπόθεση κομπόστ, το έδαφος έχει την ικανότητα να γεμίζει από μικροσκοπικά κανάλια και πόρους τα οποία συγκρατούν τόσο τον αέρα όσο και την υγρασία και τα θρεπτικά συστατικά, έχοντας ως αποτέλεσμα να κάνουν το έδαφος πιο εύφορο.

Επιπλέον, το κομπόστ βοηθά στον έλεγχο διάβρωσης του εδάφους. Εξαιτίας της διάβρωσης μπορεί να χαθεί σημαντική ποσότητα αζώτου, φωσφόρου και καλίου, το κομπόστ έχει την ιδιότητα να αυξάνει την ικανότητα συγκράτησης νερού, βοηθώντας τη δομή του εδάφους και τη σταθερότητα των αδρανών του στοιχείων (Gonawala and Jardosh, 2018). Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στην παρουσία χούμου, δηλαδή στην παρουσία ενός σταθερού υπολείμματος το οποίο προέρχεται από υψηλό βαθμό αποσύνθεσης οργανικής ύλης που συνδέεται με το έδαφος και λειτουργεί ως «κόλλα» του εδάφους συγκρατώντας τα συστατικά του εδάφους μαζί (Epelde et al., 2018).

Ακόμη, το κομπόστ χρησιμεύει ως βιολογικός έλεγχος για τις ασθένειες των φυτών. Οι μικροοργανισμοί που υπάρχουν στο κομπόστ χρησιμοποιούν διαφορετικούς μηχανισμούς για την καταπολέμηση των ομολόγων τους (όπως είναι ο ανταγωνισμός

για θρεπτικά συστατικά, ο παρασιτισμός, τη θήρευση, την παραγωγή αντιβιοτικών, την παραγωγή λυτικών και άλλων εξωκυτταρικών ενζύμων ή ενώσεων). Οι ωφέλιμοι μικροοργανισμοί που υπάρχουν στο κομπόστ μπορούν να προστατέψουν τα φυτά από ασθένειες και παράσιτα. Τα βακτήρια, οι μύκητες, τα έντομα και τα σκουλήκια αποτελούν αυτούς τους ωφέλιμους μικροοργανισμούς που υποστηρίζουν την ανάπτυξη υγιών φυτών. Για παράδειγμα, τα βακτήρια στο κομπόστ έχουν την ιδιότητα να διασπούν τα οργανικά καθώς επίσης και να μετατρέπουν το άζωτο απ' τον αέρα σε θρεπτικά συστατικά για το φυτό. Όσον αφορά τα σκουλήκια και τα έντομα τρυπώνοντας μέσα στο έδαφος το κρατούν καλά αεριζόμενο (Τσιόδρα, 2019).

Μία ακόμη θετική παράμετρος της χρήσης κομπόστ αποτελεί η αποκατάσταση εδάφους που έχει ρυπανθεί από βαρέα μέταλλα. Το κομπόστ μπορεί να μειώσει την τοξικότητα ορισμένων χημικών ρύπων απορροφώντας ή υποβαθμίζοντας τέτοια στοιχεία. Συγκεκριμένα, το κομπόστ έχει φανεί χρήσιμο στην αποικοδόμηση χλωριωμένων και μη χλωριωμένων υδρογονανθράκων, χημικών συντηρήσεων ξύλου, διαλυτών, βαρέων μετάλλων, φυτοφαρμάκων, προϊόντων πετρελαίου και εκρηκτικών στο έδαφος (Μπεκιάρης, 2022).

Τέλος, το κομπόστ βοηθά στην εγκαθίδρυση της βλαστικής ανάπτυξης. Το έδαφος αποδεικνύεται ότι έχει περισσότερες δυνατότητες δέσμευσης και αποθήκευσης απορροής όμβριων υδάτων. Η προσθήκη κομπόστ οδηγεί σε μείωση της πυκνότητας του εδάφους που αυξάνει το πορώδες και τη διαπερατότητα του εδάφους (Mahapatra et al., 2022). Επίσης, το κομπόστ στο έδαφος ρυθμίζει τόσο τα οξέα όσο και αλκαλικά στοιχεία επιτυγχάνοντας τα βέλτιστα επίπεδα pH στη βέλτιστη περιοχή για τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών για τα φυτά (Τσιόδρα, 2019).

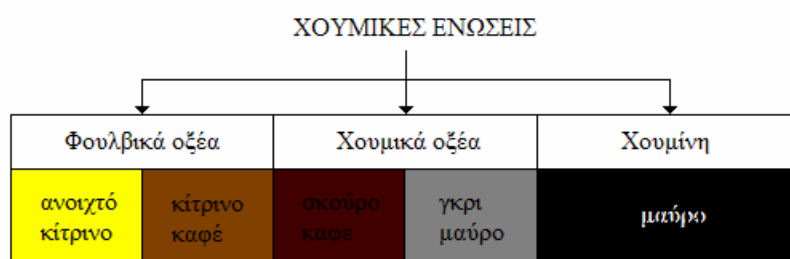
1.2 Χουμικές ουσίες

Όπως προαναφέρθηκε, η κομποστοποίηση αποτελεί έναν οικονομικό, φιλικό προς το περιβάλλον και βιώσιμο τρόπο επεξεργασίας των οργανικών αποβλήτων. Ωστόσο, υπάρχει πιθανότητα η κομποστοποίηση να παράγει ανώριμα προϊόντα, δηλαδή τον μη σχηματισμό χουμικών ουσιών (HSS) στο τελικό προϊόν, το οποίο να περιέχει

περισσότερες ουσίες που αναστέλλουν την ανάπτυξη των φυτών, όπως ελεύθερη αμμωνία, βαρέα μέταλλα και οργανικά οξέα (Chen et al., 2023).

Οι χουμικές ενώσεις είναι μικρά σωματίδια. Ωστόσο, σύμφωνα με τους (Stevenson, 1994) εξαιτίας τόσο της πολυπλοκότητας των πρώτων υλών όσο και των μικροβιακών κοινοτήτων, των περιβαλλοντικών παραμέτρων, του χρόνου μετασχηματισμού και των ιδιοτήτων πολυδιασποράς των χουμικών ενώσεων, είναι δύσκολο να καθοριστεί μια οριστική δομή αυτών των ενώσεων (Guo et al., 2019).

Οι χουμικές ουσίες, είναι συνήθως χημικά πολύπλοκες και εξαιρετικά ετερογενείς οργανικές ουσίες που αποτελούνται από μακρομόρια με οξειδωτικές λειτουργικές ομάδες (Wang et al., 2014). Οι χουμικές ουσίες (HS) μπορούν να χωριστούν σε τρεις ομάδες σύμφωνα με τις διαλυτότητές τους. Οι ομάδες αυτές είναι το χουμικό οξύ (HA), το φουλβικό οξύ (FA) και η χουμίνη. Μεταξύ αυτών, το χουμικό οξύ (HA) είναι διαλυτό σε αλκαλικές συνθήκες, αλλά όχι σε όξινες συνθήκες ($\text{pH} < 2$). Το φουλβικό οξύ (FA) είναι διαλυτό σε όλες τις συνθήκες pH και η χουμίνη είναι αδιάλυτη σε οποιαδήποτε τιμή pH, γενικά είναι το αδρανές τμήμα της οργανικής ουσίας του εδάφους (Chen et al., 2023).



—————	αύξηση έντασης χρώματος	—————>
—————	αύξηση βαθμού πολυμερισμού	—————>
2000	αύξηση μοριακού βάρους	—————> 300000 ?
45%	αύξηση ποσοστού άνθρακα	—————> 62%
48%	μείωση ποσοστού οξυγόνου	—————> 30%
—————	μείωση διαλυτότητας	—————>

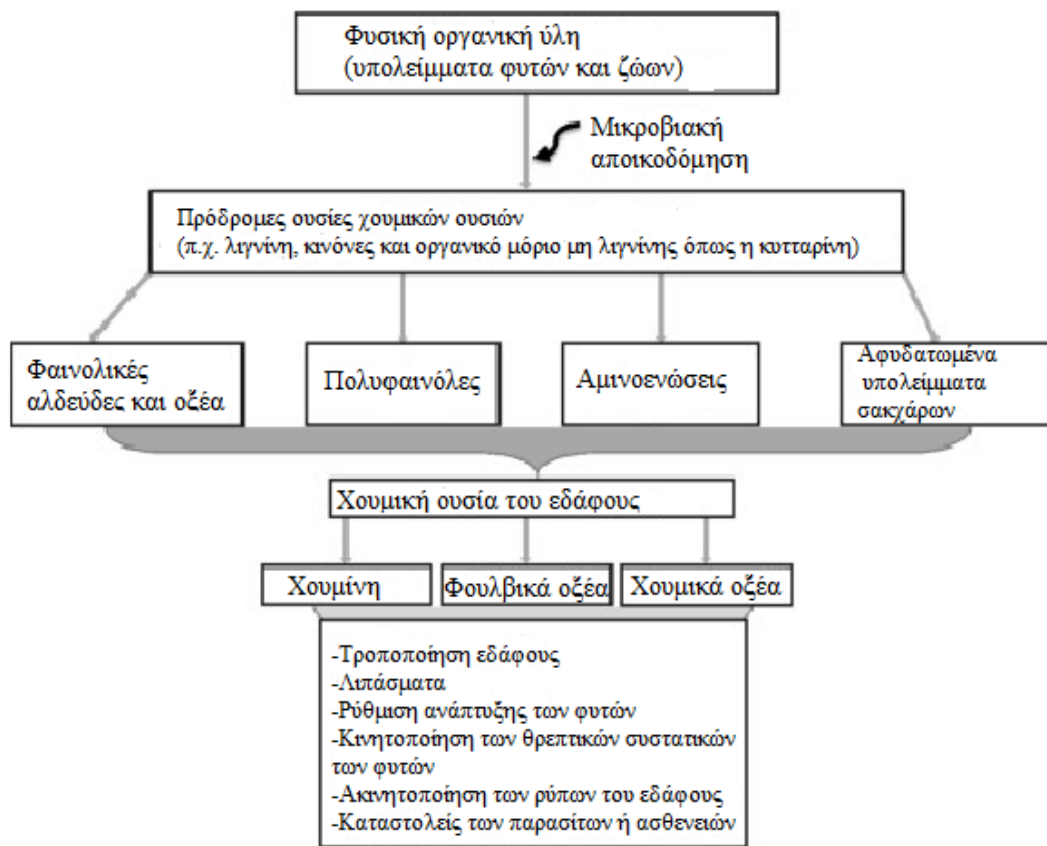
Σχήμα 2 : Χημικές ιδιότητες χουμικών ουσιών.

Ωστόσο, από ποιοτική άποψη, όλες οι χουμικές ενώσεις αντιπροσωπεύουν τους ίδιους τύπους λειτουργικών ομάδων και δομικών διατάξεων. Στην ουσία οι χουμικές ουσίες (HS) συνδέουν μικρά μόρια και άλλα ετερογενή πολυμερή μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων (δηλ. van der Waals, π-π και CH-π) και δεσμών υδρογόνου, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα οι χουμικές ουσίες (HS) να έχουν μοριακό βάρος 500–1.000.000 Da. Τα χουμικά οξέα (HA) υπάρχουν ως υπερμόρια με μοριακό βάρος 10.000–100.000 Da. Αντίθετα, τα φουλβικά οξέα (FA) έχουν πολύ χαμηλότερα μοριακά βάρη, συνήθως μεταξύ 600 και 1500 Da (Guo et al., 2019).

Είναι πλέον αποδεκτό ότι οι χουμικές ενώσεις (HS) είναι ένα πολυδιασπαρμένο (διαφορετική κατανομή μοριακών μεγεθών) μείγμα φαινολικών, καρβοξυλικών οξέων που συναντώνται τόσο σε χερσαία όσο και σε υδάτινα περιβάλλοντα. Αυτό είναι αποτέλεσμα βιοχημικής αποδόμησης, μετασχηματισμού φυτικών και ζωικών υπολειμμάτων και αντιδράσεων συμπύκνωσης ελεύθερων ριζών (Zavarzina et al., 2021). Τα φυτικά παράγωγα, όπως η λιγνίνη, οι πολυσακχαρίτες, η μελανίνη, η κουτίνη και οι πρωτεΐνες, είναι ζωτικής σημασίας συστατικά που εμπλέκονται στη διαδικασία χουμοποίησης, οι χουμικές ουσίες (HS) είναι εξαιρετικά αντιδραστικές αλλά ανθεκτικές στη βιοαποικοδόμηση (Tiwari et al., 2023). Η διαδικασία που οδηγεί στο σχηματισμό των χουμικών οξέων καλείται χουμοποίηση.

Σύμφωνα με τον Gerke J. , 2018) η σύνθεση χουμικών ουσιών στο έδαφος περιλαμβάνει την εξής διαδικασία:

Τα οργανικά υπολείμματα του εδάφους από νεκρά φυτά και μικροοργανισμούς αποικοδομούνται μερικώς σε μικρότερα μόρια όπως φαινόλες, μονάδες φαινυλοπροπενίου, αμινοξέα, πεπτίδια, αμινοσάκχαρα και σάκχαρα. Αυτά τα μικρότερα μόρια αντιδρούν περαιτέρω, πολυμερίζονται και πολυσυμπυκνώνονται εν μέρει με τη βοήθεια οξειδωτικών-δουκτασών του εδάφους ή ορυκτών επιφανειών και εν μέρει υποστηρίζονται από μικροοργανισμούς του εδάφους για να σχηματίσουν οργανικές ουσίες μεσαίου έως υψηλού μοριακού βάρους, ειδικά χουμικές ουσίες (HS). Χουμικά μόρια διαφορετικών μαζών σχηματίζουν υπερμοριακούς δεσμούς, με αποτέλεσμα ένα χουμικό δίκτυο (Tiwari et al., 2023).



Σχήμα 3: Ολοκληρωμένη διαδικασία σχηματισμού χουμικών ουσιών (Tiwari et al., 2023).

1.2.1 Θεωρία σχηματισμού χουμικών ουσιών

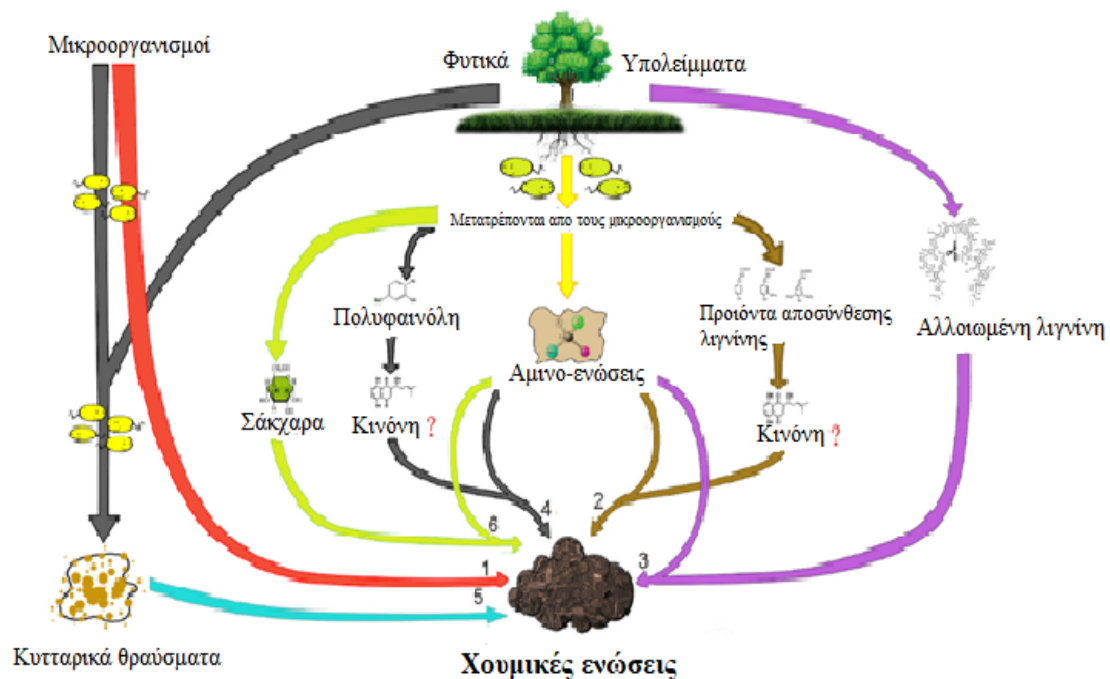
Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4, έχουν προταθεί διάφορα μονοπάτια για τον σχηματισμό των χουμικών ουσιών (HS). Η κυτταρίνη συμμετείχε στη σύνθεση των χουμικών ουσιών (HS) με προ-μετασχηματισμό στο κυτταρόπλασμα των μικροοργανισμών, η οποία ονομάζεται θεωρία μικροβιακής σύνθεσης του σχηματισμού χουμικών ουσιών (HS) και είναι το μονοπάτι 1 (μονοπάτι 1 στο Σχ.4). Αντίθετα, άλλα οργανικά υλικά (π.χ. λιγνίνη) θεωρήθηκαν ως άμεσοι πόροι για το σχηματισμό χουμικών ουσιών (HS). Οι αρωματικές ενώσεις, σχηματίστηκαν κυρίως με υδρόλυση λιγνίνης και στη συνέχεια οξειδώθηκαν σε κινόνη από οξειδάσες

(Senesi and Brunetti, 1996). Στο μονοπάτι 2, οι χουμικές ουσίες (HS) σχηματίστηκαν κατά τη συμπύκνωση, που είναι η θεωρία της λιγνίνης πολυφαινόλης (μονοπάτι 2 στο Σχ. 4).

Το μονοπάτι 3 βασίζεται σε μια άλλη άποψη που ανέφερε ο Waksman (Waksman, 1936), η οποία αντιπροσωπεύει την πρώτη κριτική της διαδικασίας χουμοποίησης. Θεώρησε ότι οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται εύκολα από μικροοργανισμούς έχουν περιορισμένη επίδραση στον σχηματισμό χουμικών ουσιών (HS) και πρότεινε ότι οι κύριες πηγές για το σχηματισμό χουμικών ουσιών (HS) είναι η λιγνίνη και οι πρωτεΐνες, οι οποίες είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν από μικροοργανισμούς και συντίθενται από το κυτταρόπλασμα των μικροβίων. Η λιγνίνη και οι πρωτεΐνες μπορούν να συνδυαστούν και να σχηματίσουν σύμπλοκα λιγνίνης-πρωτεΐνης, τα οποία αποτελούν τον πυρήνα των χουμικών ουσιών (HS). Αυτή η διαδικασία αντιπροσωπεύει τη θεωρία λιγνίνης-πρωτεΐνης για το σχηματισμό χουμικών ουσιών (HS) (μονοπάτι 3 στο Σχ. 4).

Έως τα μέσα και προς το τέλος του 20ου αιώνα, οι επιστήμονες ανακάλυψαν ότι οι χουμικές ουσίες (HS) μπορούσαν να σχηματιστούν από πολυφαινόλες που προέρχονται από μικρόβια του εδάφους ακόμη και χωρίς λιγνίνη (Konopova, 1966) (μονοπάτι 4 στο Σχ. 4).

Τέλος, υπάρχουν δύο πρόσθετες θεωρίες, συγκεκριμένα, η θεωρία της αυτόλυσης (Schnitzer and Khan, 1972) (μονοπάτι 5 στο Σχήμα 4), όπου οι χουμικές ουσίες (HS) σχηματίζονται από ιστούς φυτών και μικροβιακών κυττάρων που πεθαίνουν και υφίστανται ενζυμική αυτόλυση, τυχαία συμπύκνωση και πολυμερισμό ελεύθερων ριζών. Και τη θεωρία συμπύκνωσης αμίνης υδατανθράκων, η οποία βασίζεται στην αντίδραση Maillard (Stevenson, 1982) (μονοπάτι 6 στο Σχ.4). Σ' αυτή θεωρείται ότι χωρίς την παρουσία παραγώγων λιγνίνης και ενζυματικών αντιδράσεων, τα σάκχαρα και τα αμίδια μπορούν να συμπυκνωθούν σε γλυκοζυλαμίνη ή γλυκοκυαμίνη και τελικά να πολυμεριστούν σε χουμικές ουσίες (HS) (Dou et al., 2020).



Σχήμα 4 : Πιθανά μονοπάτια για τον σχηματισμό των χουμικών ουσιών (Dou et al., 2020).

Παρ' ότι σήμερα η θεωρία του σχηματισμού του "λιγνινοπρωτεϊνικού συμπλόκου" θεωρείται πλέον όχι αποδεκτή ή ακόμη και ως "απολίθωμα", εν τούτοις η λιγνίνη, αυτή καθ' αυτήν, θεωρείται ως η αρχική ύλη από την οποία προέρχεται ο χούμος, όχι βέβαια μέσω της οδού του σχηματισμού του "λιγνινοπρωτεϊνικού συμπλόκου", αλλά μέσω του σχηματισμού πολυφαινόλων και κινονών από την λιγνίνη. Η λιγνίνη αποτελεί τη βάση σχηματισμού του χούμου. Παρά τη μη αποδοχή της θεωρίας του "λιγνινοπρωτεϊνικού συμπλόκου", η θεωρία αυτή έδωσε νέες ιδέες στους ερευνητές, οι οποίοι προχώρησαν ακόμη παραπέρα τις γνώσεις μας για τον τρόπο σχηματισμού του χούμου. Έτσι, οι Mattson και Koutler-Anderson (Mattson and Koutler Andersson, 1943) επεκτείνοντας τη θεωρία του Waksman περί "λιγνινοπρωτεϊνικού συμπλόκου", υποστήριξαν ότι "η λιγνίνη κατά την οξείδωσή της αντιδρά με την NH_3 σχηματίζοντας προϊόντα συμπύκνωσης στα οποία το N ενσωματώνεται υπό την μορφή κυκλικών ενώσεων". Ουσιαστικά πρόκειται για το σχηματισμό των κινονών (Δρόσος, 2009).

Οι πλέον αποδεκτές θεωρίες σχηματισμού των χουμικών ουσιών είναι η θεωρία της λιγνίνης μέσω της οδού πολυφαινολών και η θεωρία της πολυφαινόλης.

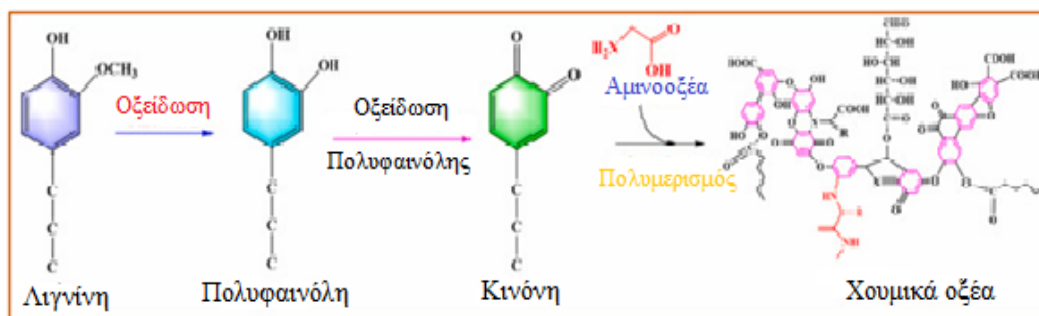
1.2.1.1 Θεωρία της λιγνίνης

Όπως προαναφέρθηκε, η θεωρία της λιγνίνης ήταν μία από τις πρώτες θεωρίες για τον σχηματισμό χούμου. Ο Waksman (Waksman, 1936) έκανε δημοφιλή αυτή τη θεωρία, η οποία προτείνει ότι τα χουμικά οξέα προέκυψαν από τη συμπύκνωση της λιγνίνης με πρωτεΐνες που παράγονται από μικρόβια. Η θεωρία του βασίστηκε κυρίως στην παρατήρηση ότι i) η λιγνίνη είναι ένα μη ελεγχόμενο κλάσμα φυτικών υπολειμμάτων που συσσωρεύεται κατά τα πρώτα στάδια της αποσύνθεσης οργανικών υπολειμμάτων και ii) η αποσύνθεση λιγνίνης (σε αντίθεση με την αποσύνθεση κυτταρίνης) προκαλεί αρωματικά προϊόντα και τα χουμικά οξέα περιέχουν επίσης αρωματικές ενώσεις.

Οι Hatcher και Spiker (Hatcher and Spiker, 1988) πρότειναν μια τροποποιημένη εκδοχή της θεωρίας της λιγνίνης-πρωτεΐνης του Waksman η οποία περιελάμβανε άλλα ανθεκτικά μακρομόρια όπως η κουτίνη, η σουβερίνη και οι μικροβιακές μελανίνες. Πρότειναν, επίσης τον αποικοδομητικό σχηματισμό χουμικών και φουλβικών οξέων από (refractory) βιοπολυμερή (humins), όπου η αυξανόμενη αποικοδόμηση των βιοπολυμερών οδηγεί στον σχηματισμό μακρομορίων εμπλουτισμένων σε καρβοξυλικές και φαινολικές λειτουργικές ομάδες. Αυτή η αύξηση των όξινων λειτουργικών ομάδων προάγει την αυξημένη διαλυτότητα στα αλκάλια και συνεπώς την ανάπτυξη χουμικών οξέων και στη συνέχεια φουλβικών οξέων (Senesi and Brunetti, 1996).

Παρ' όλα αυτά η πλέον αποδεκτή μεταξύ των ερευνητών θεωρία της λιγνίνης μέσω άλλης οδού είναι η εξής:

Συνθέτονται οι πολυφαινόλες με τους μικροοργανισμούς από τη λιγνίνη, καθώς και από μη λιγνινική πηγή άνθρακα της κυτταρίνης. Ακολούθως, με την ενζυμική οξειδωση των πολυφαινολών σχηματίζονται οι κινόνες οι οποίες πολυμερίζονται, παρουσία ή απουσία των αμινοενώσεων, προς σχηματισμό μακρομορίων που μοιάζουν με εκείνα του χουμικού οξέος.



Διάγραμμα 4: Διάγραμμα της θεωρητικής οδού της λιγνίνης για τον σχηματισμό χουμικών ουσιών (Wei et al., 2022).

1.2.1.2 Θεωρία πολυφαινόλης

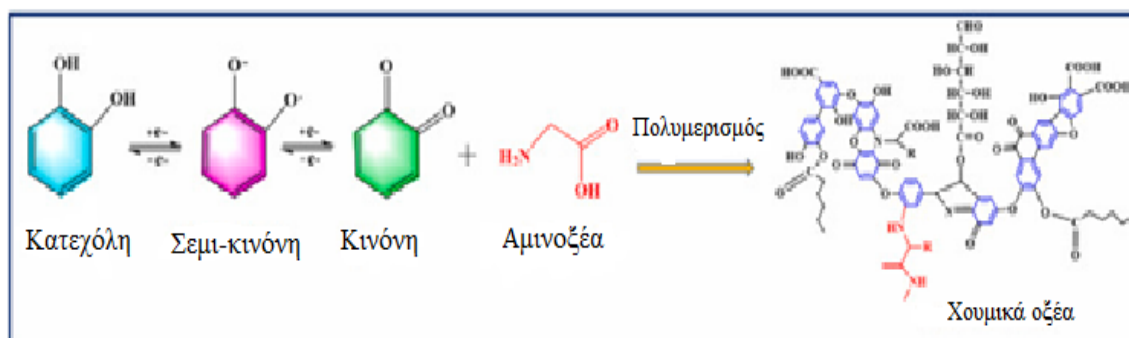
Σύμφωνα με τη θεωρία χουμοποίησης της οδού πολυφαινόλης, οι κινόνες λιγνίνης και μικροβιακής προέλευσης είναι τα κύρια δομικά στοιχεία των χουμικών ουσιών. Σε αυτό το μοντέλο, το πρώτο βήμα είναι η διάσπαση όλων των φυτικών βιοπολυμερών στις δομικές τους μονάδες, μερικά από τα οποία πολυμερίζονται ενζυματικά ή μέσω κατάλυσης ανόργανων κολλοειδών για να σχηματίσουν χουμικά μόρια ποικίλης πολυπλοκότητας. Τόσο για βιοτικούς όσο και για αβιοτικούς καταλύτες, πολυσθενή μέταλλα όπως Cu, Mn και Fe διευκολύνουν τον μετασχηματισμό των φαινολικών ενώσεων ενεργώντας ως δέκτες ηλεκτρονίων. Η σειρά σχηματισμού των χουμικών ουσιών σύμφωνα με τη θεωρία της πολυφαινόλης είναι: φουλβικό οξύ → χουμικό οξύ → συστατικά χουμίνης.

Ο σχηματισμός καφέ πολυμερών από αντιδράσεις που περιλαμβάνουν κινόνες, αμινοξέα και πρωτεΐνες είναι ένα πολύ γνωστό φαινόμενο που εμφανίζεται στα φυτά μετά από μηχανικό τραυματισμό ή κατά τη διάρκεια αποσύνθεσης των κυττάρων και παρατηρείται επίσης όταν οι μύκητες καφέ σήψης αποσυνθέτουν το ξύλο και αφήνουν πίσω αρωματικά υπολείμματα πλούσια σε διυδροξυ.

Οι πολυφαινόλες, που προέρχονται από λιγνίνη, ταννίνες, μικροοργανισμούς, εκκρίματα ριζών, γλυκοσίδες και ανθρωπογενείς προσμείξεις, μπορούν να οξειδωθούν, μέσω ενζύμων οξειδοαναγωγάσης ή ανόργανων κολλοειδών, για να σχηματίσει εξαιρετικά δραστικές ελεύθερες ρίζες ημικινόνης ή/και κινόνες, οι οποίες

συμμετέχουν εύκολα σε αντιδράσεις πολυμερισμού και/ή πολυσυμπύκνωσης με αμινοενώσεις για να σχηματίσουν χουμικές ουσίες (Senesi and Brunetti, 1996).

Τα HA που σχηματίζονται από τη θεωρία της πολυφαινόλης είναι πιο κοντά στις ιδιότητες των φυσικών ουσιών που μοιάζουν με HAs, και έτσι η θεωρία της πολυφαινόλης έχει γίνει ο πιο ευρέως αποδεκτός μηχανισμός σχηματισμού χουμικής ουσίας (Wei et al., 2022).



Διάγραμμα 5: Το διάγραμμα της θεωρητικής διαδρομής της πολυφαινόλης για σχηματισμό των χουμικών οξέων (Wei et al., 2022).

1.2.1.3 Αντίδραση Maillard

Η αντίδραση Maillard (Maillard, 1912), που περιλαμβάνει αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ αναγωγικών σακχάρων και αμινοξέων, θεωρείται ότι είναι μια σημαντική οδός στη φυσική χουμοποίηση. Τα σάκχαρα και τα αμινοξέα είναι από τα πιο άφθονα συστατικά χερσαίων και υδάτινων περιβαλλόντων. Η αντίδραση Maillard αποτελείται από έναν καταρράκτη πολύπλοκων οδών που περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ προϊόντων αποικοδόμησης των πρόδρομων σακχάρων και αμινοξέων και των ενδιάμεσων αντιδράσεων, γνωστών ως ενώσεις Amadori και Heyns (Senesi and Brunetti, 1996).

1.2.2 Χουμικά οξέα (HA)

Τα χουμικά οξέα είναι το συστατικό της οργανικής ύλης του εδάφους που είναι υπεύθυνο τόσο για την παροχή θρεπτικών και αδρανοποίηση ρύπων στο περιβάλλον, όσο και για την αύξηση της παραγωγικότητας του εδάφους, αφού αποτελεί τον πλέον ενεργό παράγοντα της οργανικής ουσίας.

Η ποικιλία στη δομή των χουμικών οξέων (HA) συμβάλλει στις διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Πιο συγκεκριμένα, μεταξύ αυτών των ομάδων, οι κινόνες σχηματίζουν αντιδραστικά είδη οξυγόνου (ROS), ενώ οι φαινόλες και τα καρβοξυλικά οξέα υφίστανται αποπρωτονίωση υπό ουδέτερες και αλκαλικές συνθήκες, προσδίδοντας έτσι στα χουμικά οξέα (HAs) διαφορετικές λειτουργίες (Motta et al., 2016). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα χουμικά οξέα να μπορούν να έχουν ιδιότητες αντιοξειδωτικές, όξινης/αλκαλικές, ανταλλαγής ιόντων, συμπλοκοποίησης, αντιβακτηριδιακές, προσρόφησης και οξειδοαναγωγής. Μεταξύ αυτών, η αντιβακτηριακή δράση των χουμικών οξέων (HA) είναι παρόμοια με αυτή των νανοσωματιδίων αργύρου και χρυσού (AgNPs και AuNPs).

Καταλήγοντας, τα χουμικά οξέα είναι μια πλούσια πηγή άνθρακα καθώς αποτελούν το κύριο συστατικό της οργανικής ύλης του εδάφους. Εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων τους έχουν καλές εφαρμογές σε πολλούς τομείς και κυρίως στη γεωργία με σκοπό τη βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους και ανάπτυξης των φυτών (Wei et al., 2022).

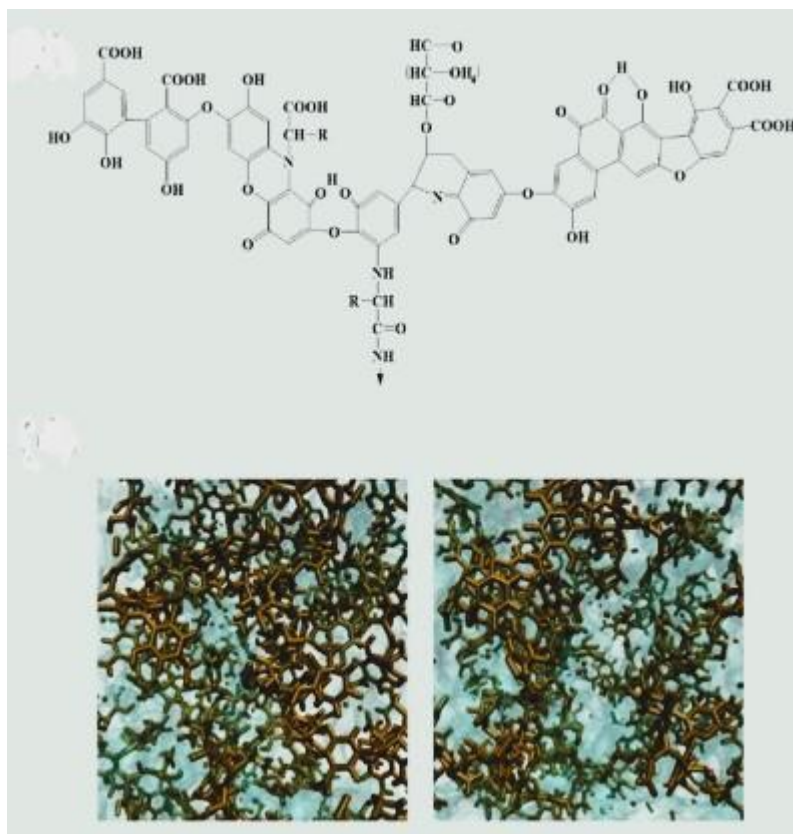
1.2.2.1 Δομή χουμικών οξέων (HA)

Τα χουμικά οξέα (HA) δεν είναι καθαρή ουσία αλλά είναι φορτισμένα και πολύπλοκα οργανικά κολλοειδή μείγματα των οποίων τόσο η σύνθεση όσο και η χημική δομή ποικίλλουν σημαντικά ανάλογα με την πηγή, το κλίμα και την ηλικία, οδηγώντας σε διαφορές στην περιβαλλοντική συμπεριφορά και τις οικολογικές επιπτώσεις τους.

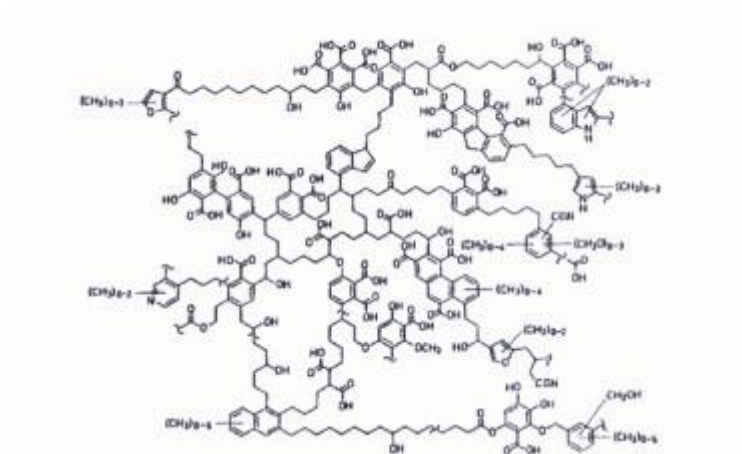
Τα χουμικά οξέα είναι οργανικά μείγματα υψηλού μοριακού βάρους, χρωμογόνα και πολυφασικά με ακανόνιστους μοριακούς τύπους σε σύγκριση με άλλα μακρομόρια, όπως πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες και λιπίδια. Αναλυτικότερα, το μοριακό βάρος των

χουμικών οξέων (HAs) είναι περίπου μεταξύ 0,3 kDa και 100 kDa, και η κύρια στοιχειακή σύνθεση είναι ο άνθρακας (C), υδρογόνο (H), οξυγόνο (O) και άλλα στοιχεία, καθώς και ιχνοστοιχεία, όπως μαγνήσιο (Mg), σίδηρος (Fe), ασβέστιο (Ca) και κάλιο (K). Από αυτά, η περιεκτικότητα σε C είναι περίπου 50–66%, του O είναι μεταξύ 20–46%, και το μεγαλύτερο μέρος από τα υπόλοιπα είναι H (Xu et al., 2011). Γενικά, όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε C, τόσο χαμηλότερη είναι η βιολογική του δραστηριότητα, ενώ όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε O, η δραστηριότητα ενισχύεται (Wei et al., 2022).

Αν και μέχρι τώρα οι συγκεκριμένες μοριακές δομές των χουμικών οξέων (HA) δεν είναι σαφείς, έχουν προταθεί κάποια μοντέλα τα οποία είναι ευρέως αποδεκτά. Αυτό είναι το κλασικό μοντέλο των χουμικών οξέων (HA) που δόθηκε από τον Parsons το 1983 (Εικόνα 1 επάνω). Επίσης, ένα ακόμα μοντέλο που έγινε ευρέως αποδεκτό είναι το δισδιάστατο μοντέλο του (HA) στο έδαφος που προέρχεται από τον Schulten μέσω διαφόρων μέσων χαρακτηρισμού (Εικόνα 2). Τέλος, οι Petrov et al. (Petrov et al., 2017) έδωσαν ένα τρισδιάστατο μοντέλο της δομής των χουμικών οξέων (HA) (Εικόνα 1 κάτω) αναλύοντας τις δομικές ιδιότητες του HA που προέρχονται από το έδαφος και συνδυάζοντάς το με τεχνικές υπολογιστών, κάτι που έγινε επίσης ευρέως αποδεκτό. Απ' αυτές τις αναλύσεις προέκυψε ότι τα χουμικά οξέα (HA) περιέχουν δομές αρωματικών δακτυλίων οι οποίες είναι περισσότερες σε σχέση με τα φουλβικά οξέα (FA) στα οποία κυριαρχούν οι αλειφατικές αλυσίδες. Το HA μπορεί να πολυμερίσει άλλα μικρά μόρια και ετεροπολυμερή μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων (π.χ. δυνάμεις van der Waals, π-π και CH-π) και δεσμών υδρογόνου, με αποτέλεσμα μοριακά βάρη πολύ υψηλότερα από αυτά του FA. Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε όξινη θέση (δηλ. $-\text{COOH}$) των μεμονωμένων μορίων FA είναι πολύ υψηλότερη από αυτή του HA, το οποίο είναι πιο όξινο στο νερό και περιέχει περισσότερες ομάδες οξυγόνου και λιγότερο άνθρακα. Γενικά, η τιμή $\text{HA}/(\text{FA} + \text{HA})$ χρησιμοποιείται για να υποδείξει τον βαθμό χουμοποίησης μιας ουσίας (Wei et al., 2022).



Εικόνα 1: Το κλασσικό μοντέλο των HA από τους Pearsons 1983 (επάνω)
Ένα τρισδιάστατο μοντέλο της δομής των HA από τους Petron et.al 2017(κάτω) .



Εικόνα 2: Δισδιάστατο μοντέλο των HA από τον Schulten.

1.2.3 Φουλβικά οξέα (FA)

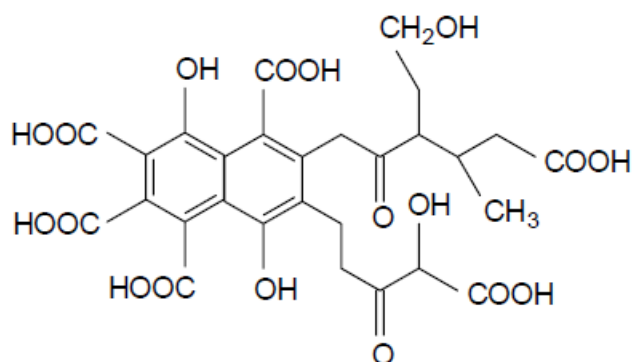
Παρά τις πολλές προσπάθειες και την εφαρμογή ενός ευρέος φάσματος τεχνικών για τον χαρακτηρισμό των φουλβικών οξέων (FA), ο ακριβής μοριακός τους τύπος εξακολουθεί να μην είναι τόσο καλά κατανοητός. Μέχρι στιγμής, είναι γνωστό ότι τα FA είναι ένα περίπλοκο υβρίδιο οργανικών μικρομορίων και πολυμερών, συμπεριλαμβανομένων ασθενών αλειφατικών και αρωματικών οργανικών οξέων, των οποίων η σύνθεση και η δομή των σωματιδίων παρουσιάζουν σημαντική μεταβλητότητα (Schnitzer and Skinner, 1968). Τα φουλβικά οξέα (FA) περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους με τρεις έως πέντε υποκαταστάτες, κυρίως υδροξυλικές, μεθοξυλικές ή αλειφατικές ομάδες υδρογονάνθρακα με ορισμένες αλδεϋδικές και κετο-λειτουργικές ομάδες επίσης συνδεδεμένες με ορισμένους από τους αρωματικούς πυρήνες, αρωματικούς-αλειφατικούς αιθέρες, καρβοξυλικές ομάδες, σάκχαρα και αμινοξέα (Schnitzer, 1978). Σύμφωνα με τους Schnitzer και Skinner (Schnitzer and Skinner, 1968), το μοριακό μέγεθος των φουλβικών οξέων κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες έως αρκετές χιλιάδες ατομικές μονάδες (Schnitzer and Skinner, 1968).

Οι Griffith and Schnitzer (Griffith and Schnitzer, 1975) και ανέφεραν ότι στα εδαφικά συστήματα, οι φυσικές και χημικές συμπεριφορές των φουλβικών οξέων μπορεί να περιοριστούν ή να διεγερθούν από διάφορους παράγοντες όπως το pH, η θερμοκρασία, η αλατότητα, οι κλιματικές συνθήκες, τα είδη φυτών και η δραστηριότητα των μικροβιακών πληθυσμών. Η σύνθεση των φουλβικών οξέων εξαρτάται από τα φυτικά είδη που παρέχουν το πρωταρχικό υλικό για ανοργανοποίηση και χουμοποίηση, ενώ η μικροβιακή δραστηριότητα επηρεάζει το σχηματισμό φουλβικών οξέων (Chen and Schnitzer, 1976).

Τα φουλβικά οξέα είναι υδατοδιαλυτά χουμικά υλικά χαμηλού μοριακού βάρους που αντιπροσωπεύουν μεταξύ 25 και 75 % της οργανικής ύλης στα εδάφη και επίσης ένα σημαντικό μέρος της οργανικής ύλης στα φυσικά νερά. Τα φουλβικά οξέα μπορούν να σχηματίσουν σταθερά υδατοδιαλυτά και αδιάλυτα στο νερό σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα και ένυδρα οξείδια, να αλληλεπιδράσουν με ορυκτά αργίλου, να συνδυαστούν με υδρόφοβες οργανικές ενώσεις όπως αλκάνια, λιπαρά οξέα και φθαλικούς διαλκυλεστέρες και να τα κάνουν διαλυτά στο νερό. Τα φουλβικά οξέα μπορούν επίσης να ασκήσουν σημαντική φυσιολογική δραστηριότητα στους τομείς

Επίσης, τα φουλβικά οξέα είναι το πιο υδρόφιλο από διάφορες κατηγορίες γεωπολυμερών, είναι διαλυτά τόσο σε υψηλό όσο και σε χαμηλό pH. Τα μόρια του φουλβικού οξέος, με ατομικές μάζες που κυμαίνονται από μερικές εκατοντάδες έως χιλιάδες ατομικές μονάδες, έχουν μεγάλη ποικιλία αρωματικών και αλειφατικών δομών που φέρουν πολλές λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, ιδιαίτερα —COOH και —OH. Αυτές οι λειτουργικές ομάδες, οι οποίες μπορούν να πρωτονιωθούν και να αποπρωτονιωθούν στο εύρος του pH που είναι κοινό στα φυσικά νερά (pH 3-9), επιτρέπουν στο φουλβικό οξύ να συμπεριφέρεται ως πολυηλεκτρολύτης (Saar and Weber, 1982).

Έτσι λοιπόν, αιτιολογείται και η μεγαλύτερη διαλυτότητα των φουλβικών οξέων σε χαμηλό pH εξαιτίας της μεγαλύτερης περιεκτικότητας καρβοξυλικών και υδροξυλειτουργικών ομάδων (μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο) από τα χουμικά οξέα τα οποία είναι αδιάλυτα στο νερό. Αυτό επιβεβαιώνεται σε αρκετές μελέτες της ατομικής σύνθεσης μιας σειράς χουμικών και φουλβικών υλικών που υποδεικνύουν αναλογίες O/C που κυμαίνονται από 0,421 έως 0,657 για το χουμικό οξύ (HA), ενώ για τα φουλβικά οξέα (FA) οι αναλογίες O/C κυμαίνονται από 0,638 έως 0,997. Αντίθετα, υπάρχουν γενικά λιγότερες λειτουργικές ομάδες που περιέχουν άζωτο στα φουλβικά οξέα (FA), με αναλογίες N/C σημαντικά χαμηλότερους για τα φουλβικά οξέα (FA) από ό, τι το χουμικό οξύ (HA). Δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι η ολική οξύτητα των φουλβικών και χουμικών οξέων ακολουθεί την αναλογία O/C αφού το COOH και το OH αποτελούν τις περισσότερες από τις λειτουργικές ομάδες που περιέχουν O σε αυτά τα μόρια (Islam et al., 2020).



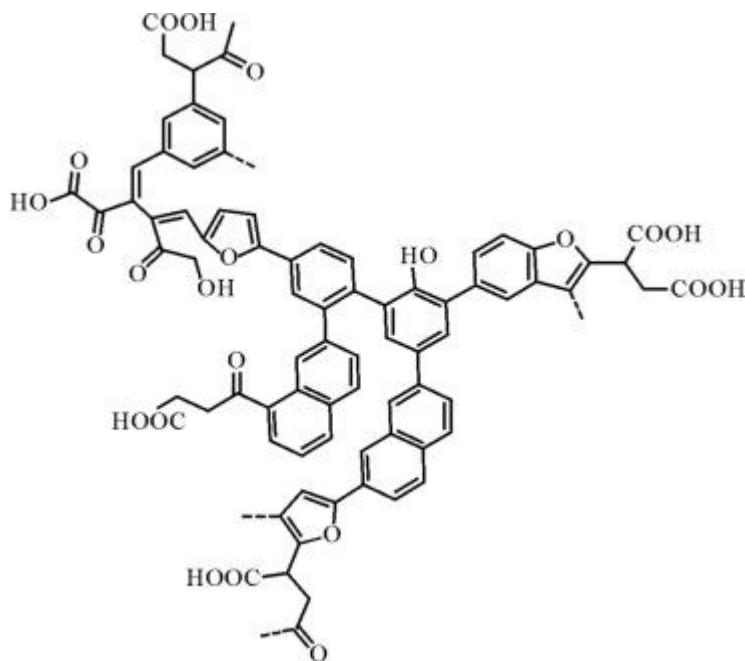
Εικόνα 3: Μοντέλο δομής φουλβικών οξέων σύμφωνα με τους Buffle et.al (Buffle et al., 1977).

1.2.4 Χουμίνη

Η χουμίνη θεωρείται συνήθως ως κύριο συστατικό του SOM. Ωστόσο, είναι αδιάλυτο και μη αντιδραστικό στη φύση του και δύσκολο να μελετηθεί. Η εφαρμογή εξελιγμένων και προηγμένων μεθόδων όπως το NMR και άλλων συστημάτων διαλυτών (π.χ οξινισμένο διμεθυλοσουλφοξείδιο), επέτρεψαν στην επιστημονική κοινότητα να μελετήσει τη σύνθεσή του. Είναι ένα ανθρακούχο υποπροϊόν πολυμερισμού που σχηματίζεται κατά την καταλύομενη από οξύ υδροθερμική επεξεργασία σακχάρων, όπως η υδροξυλομεθυλφουρφουράλη και το λεβουλινικό οξύ (Tiwari et al., 2023).

Σύμφωνα με Qi et al. (Qi et al., 2020), το μοριακό βάρος και ο βαθμός πολυμερισμού της χουμίνης (HM) είναι μεγαλύτερα από αυτά του χουμικού οξέος (HA) και του φουλβικού οξέος (FA), υποδεικνύοντας την υψηλότερη σταθερότητα και τις μακροχρόνιες επιπτώσεις της χουμίνης (HM). Ως εκ τούτου, η αυξημένη περιεκτικότητα σε χουμίνη (HM) στο έδαφος παίζει καθοριστικό ρόλο στην αύξηση της αποθήκευσης των χουμικών ουσιών (HS) και τελικά στην αύξηση της δέσμευσης άνθρακα (C). Ωστόσο, υπάρχουν λίγες πληροφορίες σχετικά με τη χημική δομή, τις ιδιότητες και τον μηχανισμό σχηματισμού της χουμίνης (HM).

Οι van Zandvoort *et al.* (Van Zandvoort et al., 2015) χαρακτήρισαν την επεξεργασμένη με αλκάλια, προερχόμενη από γλυκόζη χουμίνη (HM) χρησιμοποιώντας δισδιάστατο NMR στερεάς κατάστασης και προσδιόρισε ότι η φυσική χουμίνη (HM) έχει μια δομή πλούσια σε φουράνιο που συνδέεται με αλειφατικές δομές, οι οποίες επιτρέπουν τη βελτίωση των προηγούμενων μοντέλων μοριακής δομής της χουμίνης (HM).



Εικόνα 4: Προτεινόμενο μοντέλο για τη μοριακή δομή χουμίνης που έχει υποστεί επεξεργασία με αλκάλια, προερχόμενο από γλυκόζη (προσαρμοσμένο με άδεια από van Zandvoort *et al.* (Van Zandvoort *et al.*, 2015). Copyright (2015) Royal Society of Chemistry).

1.2.5 Χουμικές ουσίες και αγρονομικά οφέλη

Τα αγρονομικά οφέλη των χουμικών ουσιών οφείλονται στην παρουσία των λειτουργικών τους ομάδων (όπως των φαινολών, των καρβοξυλικών οξέων, των κινονών, των ενολικών και των αιθέρων) τα οποία σχετίζονται με την ενίσχυση της ανάπτυξης, την ικανότητα συγκράτησης νερού και θρεπτικών συστατικών και την καταστολή ασθενειών (Guo *et al.*, 2019). Οι λειτουργίες αυτές αποδίδονται κυρίως στην αποπρωτονίωση OH/OOH λειτουργικών ομάδων φαινόλης και καρβοξυλικού οξέος. Οι λειτουργικές ομάδες φαινόλης και καρβοξυλικού οξέος επικρατούν στις δομές HAs, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη συνολική οξύτητά τους και τη συμπεριφορά ασθενούς οξέος. Οι κινόνες είναι υπεύθυνες για την παραγωγή αντιδραστικών ειδών οξυγόνου (ROS). Ο μηχανισμός παραγωγής ROS περιλαμβάνει πρώτα την αναγωγή των κινονών σε ημικινόνες, οι οποίες μειώνονται περαιτέρω σε υδροκινόνες (De Melo *et al.*, 2016).

1.2.5.1 Ενίσχυση της ανάπτυξης

Οι χουμικές ουσίες είναι ικανές να προάγουν την ανάπτυξη των φυτών, η οποία φαίνεται να σχετίζεται με τη θετική τους επίδραση στην αρχιτεκτονική των ριζών και στο εδαφικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα τα HA μπορούν να προάγουν την πρόσληψη Na, Ba και P στα φυτά και να τροποποιήσουν το pH του εδάφους που περιβάλλει τη ρίζα διεγείροντας τη δραστηριότητα της $H^+ -ATPase$ στις ρίζες των φυτών (Nardi et al., 2000).

Οι βιομετρικοί παράγοντες που διερευνήθηκαν για την επίδραση της περιεκτικότητας σε HS στην ανάπτυξη των φυτών έδειξαν ότι η αυξημένη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών των φυτών λόγω της χηλίωσης ενίσχυσε την ανάπτυξη των φυτών. Η προσθήκη HSs ενισχύει την απορρόφηση των θρεπτικών συστατικών και αλλάζει τους μηχανισμούς που εμπλέκονται στην τόνωση της ανάπτυξης των φυτών (Tiwari et al., 2023). Οι χουμικές ουσίες παίζουν σημαντικό ρόλο στη βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους. Οι Sharif et al. (Sharif et al., 2002) ανέφεραν ότι η εφαρμογή HAs σε καλαμπόκι σε γλάστρα αύξησε σημαντικά τη βιομάζα των ριζών και των βλαστών, ενώ οι Tahir et al. (Tahir et al., 2011) διαπίστωσαν ότι η μεγαλύτερη αύξηση στο ύψος των φυτών και στο βάρος των βλαστών σημειώθηκε όταν τα HA ήταν σε συγκέντρωση 60 mg/kg εδάφους. Τέλος, τα HA αυξάνουν τη διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης, η οποία μπορεί να αυξήσει την πρόσληψη και τη συσσώρευση θρεπτικών συστατικών (Tahir et al., 2011).

1.2.5.2 Κατακράτηση νερού και θρεπτικών

Στις γεωργικές εκτάσεις, το νερό είναι ένα σημαντικό μέσο τόσο για τη μεταφορά θρεπτικών ουσιών όσο και για τη διατήρηση της φωτοσύνθεσης, της αναπνοής και της διαπνοής των καλλιεργειών. Πράγματι, ένας σημαντικός αριθμός ερευνών έχει επιβεβαιώσει τις θετικές επιδράσεις των HS στην ικανότητα συγκράτησης του νερού, πράγμα που σημαίνει ότι η εφαρμογή των HS μπορεί να ενισχύσει την ικανότητα συγκράτησης νερού του εδάφους και να αυξήσει την ανοχή των φυτών στην ξηρασία (Kučerík et al., 2012).

Το πορώδες παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα συγκράτησης νερού. Οι Kučerík et al. (Kučerík et al., 2012) διαπίστωσε ότι στις δομές HS, οι υδρόφοβοι τομείς περιβάλλονται από υδρόφιλα τμήματα, τα οποία μπορούν να σχηματίσουν ένα υδρόφοβο ικρίωμα μέσω μη ειδικών ασθενών αλληλεπιδράσεων.

Οι λειτουργικές ομάδες καθορίζουν την ποσότητα νερού που μπορούν να παγιδέψουν οι HS. Οι Zhang and Sun (Zhang and Sun, 2014) αποκάλυψε ότι η ικανότητα συγκράτησης νερού του κομπόστ αυξήθηκε με την προσθήκη HA λόγω των υδρόφιλων ομάδων τους. Επομένως, οι HS με υψηλή περιεκτικότητα σε υδρόφιλες ομάδες μπορούν να αυξήσουν την ικανότητα συγκράτησης νερού του εδάφους. Επιπλέον, η αναλογία C/O μπορεί να αντανακλά τον βαθμό υδροφιλίας των HSs, με χαμηλότερη αναλογία C/O να υποδηλώνει υψηλότερη περιεκτικότητα σε υδρόφιλες ομάδες που περιέχουν οξυγόνο και επομένως καλύτερη ικανότητα συγκράτησης νερού (Guo et al., 2019).



Εικόνα 5: Οι μηχανισμοί ενίσχυσης της ανάπτυξης από HS (Guo et al., 2019).

Γενικά, όλες οι φυσικές, χημικές και βιολογικές δράσεις των HS στα μέσα ανάπτυξης των φυτών (έδαφος) (δηλαδή, βελτίωση του πορώδους του εδάφους, συσσωμάτωση εδάφους, διείσδυση νερού, ανταλλαγή αερίων, βιοδιαθεσιμότητα θρεπτικών ουσιών και δραστηριότητα μικροβιώματος του εδάφους) οφείλονται στην ικανότητα των HS για την κατασκευή σταθερών συμπλεγμάτων με πολυσθενή μέταλλα όπως Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} και άλλα κατιόντα. Αυτό το χημικό χαρακτηριστικό των HSs βελτιώνει τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους, ευνοώντας τον σχηματισμό σταθερών αργιλο-χουμικών συσσωματωμάτων μέσω κατιονικών γεφυρών και τη γονιμότητα του εδάφους αυξάνοντας τη διαθεσιμότητα ορυκτών θρεπτικών συστατικών (P, Fe, Mn, ή Zn) για την ανάπτυξη των φυτών (Tiwari et al., 2023).

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), η οποία αναφέρεται στην ποσότητα θετικού φορτίου που μπορεί να ανταλλάσσεται στο έδαφος ή στο λίπασμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την αξιολόγηση της ικανότητας διατήρησης θρεπτικών ουσιών. Οι Campitelli και Ceppi (Campitelli and Ceppi, 2008) ανέφεραν ότι η εφαρμογή HA που προέρχονται από κομποστοποιημένα υλικά μπορεί να αυξήσει το CEC του εδάφους. Η αυξημένη περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά που προκαλείται από τα HAs θα μπορούσε να εξηγηθεί εν μέρει από την αυξημένη CEC των μέσων ανάπτυξης και τη μείωση της έκπλυσης θρεπτικών ουσιών (Zhang and Sun, 2014).

1.2.5.3 Καταστολή ασθενειών

Όπως είναι γνωστό, οι ασθένειες που μεταδίδονται στο έδαφος αποτελούν μεγάλη απειλή για τα γεωργικά και κηπευτικά φυτά που είναι επιρρεπή στη μόλυνση από πολλαπλά παθογόνα.

Οι μικροβιακές κοινότητες που κατοικούν στο λίπασμα μπορούν να καταστείλουν τα παθογόνα που μεταδίδονται στο έδαφος και οι μηχανισμοί που εμπλέκονται είναι κυρίως η θήρευση, η αντιβίωση, ο υπερπαρασιτισμός και ο ανταγωνισμός. Οι χουμικές και οι φαινολικές ενώσεις μπορούν να ασκήσουν τοξικές επιδράσεις απευθείας στα παθογόνα. Επίσης, οι HS μπορούν να δράσουν ως φυσικά μυκητοκτόνα λόγω της ικανότητάς τους να επηρεάζουν τον μικροβιακό

μεταβολισμό. Οι Loffredo και Senesi (Loffredo and Senesi, 2009), Onwosi et al. (Onwosi et al., 2017), Loffredo et al. (Loffredo et al., 2007), είναι κάποιες έρευνες που επιβεβαιώνουν τα θετικά αποτελέσματα των HS στον βιοέλεγχο διαφορετικών φυτοπαθογόνων που μεταδίδονται στο έδαφος. Η συγκέντρωση, η στοιχειακή σύνθεση, η χημική δομή και οι λειτουργικές ομάδες των HS καθορίζουν την επίδρασή τους στους παθογόνους μύκητες. Συγκεκριμένα, μια υψηλότερη συγκέντρωση HSs έχει ισχυρότερη ανασταλτική ικανότητα.

Μεταξύ των λειτουργικών ομάδων στα HA, οι κινόνες είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό των ROS, οι οποίες έχουν μυκητοκτόνο/βακτηριοκτόνο δράση. Επιπλέον, οι φαινολικές ομάδες μπορούν να έχουν αντιοξειδωτική δράση λόγω της ικανότητας δέσμευσης των ελεύθερων ριζών. Τέλος, οι καρβοξυλικές ομάδες έχουν αντιοξειδωτικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες (Guo et al., 2019).

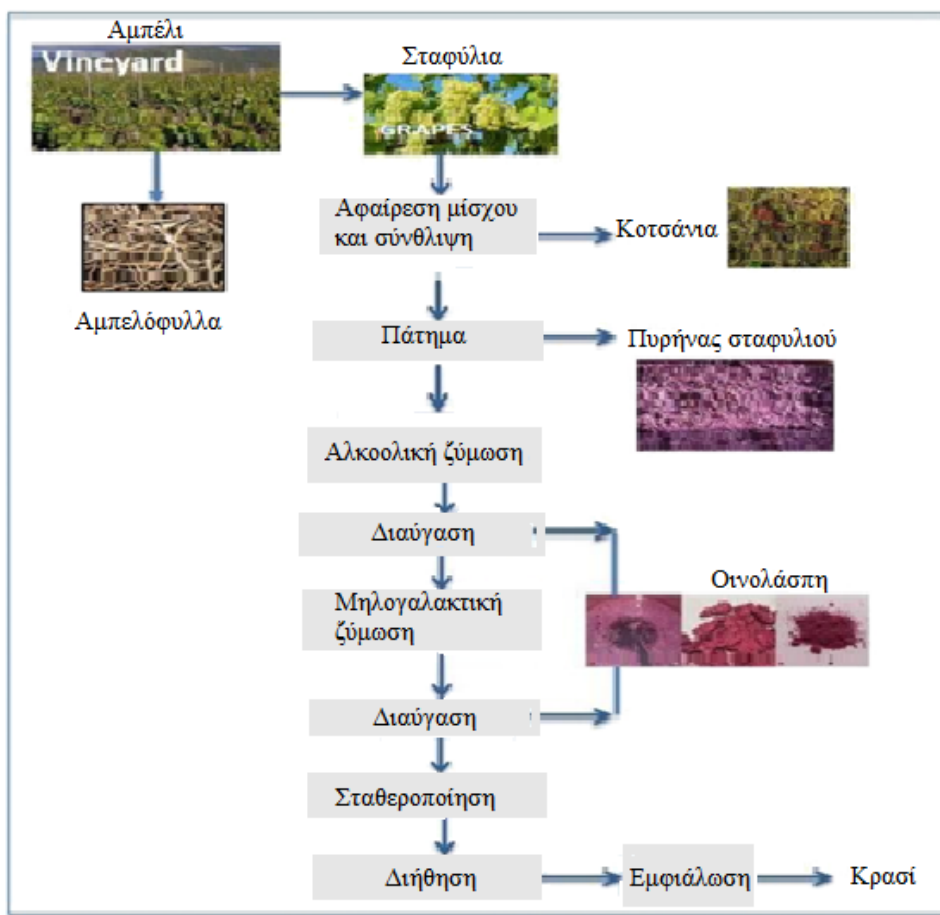
1.2.5.4 Χουμικές ουσίες και αβιοτικό στρες καλλιεργειών

Η αλατότητα είναι ένα από τα σοβαρά αβιοτικά στρες που μειώνουν την παραγωγικότητα πολλών καλλιεργειών παγκοσμίως. Τα φυτά που αναπτύσσονται σε αλατούχα μέσα αντιμετωπίζουν τις ακόλουθες προκλήσεις: αύξηση της οσμωτικής πίεσης λόγω αυξημένης συγκέντρωσης αλατιού στο εδαφικό διάλυμα που μειώνει το υδάτινο δυναμικό του εδάφους και αύξηση των συγκεντρώσεων Na και Cl που οδηγεί στη συσσώρευσή τους στους φυτικούς ιστούς και αναστέλλει την απορρόφηση των μεταλλικών θρεπτικών ουσιών. Η προσθήκη χουμικών ουσιών συμπληρώνει διαφορετικά θρεπτικά συστατικά, όπως πηγές N, Ca, Mg και K, στη ριζόσφαιρα, και τα κατιόντα Ca^{2+} , Mg^{2+} , κ.λπ. παρέχουν θέσεις ανταλλαγής κατιόντων στα σωματίδια του εδάφους, ενισχύοντας έτσι τις απώλειες Na μέσω της έκπλυσης κατά τη διάρκεια γεγονότων βροχόπτωσης. Επιπλέον οι χουμικές ουσίες διατηρούν την οσμωτική πίεση των φύλλων υπό συνθήκες υψηλής αλατότητας διατηρώντας επαρκή αναλογία K^+/Na^+ στο κυτταρόπλασμα και μειώνοντας την απώλεια νερού από τα φύλλα. Επιπλέον, η θετική επίδραση των HS σε πολλές άλλες μεταβολικές διεργασίες, όπως η φωτοσύνθεση, η αναπνοή, η σύνθεση νουκλεϊκών οξέων και η πρόσληψη ιόντων, βοηθά τα φυτά να αντέχουν σε συνθήκες υψηλής αλατότητας (Tiwari et al., 2023).

Μία ακόμη περίπτωση αποτελεί και ο σχηματισμός ενεργών ειδών οξυγόνου (ROS), όπως το υπεροξειδίο του υδρογόνου, οι ρίζες υπεροξειδίου και οι ρίζες υδροξυλίου, όπου στα φυτά ενεργοποιείται υπό συνθήκες ξηρασίας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, αυτή η διαδικασία οδηγεί σε κυτταρικό θάνατο λόγω λιπιδικής υπεροξειδωσης των μεμβρανών και μετουσίωσης νουκλεϊκών οξέων και πρωτεϊνών. Επειδή το ΗΑ μπορεί να προάγει τη σύνθεση πρωτεϊνών και ενζύμων και τις δραστηριότητες σε διάφορα φυτικά όργανα, το φυσικό ΗΑ μπορεί να θεωρηθεί ένα αποτελεσματικό οικολογικό εργαλείο για την αύξηση της ανοχής των φυτών κατά της ξηρασίας (Tiwari et al., 2023).

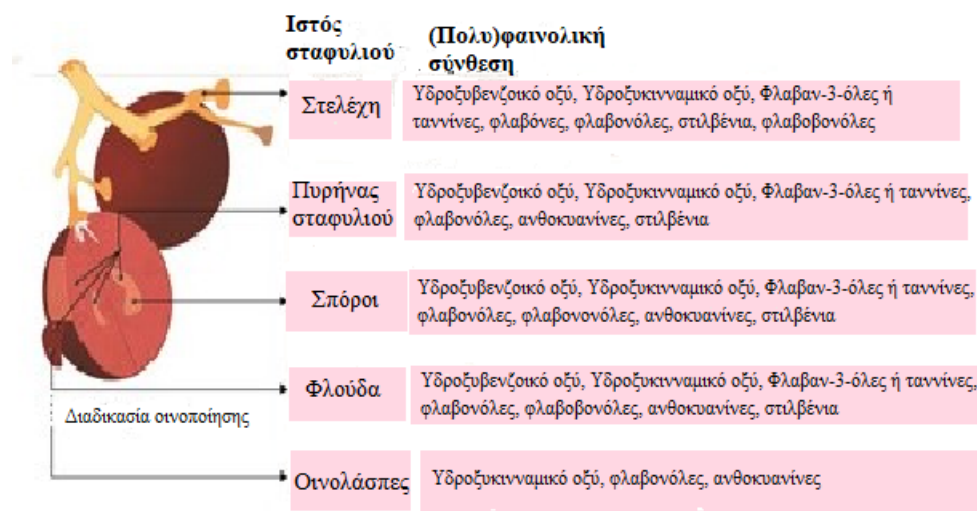
1.3 Απόβλητα οινοποιείου

Το πρώτο στάδιο για τη διαδικασία της οινοποίησης είναι η συγκομιδή των σταφυλιών από τους αμπελώνες, όπου σημαντικό ρόλο παίζει ο χρόνος της συγκομιδής, η περιοχή, η ποικιλία και οι κλιματικές συνθήκες. Μετά την ολοκλήρωση της συλλογής, τα σταφύλια μεταφέρονται στο οινοποιείο. Εκεί, τα κοτσάνια και οι βλαστοί αφαιρούνται από τις συστάδες και τα σταφύλια θρυμματίζονται ελαφρά χρησιμοποιώντας μια μηχανή αφαίρεσης μίσχων (destemmer machine). Έπειτα, τα σταφύλια πιέζονται για να εξαχθεί ο χυμός, ο οποίος μεταφέρεται σε δεξαμενές όπου το ίζημα διαχωρίζεται πριν από το στάδιο της ζύμωσης. Το βήμα συμπίεσης δημιουργεί ένα στερεό παραπροϊόν, που ονομάζεται πυρηνίσκος σταφυλιού (grape pomace). Ωστόσο, στην επεξεργασία του κόκκινου κρασιού η ζύμωση πραγματοποιείται με ολόκληρα σταφύλια πριν διαχωριστεί ο πυρήνας. Στη ζύμωση του χυμού, ή του χυμού μαζί με τον πυρήνα, οι μαγιές μετατρέπουν τα σάκχαρα σε οινόπνευμα. Ένα δεύτερο προαιρετικό βήμα ζύμωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί για τη μετατροπή του μηλικού οξέος σε γαλακτικό οξύ ώστε να ληφθεί ένα πιο μαλακό κρασί. Τέλος, το κρασί καθαρίζεται με απόχυση και διήθηση για να διαχωριστούν οι οινολάσπες, ένα ημιστερεό απόβλητο που αποτελείται κυρίως από νεκρές ζύμες, πριν από την εμφιάλωση (Contreras et al., 2022).



Διάγραμμα 6: Διαδικασία παραγωγής οίνου και τα απόβλητα που παράγονται.

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα κατά τη διαδικασία παραγωγής του οίνου παράγονται τέσσερα βασικά στερεά απόβλητα, τα σταφύλια που έχουν υποστεί ζύμωση, κυρίως πυρήνας σταφυλιού, κοτσάνια και οινολάσπες. Εκτός όμως από αυτά τα απόβλητα, κατά την παραγωγή οίνου, η καλλιέργεια σταφυλιών παράγει μεγάλες ποσότητες βιομάζας βλαστών κατά το κλάδεμα ετησίως. Συνεπώς, σύμφωνα με το Σχέδιο Δράσης για την Κυκλική Οικονομία που εγκρίθηκε από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή το 2020, όλα αυτά τα απόβλητα θα πρέπει να αντιμετωπίζονται με βιώσιμο και φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο. Η αποτελεσματική χρήση των πόρων, η μείωση των αποβλήτων και οι βελτιώσεις στη διαχείριση των απορριμμάτων θα συμβάλουν στην επίτευξη κλιματικής ουδετερότητας έως το 2050 (Contreras et al., 2022).



Εικόνα 6: Συστατικά μέρη σταφυλιού και περιεχόμενες πολυφαινόλες (Teixeira et al., 2014).

1.3.1 Μίσχοι σταφυλιών – Κοτσάνια (Grape stems)

Οι μίσχοι των σταφυλιών είναι στην ουσία ο σκελετός της συστάδας που δημιουργείται στη διαδικασία οινοποίησης και αντιστοιχούν στο ξυλώδες μέρος που σχηματίζεται από λιγνωμένους ιστούς. Γενικά, οι μίσχοι αφαιρούνται από τα τσαμπιά πριν από τη ζύμωση και μπορούν να αντιπροσωπεύουν έως και 6-7% του βάρους των σταφυλιών. Αναλυτικότερα, αποτελούνται από υδατάνθρακες δομημένους ως κυτταρίνη (περίπου 12,2–36,3%, w/w) και κυρίως ως ημικυτταρίνες (περίπου 26%, w/w), μαζί με διαλυτή γλυκόζη και φρουκτόζη. Ένα από τα κύρια ημικυτταρινικά σάκχαρα είναι η ξυλόζη, η οποία μπορεί να συνεισφέρει έως και περίπου 12% του βάρους (Prozil et al., 2012). Στη χημική τους σύνθεση ξεχωρίζουν η υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη, περίπου 30%, και τα εκχυλίσματα, πάνω από 20%. Οι μίσχοι των σταφυλιών έχουν 55–80% περιεκτικότητα σε υγρασία ανάλογα με την ποικιλία και δεν καταγράφηκε σημαντική διαφορά στις κόκκινες και λευκές ποικιλίες (Ahmad et al., 2020).

1.3.1.1 Πυρήνας σταφυλιού (Grape pomace)

Ο πυρήνας των σταφυλιών είναι το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει μετά το πάτημα των σταφυλιών κατά την οиноποίηση. Χαρακτηριστικό είναι ότι αποτελεί περίπου το 20% w/w των σταφυλιών που χρησιμοποιούνται στο κρασί (Teixeira et al., 2014). Αποτελείται κυρίως από φλούδες, σπόρους, υπολειμματικό πολτό και μίσχους. Η περιεκτικότητα σε σπόρους και φλούδα στον πυρήνα σταφυλιού μπορεί να αποτελεί περισσότερο από το 60% του βάρους του (González et al., 2020). Η χημική σύνθεση του πυρήνα σταφυλιού περιλαμβάνει C6 (γλυκόζη, φρουκτόζη, φουκόζη, γαλακτόζη, μαννόζη, ραμνόζη) και C5 μονοσακχαρίτες (ξυλόζη, αραβινόζη), δομημένους κυρίως ως κυτταρίνη και ημικυτταρίνη μαζί με λιγνίνη, πρωτεΐνες, λιπίδια και πηκτίνες. Το κλάσμα κυτταρίνης μπορεί να φτάσει το 26% w/w του πυρήνα σταφυλιού σε ξηρό βάρος (Pedras et al., 2020).

Επίσης, μια υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη, περίπου 30%, είναι κοινή για αυτή τη βιομάζα, εξαιτίας της παρουσίας σπόρων, οι οποίοι έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε λιγνίνη από τη φλούδα ή τον πολτό (Pedras et al., 2020). Επιπλέον, αξίζει να τονιστεί η υψηλή περιεκτικότητα σε συμπυκνωμένες τανίνες (προανθοκυανιδίνες) στον πυρήνα του σταφυλιού, από τη φλούδα και τους σπόρους σταφυλιού.

1.3.1.2 Σπόροι σταφυλιού (Grape seeds)

Όταν εξετάζονται τα ξεχωριστά κλάσματα του πυρήνα σταφυλιού (σπόροι και φλούδες), η σχετική αναλογία σπόρων κυμαίνεται από 38% έως 52% του ξηρού υλικού. Πρόσθετες αναφορές έχουν επισημάνει πολύ χαμηλότερη αναλογία σπόρων, που θα μπορούσε να είναι σχεδόν το 15% του πυρήνα σταφυλιού. Σε αυτό το θέμα, και πάλι η τεχνολογική και η διαχείριση υλικών θα μπορούσε να είναι υπεύθυνη για την τελική σύνθεση αυτού του υπολείμματος οиноποίησης. Οι διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση των σπόρων σταφυλιού (w/w) επισημαίνουν την περιεκτικότητα σε έως και 40% φυτικές ίνες, 16% αιθέριο έλαιο, 11% πρωτεΐνη, 7% σύνθετες φαινολικές ενώσεις όπως τανίνες και άλλες ουσίες όπως σάκχαρα και μέταλλα. Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στην (πολυ)φαινολική περιεκτικότητα των σπόρων σταφυλιού, η οποία κυμαίνεται από 60% έως 70% των συνολικών εκχυλίσμων ενώσεων. Οι φλούδες των σταφυλιών αποτελούν το 65% της συνολικής ύλης του πυρηνελαίου κατά μέσο όρο. Η φλούδα του σταφυλιού έχει αναφερθεί ως πλούσια πηγή φαινολικών ενώσεων (Teixeira et al., 2014).

1.3.1.3 Κλαδέματα αμπελώνων

Η σύνθεση των βλαστών αμπέλου χαρακτηρίζεται από τρία κύρια κλάσματα: κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη (Delgado-Torre et al., 2012). Η περιεκτικότητα σε ολοκυτταρίνη είναι περίπου 68% και σε λιγνίνη περίπου 20% (ξηρό βάρος) (Delgado-Torre et al., 2012).

Η **λιγνίνη** είναι ένα ετερογενές τρισδιάστατο δικτυωτό φαινολικό μη κρυσταλλικό πολυμερές στενά συνδεδεμένο με ημικυτταρίνη. Η λιγνίνη, ένα πολύ γνωστό συστατικό των δευτερογενών κυτταρικών τοιχωμάτων, είναι ένα πολυμερές υψηλής μοριακής μάζας σταυροδεσμών, το οποίο δημιουργείται με τυχαία οξειδωτική σύζευξη τριών κύριων μονάδων C6-C3 (φαινυλοπροπανοειδών) (μονολιγνόλες) λόγω της έλλειψης ενζυματικού ελέγχου.

Η **κυτταρίνη** είναι μια γραμμική αλυσίδα που αποτελείται από β-1,4 γλυκόζη και η δομή πολυσακχαρίτη της κυτταρίνης αποτελείται από μεγάλο αριθμό τμημάτων ραχοκοκαλιάς που συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου για να σχηματίσουν κρυσταλλικές περιοχές. Το πυκνό του δίκτυο και η αντοχή του στη χημική και βιολογική υδρόλυση οδηγούν σε φυσικές, ενζυματικές αντιδράσεις μόνο από την επιφάνεια της κυτταρίνης, γεγονός που περιορίζει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό βιοαποδόμησης. Τα μόρια κυτταρίνης διατάσσονται τακτικά για να σχηματίσουν την κρυσταλλική περιοχή της κυτταρίνης και οι υδροξυλομάδες των μορίων της γλυκόζης συνδυάζονται με ιόντα υδρογόνου μέσα και έξω από το μόριο για να κάνουν την κρυσταλλική δομή της κυτταρίνης ισχυρότερη, δυσκολεύοντας τα σχετικά υδρολυτικά ένζυμα και το νερό να εισβάλει στο εσωτερικό του.

Η **ημικυτταρίνη** είναι ο δεύτερος σε αφθονία πολυσακχαρίτης μετά την κυτταρίνη, ένα διακλαδισμένο ετερογενές πολυμερές που σχηματίζεται από 1,4 ξυλοπυρανοσουλ ομάδες που συνδέονται με β-1,4-γλυκοσιδικούς δεσμούς. Συνήθως, η δομική μονάδα του συστατικού ημικυτταρίνης αποτελείται από μια ομάδα πεντόζης, μια ομάδα εξόζης και μια ομάδα ακετυλίου αναμεμειγμένη με κυτταρίνη. Όταν η κυτταρίνη υφίσταται υδρόλυση, η ημικυτταρίνη υδρολύεται επίσης. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη είναι μη κρυσταλλική και έχει μικρότερες και πολύ

διακλαδισμένες αλυσίδες, γεφυρώνοντας τη λιγνίνη και την κυτταρίνη (Xu et.al., 2023).

1.3.1.4 Οινολάσπη (Wine lees)

Μετά τη ζύμωση, η διαύγαση του κρασιού δημιουργεί ένα ημιστερεό απόβλητο που ονομάζεται οινολάσπη. Οι οινολάσπες είναι η λάσπη που παραμένει στον πυθμένα των ξύλινων βαρελιών στο τέλος της αλκοολικής και μηλογαλακτικής ζύμωσης και ονομάζονται οινολάσπες πρώτης και δεύτερης ζύμωσης, αντίστοιχα. Τα σωματίδια που κατακρημνίζονται κατά την παλαίωση του κρασιού θεωρούνται επίσης ως οινολάσπη. Οι οινολάσπες μπορούν να αντιπροσωπεύουν έως και 5% w/w του συνολικού βάρους του σταφυλιού (Troilo et al., 2021) και η σύνθεσή τους εξαρτάται από τις συνθήκες της ποικιλίας, την ποικιλία σταφυλιού και τον χρόνο παλαίωσης στα ξύλινα βαρέλια. Αποτελούνται κυρίως από νεκρά και ζωντανά κύτταρα ζυμομύκητα και επίσης από αιθανόλη, καθώς και από φαινολικές ενώσεις (Contreras et al., 2022).

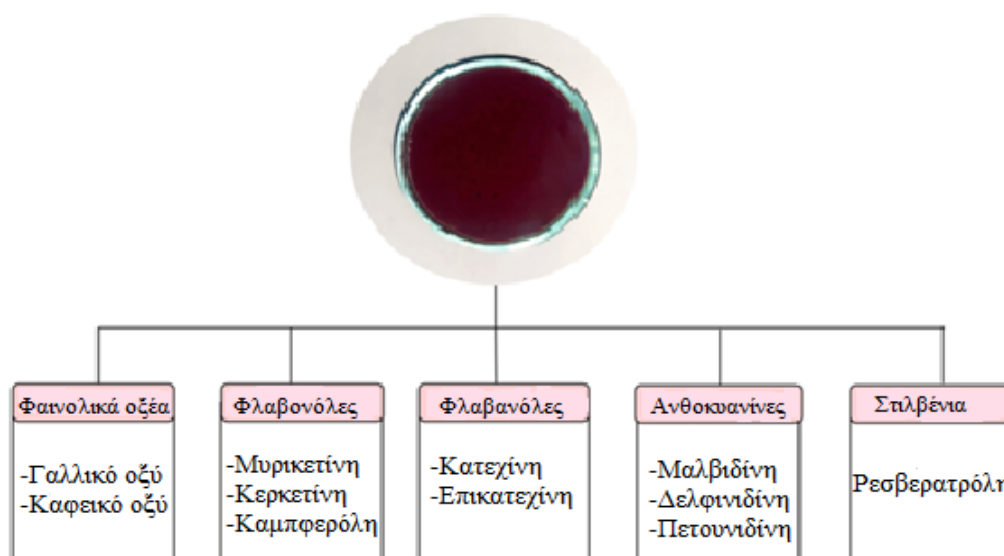
Ανήκει στην κατηγορία της μικροβιακής βιομάζας που περιέχει ένα κλάσμα φαινολικών ενώσεων, ανόργανης ύλης, οργανικών οξέων και μικροοργανισμών (Alañón et al., 2017). Μεγάλη ποσότητα περιεκτικότητας σε μαγιά έχει αναφερθεί στις οινολάσπες. Οι οινολάσπες αποτελούν ένα σημαντικό συστατικό επειδή μπορούν να αλληλεπιδράσουν με την πολυφαινόλη που υπάρχει στο κρασί και συμβάλλουν σημαντικά στο χρώμα και τις οργανοληπτικές ιδιότητες του κρασιού. Η υψηλή περιεκτικότητα σε μικρόβια όπως η μαγιά προκαλεί την έκκριση ενζύμων που μπορούν να ενισχύσουν την υδρόλυση και τον μετασχηματισμό των φαινολικών. Σύμφωνα με τις διαθέσιμες πληροφορίες για τη χημική σύνθεση, οι οινολάσπες περιέχουν ανθοκυανίνες (6–11,7 mg/g × dw (ξηρό βάρος)) και άλλες φαινολικές ουσίες (29,8 mg/g × dw) (Ahmad et al., 2020).

Από χημική όψη, αυτή η υπολειμματική βιομάζα είναι πλούσια σε βιοδραστικές φυτοχημικές ουσίες, πρωτεΐνες, βιταμίνη Β και βασικά μέταλλα αποτελώντας πηγή για τις βιομηχανίες τροφίμων, θρεπτικών και φαρμακευτικών προϊόντων. Επίσης, η παρουσία τανινών συμβάλλει στις αντιοξειδωτικές ιδιότητες του εκχυλίσματος οινολάσπης, αν και αυτό μπορεί να επηρεαστεί από τις τεχνικές οينوποίησης και από το αν λαμβάνεται από λευκά ή κόκκινα σταφύλια (Zhijing et al.,

2018) (Ahmad et al., 2020). Σύμφωνα με τους Teixeira et.al (Teixeira et al., 2014), στην οινολάσπη βρέθηκαν επίσης τιμές πρωτεϊνών, στάχτης, υγρασίας και ινών. Τα σάκχαρα είναι σε χαμηλή ποσότητα και αυτό δικαιολογείται εξαιτίας της αλκοολικής ζύμωσης και της μετατροπής τους σε αλκοόλ. Επίσης, βρέθηκε ποσότητα λιπιδίων στις οινολάσπες. Παρ' όλα αυτά, οι οινολάσπες αποτελούνται κατά κύριο λόγο από μικροοργανισμούς (ζυμομύκητες) και φαινολικές ενώσεις.

Οι ανθοκυανίνες έχουν αναγνωριστεί ως οι κύριες φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στα εκχυλίσματα οινολάσπης, συμβάλλοντας επίσης στις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες (Ahmad et al., 2020).

1.3.2 Οινολάσπη και φαινολικές ενώσεις



Εικόνα 7 : Οι κύριες βιοδραστικές ενώσεις στις οινολάσπες (de Andrade Bulos et al., 2023).

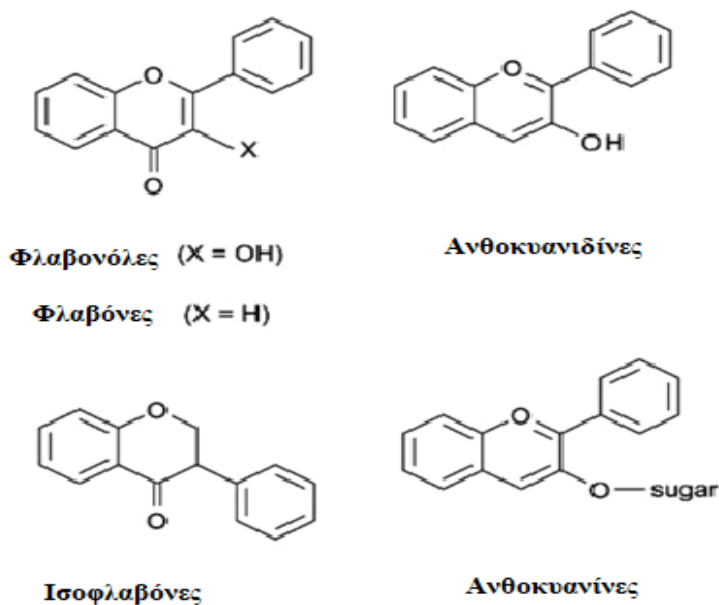
Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν προϊόντα του δευτερογενούς μεταβολισμού της αμπέλου, που γενικά, σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση του φυτού με το εξωτερικό περιβάλλον και έχουν σημαντική λειτουργία στην προστασία από τις επιθέσεις παθογόνων μικροοργανισμών, καθώς και στην προσέλκυση εντόμων

επικονίασης και μικροοργανισμούς ωφέλιμους για το φυτό. Η ποικιλία της περιεκτικότητας σε φαινολικά που υπάρχει στα σταφύλια εξαρτάται από παράγοντες όπως: η υπεριώδης ακτινοβολία (UV), το κλάσμα του αρδευόμενου νερού, τα επίπεδα φωτισμού καθώς και η έλλειψη θρεπτικών συστατικών προκαλούν επίσης παρεμβολές, δείχνοντας την επίδραση εξωτερικών παραγόντων της καλλιέργειας στη σύνθεσή του (de Andrade Bulos et al., 2023).

Με τον όρο *φαινολικές ουσίες* (ή φαινόλες) περιλαμβάνονται μια ομάδα φυτικών δευτερογενών μεταβολιτών που περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους υποκατεστημένους με μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες. *Οι πολυφαινόλες* από την άλλη πλευρά προορίζονται για την περιγραφή ενώσεων που έχουν περισσότερους από έναν φαινολικούς δακτυλίους στη δομή τους (Muhlack et al., 2018).

Αναλυτικότερα, οι πολυφαινόλες είναι μια πολύ γνωστή ομάδα φαινολικών συστημάτων που χαρακτηρίζεται από τουλάχιστον δύο φαινολικούς δακτυλίους και έναν ή περισσότερους υδροξυλικούς υποκαταστάτες. Αυτή η περιγραφή περιλαμβάνει έναν μεγάλο αριθμό ετερογενών ενώσεων σε σχέση με την πολυπλοκότητά τους. Ως εκ τούτου, οι πολυφαινόλες μπορούν απλά να ταξινομηθούν σε **φλαβονοειδή** και **μη φλαβονοειδή** ή να υποδιαιρεθούν σε πολλές υποκατηγορίες ανάλογα με τον αριθμό των μονάδων φαινόλης στη μοριακή τους δομή, τις ομάδες υποκαταστατών και τον τύπο σύνδεσης μεταξύ των μονάδων φαινόλης.

Η δομική ποικιλομορφία των μορίων φλαβονοειδών προκύπτει από τις παραλλαγές στο πρότυπο υδροξυλίωσης και την κατάσταση οξείδωσης του κεντρικού δακτυλίου πυρανίου, με αποτέλεσμα ένα ευρύ φάσμα ενώσεων: φλαβανόλες, ανθοκυανιδίνες, ανθοκυανίνες, ισοφλαβόνες, φλαβόνες, φλαβονόλες, φλαβανόνες και φλαβανονόλες. Οι παραλλαγές στο σχέδιο υδροξυλίωσης και στην κατάσταση οξείδωσης, βασίζονται στην παρουσία ή απουσία διπλού δεσμού μεταξύ C2 και C3 και στο σχηματισμό καρβονυλικής ομάδας από το C4. Οι φλαβόνες, οι φλαβονόλες, οι φλαβανόνες και οι φλαβονόλες αντιπροσωπεύουν τη μεγαλύτερη υποομάδα μεταξύ όλων των πολυφαινολών. Συνεπώς, αποτελούν την πλειοψηφία των φλαβονοειδών ενώσεων (Singla et al., 2019).



Εικόνα 8: Τα φλαβονοειδή μπορούν να υποδιαιρεθούν σε διαφορετικές υποκατηγορίες, συμπεριλαμβανομένων των φλαβονολών, των φλαβονών και των ισοφλαβονών, των ανθοκυανιδινών και των ανθοκυανινών. Αυτή η ταξινόμηση αφορά διαφορετικές δομές (Singla et al., 2019).

1.3.2.1 Φλαβονόλες και φλαβόνες

Σε σχέση με τις φλαβόνες, μια ομάδα καρβονυλίου υπάρχει στη θέση C4 και ο δακτύλιος B είναι προσαρτημένος στον ετεροκυκλικό δακτύλιο στη θέση C2. Επιπλέον, υπάρχει διπλός δεσμός μεταξύ των ατόμων C2 και C3. Οι πιο σημαντικές φλαβόνες είναι η λουτεολίνη και η απιγενίνη. Επιπλέον, ένα άτομο οξυγόνου τοποθετείται στη θέση C4 και ο δακτύλιος B (σε ισοφλαβόνες) συνδέεται στον ετεροκυκλικό δακτύλιο (θέση C3) αντί για C2, όπως σε άλλες κατηγορίες.

Οι φλαβονόλες (διυδροφλαβονόλες) είναι τα 3-υδροξυ παράγωγα των φλαβανονών. Διαφέρουν από τις φλαβόνες λόγω της παρουσίας μιας ομάδας υδροξυλίου στη θέση C3. Μερικές από τις πιο γνωστές και ερευνημένες φλαβονόλες (σε μορφή αγλυκόνης) είναι η καμπφερόλη και η κερσετίνη.

1.3.2.2 Φλαβανόνες

Σε αντίθεση με τις φλαβονόλες και τις φλαβόνες, με την καρβονυλική ομάδα στη θέση C4, ο ετεροκυκλικός δακτύλιος στις φλαβανόνες έχει μια κορεσμένη αλυσίδα τριών ανθράκων χωρίς μια ομάδα υδροξυλίου στη θέση C3. Οι φλαβανόνες χαρακτηρίζονται από μεγάλο αριθμό υποκατεστημένων παραγώγων (π.χ. πρενυλιωμένες φλαβανόνες και βενζυλιωμένες φλαβανόνες) λόγω των μοναδικών μοτίβων υποκατάστασής τους (Giada, 2014). Η υποκατάσταση στη θέση C7 από έναν δισακχαρίτη είναι η κοινή μορφή γλυκοζυλιωμένων φλαβανονών. Οι φλαβανόνες βρίσκονται κυρίως σε υψηλές συγκεντρώσεις σε εσπεριδοειδή όπως τα πορτοκάλια (π.χ. εσπεριδίνη) και τα λεμόνια.

1.3.2.3 Ανθοκυανιδίνες και Ανθοκυανίνες

Οι ανθοκυανιδίνες και οι ανθοκυανίνες διαφέρουν από τα άλλα φλαβονοειδή λόγω της παρουσίας δύο διπλών δεσμών στους ετεροκυκλικούς δακτυλίους τους. Οι ανθοκυανίνες είναι η γλυκοζυλιωμένη μορφή των ανθοκυανιδινών και χαρακτηρίζονται από τα μοτίβα υδροξυλίωσης και μεθοξυλίωσης στον δακτύλιο B. Η διακύμανση του αριθμού των υδροξυλιωμένων ομάδων και η φύση και ο αριθμός των συνδεδεμένων μονάδων σακχάρου στη δομή τους έχουν ως αποτέλεσμα μια ποικιλία ανθοκυανινών. Οι μονάδες συνδεδεμένου σακχάρου είναι συνήθως μονοσακχαρίτες, π.χ. γλυκόζη, γαλακτόζη και αραβινόζη. Οι γλυκοζυλιωμένες ανθοκυανίνες είναι υδατοδιαλυτές χρωστικές ουσίες που υπάρχουν σε πολύχρωμα άνθη και φρούτα. Τα περισσότερα χρώματα που εμφανίζονται αποδίδονται σε αυτές τις ενώσεις (Crozier et al., 2006).

1.3.2.4 Φλαβανόλες

Οι φλαβανόλες (φλαβαν-3-όλες) περιέχουν έναν κορεσμένο ετεροκυκλικό δακτύλιο, χωρίς διπλό δεσμό μεταξύ C2 και C3 και μια ομάδα υδροξυλίου στη θέση C3. Επιπλέον, μπορούν να βρεθούν ως μονομερείς μονάδες, που αναφέρονται ως κατεχίνες και επικατεχίνες, και ως πολυμερείς μορφές, που αναφέρονται ως τανίνες. Οι τανίνες, που βρίσκονται σε σύμπλοκα με αλκαλοειδή, πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες, μπορούν να υποδιαιρεθούν σε υδρολυόμενες τανίνες και συμπεκνωμένες

τανίνες (γνωστές επίσης ως προανθοκυανιδίνες. Τα πολυμερή της κατεχίνης, της επικατεχίνης και της λευκοανθοκυανιδίνης, που παραδοσιακά ονομάζονται συμπτυκνωμένες τανίνες, είναι οι πολυφαινόλες με την μεγαλύτερη αφθονία στα ξυλώδη φυτά.

1.3.2.5 Μη φλαβονοειδή

Αν και ο δομικός σκελετός πολυφαινόλης περιέχει αρκετές υδροξυλομάδες σε αρωματικούς δακτυλίους, η βασική δομή των μη φλαβονοειδών είναι ένας μόνο αρωματικός δακτύλιος. Οι μη φλαβονοειδείς ενώσεις περιλαμβάνουν φαινολικά οξέα, στυλβένια και λιγνάνες. Η κύρια κατηγορία αυτής της ομάδας αντιπροσωπεύεται από φαινολικά οξέα, κυρίως παράγωγα βενζοϊκού οξέος και κινναμωμικού οξέος. Αυτά τα μόρια σπάνια υπάρχουν στην ελεύθερη μορφή τους, αλλά βρίσκονται πιο συχνά σε σύζευξη με άλλες πολυφαινόλες, γλυκόζη, κινικό οξύ ή δομικά συστατικά του αρχικού φυτού (Singla et al., 2019).

1.3.3 Κυκλική οικονομία και αγροτοβιομηχανικά απόβλητα

Η έννοια της κυκλικής οικονομίας εμφανίζεται στα τέλη της δεκαετίας το 1970. Αρκετοί συγγραφείς, όπως οι Andersen, (Andersen et al., 2007), Ghisellini et al. (Ghisellini et al., 2016), και Su et al. (Su et al., 2013) αποδίδουν την εισαγωγή της έννοιας στους Pearce και Turner (Pearce and Turner, 1989). Η προέλευση της έννοιας προέρχεται από τη Γερμανία και την Ιαπωνία, όπου υπήρχε πίεση να σχηματιστεί μία πιο κλειστή κοινωνία βρόχου. Η χώρα που έχει υιοθετήσει πλήρως την εφαρμογή και την ανάπτυξη των εννοιών της κυκλικής οικονομίας είναι η Κίνα.

Ο πιο γνωστός ορισμός έχει διαμορφωθεί από το Ίδρυμα Ellen MacArthur Foundation (2012), προσδιορίζοντας την κυκλική οικονομία «ως μια οικονομία που προωθεί μια συστημική αλλαγή και δημιουργεί συνεχείς κύκλους υλικών: οι πόροι είναι μόνο προσωρινά μέρος ενός προϊόντος και στο τέλος της ζωής ή το τέλος της χρήσης του προϊόντος, οι πόροι θα είναι διαθέσιμοι και πάλι για την εκ νέου χρήση σε νέα προϊόντα» (Geissdoerfer et al., 2017).

Στην κυκλική οικονομία, ο επανασχεδιασμός των προϊόντων αυξάνει την αξία των χρησιμοποιημένων πόρων με στόχο την αποσύνδεση της οικονομικής μεγέθυνσης από τη χρήση των πόρων. Αποτέλεσμα αυτού, η δημιουργία ευκαιριών που έχουν ως στόχο την επέκταση του κύκλου ζωής του προϊόντος. Η κυκλική οικονομία, περιγράφεται σύντομα ως προσέγγιση «4R»: μείωση (reduction), επαναχρησιμοποίηση (reuse), ανακύκλωση (recycle) και ανάκτηση (recover). Μέσα από τη συγκεκριμένη πορεία ελαχιστοποιείται η ποσότητα των αποβλήτων και η διαχείριση αυτών γίνεται πιο αποτελεσματικά. Αποτέλεσμα αυτού, η επίλυση πολλαπλών περιβαλλοντικών προβλημάτων με ταυτόχρονη διατήρηση των πόρων. (Tukker, 2015).

Η Κίνα με την Ινδία αποτελούν τους μεγαλύτερους παραγωγούς γεωργικών απορριμμάτων στον κόσμο. Η Κίνα κάθε χρόνο παράγει ένα μεγάλο μέρος στερεών αποβλήτων, εκ των οποίων τα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα βρίσκονται στην πρώτη θέση με περίπου 350-990 Mt/έτος. Απ' την άλλη η Ινδία, είναι ο δεύτερος μεγαλύτερος παραγωγός γεωργικών απορριμμάτων στον κόσμο και παράγει πάνω από 130 εκατομμύρια τόνους άχυρου από τα οποία το μισό χρησιμοποιείται ως ζωοτροφή και το άλλο μισό απορρίπτεται. Επίσης, σε κάποιες περιπτώσεις εφαρμόζεται κ η πρακτική της καύσης με αποτέλεσμα να δημιουργείται ατμοσφαιρική ρύπανση.

Συνεπώς, η ακατάλληλη διάθεση των υπολειμμάτων της καλλιέργειας έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή αερίων θερμοκηπίου όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), υποξείδιο του αζώτου (N_2O) και μεθάνιο (CH_4), τα οποία αποτελούν απειλή για τον άνθρωπο και το φυσικό περιβάλλον.

Η γεωργία είναι ένας από τους μεγαλύτερους βιολογικούς τομείς που παράγει την υψηλότερη βιομάζα, η οποία μπορεί να αποτελέσει σημαντική εισροή για τη βιοοικονομία. Οι βιοοικονομικές στρατηγικές που βασίζονται στη διαχείριση γεωργικών απορριμμάτων, μπορούν να αποτρέψουν την υποχρησιμοποίηση των περιττωμάτων ζώων και την αλόγιστη καύση υπολειμμάτων καλλιεργειών για τη διασφάλιση της ασφάλειας των τροφίμων και της υγείας, καθώς και την αξιοποίηση των αποβλήτων για τη δημιουργία προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Σχεδόν όλα τα προαναφερθέντα γεωργικά απορρίμματα μπορούν εύκολα να αποσυντεθούν, και τα προϊόντα της διαδικασίας αποσύνθεσης, όχι μόνο θα παρέχουν απαραίτητα θρεπτικά

συστατικά για τα φυτά αλλά και θα κάνουν το έδαφος πορώδες (βελτιώνει τον αερισμό του εδάφους και τη συγκράτηση νερού). Έτσι, όχι μόνο θα δημιουργήσει πράσινες αγορές και ευκαιρίες απασχόλησης, μετατρέποντας τα γεωργικά απόβλητα σε πολύτιμους πόρους, αλλά θα μειώσει επίσης τη ρύπανση των αερίων του θερμοκηπίου και την εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα, συμβάλλοντας σε μια καθαρή, ασφαλή και βιώσιμη γεωργία (Koul et al., 2022).

Έτσι, η μείωση, η επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση των γεωργικών υπολειμμάτων είναι σημαντική για την αποσύνδεση των περιβαλλοντικών πιέσεων από την οικονομική ανάπτυξη (αποσύνδεση τόσο των πόρων όσο και των επιπτώσεων), για τη μείωση της ανθρώπινης εξάρτησης από τη χρήση πόρων και για την πρόληψη των πιέσεων στο έδαφος, βιοποικιλότητα και παγκόσμια επισιτιστική ασφάλεια (UNEP, 2011).

Η κομποστοποίηση των απορριμμάτων οиноποιείου έχει αποδειχθεί μια εφικτή μέθοδος για τη χρήση της τεράστιας ποσότητας οργανικών αποβλήτων που παράγονται από το οινόποιείο. Η κομποστοποίηση είναι καλή λύση λόγω της φθηνής φύσης της. Σε αυτή τη διαδικασία, το παραγόμενο κομπόστ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση του οργανικού περιεχομένου, των επιπέδων θρεπτικών συστατικών (αργή απελευθέρωση για μεγάλο χρονικό διάστημα) και της μικροβιακής βιομάζας (Ahmad et al., 2020).

Το τελικό προϊόν που σχηματίζεται λόγω της θερμόφιλης μικροβιακής δραστηριότητας και της επακόλουθης παραγωγής θερμότητας βοηθά στην εξάλειψη παθογόνων παραγόντων επιτρέποντας στο προϊόν να χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές στο έδαφος. Χρησιμοποιείται επίσης ως εδαφοβελτιωτικό, λόγω των οργανικών και θρεπτικών αξιών του. Τα εδαφοβελτιωτικά με βάση τα στέμφυλα είναι συγκρίσιμα με το κομπόστ άλλων οργανικών αποβλήτων από άποψη χημικών αξιών, με εξαίρεση το υψηλότερο ασβέστιο στα στέμφυλα λόγω των συνθηκών οινόποιησης (Αρβανιτογιάννης et al., 2008)(Muhlack et al., 2018).

1.3.4 Αξιοποίηση αποβλήτων οινοποιείου σε άλλους τομείς

Βιοαέριο

Συγκρίνοντας την περιεκτικότητα σε κυτταρίνη των στέμφυλων και του μίσχου με άλλη γεωργική βιομάζα είναι προφανές ότι τα στέμφυλα έχει δυνατότητες ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης και βιοαερίου και έχει το πρόσθετο όφελος της διαχείρισης μιας ροής αποβλήτων που παράγονται από οινοποιεία.

Τα κύρια συστατικά του βιοαερίου είναι το μεθάνιο (CH_4) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Τα βασικά παραπροϊόντα που παράγονται στους αμπελώνες είναι η βαγιάση, οι μίσχοι και τα κατακάθια, η αναερόβια χώνευση αυτής της βιομάζας μπορεί να παράγει βιοαέριο. Ως εναλλακτική λύση στη ζύμωση των σακχάρων από μαγιά για παραγωγή βιοκαυσίμων, η τεχνολογία αναερόβιας χώνευσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαερίου από οργανικά απόβλητα όπως στέμφυλα. Κατά την επεξεργασία της αναερόβιας χώνευσης, η οργανική ύλη υφίσταται διάφορες (βιο)χημικές αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, σύνθετα πολυμερή οργανικής ύλης διασπώνται σε απλά μονομερή μέσω υδρόλυσης, η αντίδραση οξεογένεσης μετατρέπει τα μονομερή σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs). Τα ακετογόνα βακτήρια μετατρέπουν τα λιπαρά οξέα, σε οξικά, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, τα μεθανογόνα βακτήρια μετατρέπουν τα οξικά άλατα σε βιοαέριο, που αποτελούνται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (Muhlack et al., 2018).

Οι Da Ros et al. (Da Ros et al., 2016) αξιολόγησε την επαναχρησιμοποίηση αποθέσεων αμπελώνα μέσω αναερόβιας συν-πέψης με τη βοήθεια ενεργοποιημένης ύλης και ανέφερε ότι τα απόβλητα απέδωσαν $0,40 \text{ Nm}^3 / \text{kg COD}$ -με 65% μεθάνιο.

Οι El Achkar et al. (El Achkar et al., 2016) περιέγραψε ότι η αναερόβια χώνευση του πυρήνα, του πολτού και των σπόρων έχει τη δυνατότητα παραγωγής μεθανίου. Η συνζύμωση μικτών ουσιών παρέχει μια καλή πρώτη ύλη για την παραγωγή βιομεθανίου (Ahmad et al., 2020).

Φαινολικές και αντιοξειδωτικές ενώσεις

Ένας μεγάλος αριθμός μελετών για τα υπολείμματα από τα αμπέλια και την παραγωγή κρασιού ασχολείται με την παραγωγή φαινολικών και αντιοξειδωτικών

ενώσεων. Σε αυτόν τον τομέα, οι βιοδραστικές ενώσεις είναι σε θέση να αποτρέψουν διάφορες ασθένειες όπως ο διαβήτης, η αθηροσκλήρωση, ο καρκίνος, οι καρδιαγγειακές παθήσεις και η μυϊκή φλεγμονή. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται με επιτυχία στη βιομηχανία τροφίμων για την παράταση της διάρκειας ζωής των τροφίμων, στους τομείς των καλλυντικών και των φαρμακευτικών προϊόντων και ως εντομοαπωθητικά για τα φυτά. Μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την εξαγωγή αντιοξειδωτικών είναι η υδροθερμική προεπεξεργασία, η οποία έχει εφαρμοστεί με επιτυχία τόσο στους βλαστούς αμπέλου όσο και στους μίσχους σταφυλιού. Δημιουργεί ένα υγρό ρεύμα πλούσιο τόσο σε φαινολικές ενώσεις όσο και σε υδατάνθρακες, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να διαχωριστεί με εκχύλιση με διαλύτη. Οι οινολάσπες θεωρούνται επίσης ευρέως ως φυσική πηγή φαινολικών ενώσεων με ισχυρές αντιοξειδωτικές και βιολογικές ιδιότητες, οι οποίες έχουν εκχυλιστεί χρησιμοποιώντας μια μεγάλη ποικιλία τεχνικών. Σε παγκόσμιο επίπεδο, φαίνεται ότι οι βλαστοί αμπέλου, ο πυρήνας και οι οινολάσπες είναι οι καλύτερες βιομάζες από τις οποίες μπορούν να ανακτηθούν φαινολικές ενώσεις (Contreras et al., 2022). Τα υποπροϊόντα που προέρχονται από τη διαδικασία οινοποίησης περιέχουν υψηλή ποσότητα δευτερογενών μεταβολιτών, συμπεριλαμβανομένων των φαινολικών οξέων, φλαβονολών, προανθοκυανιδινών, φλαβονολών, ανθοκυανινών και στιλβενίων. Μέχρι σήμερα, υπάρχουν πολλά στοιχεία σχετικά με βιολογικές δραστηριότητες, όπως αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές, αντιφλεγμονώδεις, αντικαρκινικές και καρδιαγγειακές προστατευτικές δραστηριότητες, που υποστηρίζουν τη χρήση φαινολικών ενώσεων σε βιομηχανίες φαρμακευτικών, τροφίμων και καλλυντικών (Teixeira et al., 2014).

Άλλες χρήσεις

Η ξυλιτόλη είναι μια πολυόλη που σχηματίζεται από πέντε άτομα άνθρακα και χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων, για παράδειγμα σε γιαούρτια, ποτά, ψωμί και μαρμελάδες. Ως εκ τούτου, στο πλαίσιο του βιοδιυλιστηρίου υπολειμμάτων αμπέλου και οινοπαραγωγής, η ξυλιτόλη μπορεί να θεωρηθεί ως ένα άλλο ενδιαφέρον υποπροϊόν υψηλής προστιθέμενης αξίας, που συμβάλλει στην αξιοποίηση των αποβλήτων οινοποιείων.

Το γαλακτικό οξύ είναι μη πτητικό και άοσμο και ταξινομείται ως «γενικά θεωρείται ασφαλής» ένωση (GRAS). Είναι μια σημαντική χημική ουσία που χρησιμοποιείται

ευρέως σε καλλυντικά, φαρμακευτικά προϊόντα, εργασίες χάραξης μετάλλων και φινιρίσματος κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και ως πρόδρομος στην παραγωγή βιοδιασπώμενου πολυγαλακτικού οξέος. Επιπλέον, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων ως αρωματικό, οξινιστικό, παράγοντας ρύθμισης του pH και αναστολέας της βακτηριακής αλλοίωσης σε μεγάλη ποικιλία επεξεργασμένων τροφίμων. Ως εκ τούτου, η παραγωγή αυτού του προϊόντος με χρήση υπολειμμάτων από αμπέλια και παραγωγή κρασιού έχει μεγάλο ενδιαφέρον για τη βιωσιμότητα και την κερδοφορία ενός βιοδιυλιστηρίου που βασίζεται σε αυτό το είδος υπολειμμάτων.

Έγινε επίσης αξιολόγηση της παραγωγής βιοεπιφανειοδραστικών από βλαστούς αμπέλου. Σε σύγκριση με τα χημικά τασιενεργά, τα βιοεπιφανειοδραστικά παρουσιάζουν πολλά οφέλη, όπως χαμηλότερη τοξικότητα και πολύ πιο βιοδιασπώμενα και πιο αποτελεσματικά σε υψηλές θερμοκρασίες και pH. Ως εκ τούτου, επί του παρόντος, τα βιοεπιφανειοδραστικά έχουν μεγάλο ενδιαφέρον, για παράδειγμα, στον τομέα των τροφίμων ως γαλακτωματοποιητές σε προϊόντα αρτοποιίας και κρέατος. Επιπλέον, έχουν δείξει μεγάλη ικανότητα βιοαποικοδόμησης υδρογονανθράκων με βιοαποκατάσταση (Contreras et al., 2022).

1.3.5 Αρχές φασματοσκοπικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της μεταπτυχιακής διατριβής

1.3.5.1 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Visible Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού φωτός (UV-Vis) αποτελεί μία αναλυτική τεχνική σύμφωνα με την οποία ταυτοποιείται και υπολογίζεται η συγκέντρωση ουσίας σε ένα υγρό διάλυμα. Βασίζεται, στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των μορίων της ουσίας που απορροφάει ακτινοβολία στην ορατή (750-380 nm) και υπεριώδη περιοχή (400-100 nm). Έτσι, τα είδη των σωματιδίων συσχετίζονται με τα μήκη κύματος των απορροφήσεων με αποτέλεσμα να είναι εφικτός ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών ομάδων μιας ένωσης (ποιοτική ανάλυση). Ταυτόχρονα με τη χρήση του νόμου Lambert-Beer υπολογίζεται η συγκέντρωση της ένωσης (ποσοτική ανάλυση), καθώς η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από την ποσότητα της

ουσίας που απορροφά την ακτινοβολία (Skoog et al., 2007), (Shard, 2020; Skoog et al., 2007). Μετράται η απορρόφηση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος και μετατρέπεται σε μονάδες συγκέντρωσης σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση. Η σχέση που συνδέει την απορρόφηση με την συγκέντρωση δίνεται από τον νόμο των Beer-Lambert:

$$A = \log I_0/I = \epsilon X c X l$$

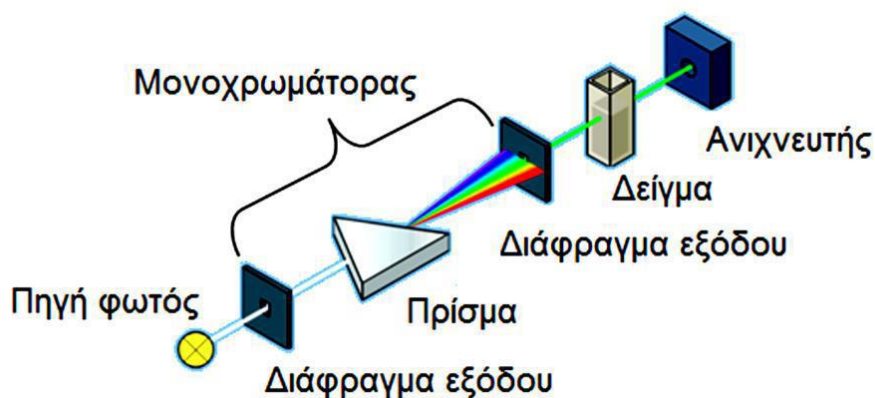
Όπου η απορρόφηση, I_0 η ακτινοβολία αρχικής έντασης με την οποία εισέρχεται στην κυψελίδα, I ακτινοβολία έντασης με την οποία εξέρχεται, ϵ ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης, c η συγκέντρωση του διαλύματος, l η διαδρομή που κάνει η ακτινοβολία μέσα στο διάλυμα (Shard, 2020; Skoog et al., 2007). Συγκεκριμένα, ο νόμος των Beer-Lambert ορίζει ότι, το ποσοστό του φωτός που απορροφάται είναι ανάλογο με τον αριθμό των μορίων, που απορροφούν το φως καθώς αυτό τα διασχίζει.

Η φασματοσκοπία UV-Vis θεωρείται μία απλή και σύντομη μέθοδος, με μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία καθώς είναι μη καταστρεπτική για το δείγμα από το οποίο απαιτείται μικρή ποσότητα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως. Το φάσμα απορρόφησης της διαλυμένης ουσίας αποτελεί γραφική απεικόνιση της απορρόφησης ενός διαλύματος συναρτήσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας και δίνει ωφέλιμες πληροφορίες για τη δομή της ουσίας που απορροφά. Τα χαρακτηριστικά απορρόφησης των ουσιών και τελικά τα φάσματα απορρόφησης μεταβάλλονται ανάλογα με τις συνθήκες του διαλύματος όπως θερμοκρασία και pH και την ύπαρξη αλληλεπιδράσεων με τον διαλύτη όπως δεσμούς υδρογόνου (Skoog et al., 2007).

Το όργανο που χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού ονομάζεται UV-Visible φασματοφωτόμετρο (Εικόνα 9). Ο ρόλος του είναι να μετράει την ένταση της ακτινοβολίας που διέρχεται από το εξεταζόμενο δείγμα (I) και να τη συγκρίνει με την ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα (I_0). Ένα φασματοφωτόμετρο μπορεί να είναι απλής ή διπλής δέσμης. Στα φασματοφωτόμετρα απλής δέσμης πρώτα γίνεται ο μηδενισμός του οργάνου με το ‘‘τυφλό’’ που περιέχει τον καθαρό διαλύτη του υπό εξέταση διαλύματος και στη συνέχεια εισάγεται το

διάλυμα που πρόκειται να αναλυθεί. Ενώ, στα φασματο φωτόμετρα διπλής δέσμης, υπάρχουν εγκατεστημένοι δύο υποδοχείς με αποτέλεσμα το δείγμα αναφοράς και το εξεταζόμενο διάλυμα να εισάγονται μαζί και η μέτρηση να πραγματοποιείται ταυτόχρονα.

Ένα φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού αποτελείται από μια πηγή ακτινοβολίας, με συνεχές φάσμα εκπομπής, το οποίο παράγεται με λυχνίες δευτερίου ή υδρογόνου για την υπεριώδη περιοχή και βολφραμίου για την ορατή. Στη συνέχεια, ο μονοχρωμάτορας μετατρέπει την παραγόμενη συνεχή ακτινοβολία σε φωτόνιο συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η επιλογή του επιθυμητού μήκους κύματος πραγματοποιείται με χρήση πρισμάτων ή ανακλαστικών φίλτρων, με τα τελευταία να έχουν επικρατήσει στα σύγχρονα όργανα λόγω καλύτερης διαχωριστικής ικανότητας, και του υψηλού βαθμού μονοχρωματικότητας της ακτινοβολίας σε όλο το φάσμα. Τέλος, ο ανιχνευτής συλλέγει την εξερχόμενη ακτινοβολία από το δείγμα και τη μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα. Τα δείγματα τοποθετούνται σε κυψελίδες κατασκευασμένες από υλικό, συνήθως χαλαζία, μέσα από το οποίο μπορεί να διέλθει η ακτινοβολία (Skoog et al., 2014).

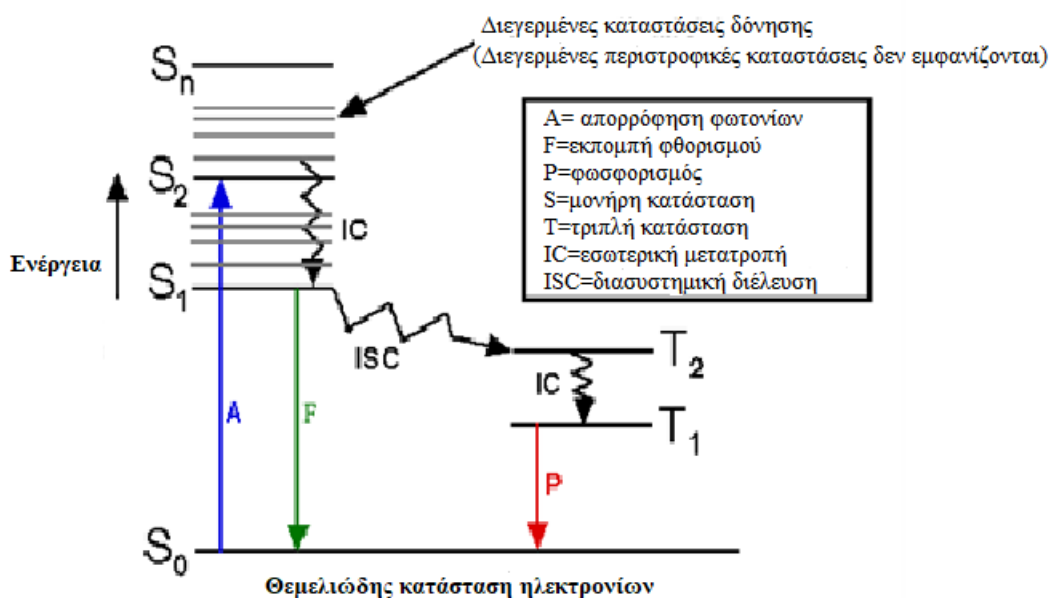


Εικόνα 9: Οργανολογία UV-vis.

1.3.5.2 Φασματοσκοπία φθορισμού (Fluorescence spectroscopy)

Τα ηλεκτρόνια που διεγείρονται από την απορρόφηση της υπεριώδους ή της ορατής ακτινοβολίας, επιστρέφουν στην αρχική τους ενεργειακή κατάσταση εκπέμποντας μία διάχυτη ακτινοβολία, της οποίας το μήκος κύματος μπορεί να είναι διαφορετικό από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απορρόφησαν αρχικά. Ο Φθορισμός είναι ένα φαινόμενο, που συμβαίνει όταν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, που εκπέμπεται είναι μεγαλύτερο από αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και όταν η διεγερμένη κατάσταση έχει μικρή διάρκεια ζωής, πράγμα που παρατηρείται όταν υπάρχει χρονική υστέρηση μεταξύ διέγερσης και εκπομπής.

Ως φθορισμός ορίζεται το φαινόμενο της εκπομπής υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας από μια χημική ένωση ή υλικό (φθορίζον υλικό). Το φαινόμενο αυτό είναι επακόλουθο της απορρόφησης και οφείλεται στην διέγερση και αποδιέγερση των μορίων που συνθέτουν την ύλη. Ο μηχανισμός διέγερσης και αποδιέγερσης περιγράφεται στο διάγραμμα Jablonski (Διάγραμμα 7).

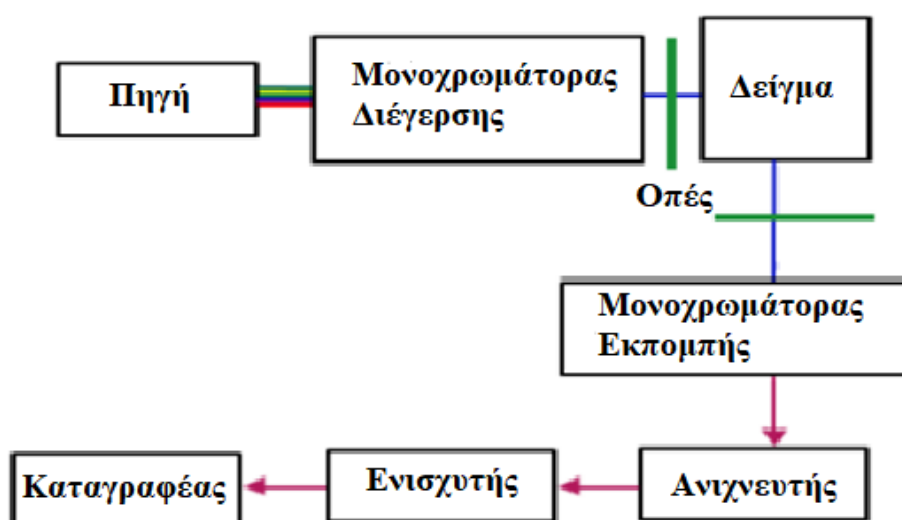


Διάγραμμα 7: Διάγραμμα Jablonski.

Το φαινόμενο του φθορισμού λαμβάνει χώρα σε τρία στάδια, στο 1^ο στάδιο έχουμε απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ($h\nu$) η οποία συνοδεύεται από την ηλεκτρονική και δονητική διέγερση του μορίου, στο 2^ο στάδιο όπου, το μόριο που βρίσκεται στη διεγερμένη ηλεκτρονική και δονητική κατάσταση υπόκειται σε διάφορες διεργασίες μερικής αποδιέγερσης (δονήσεις ή άλλες ενδομοριακές διεργασίες) μέσω των οποίων επιστρέφει στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της πρώτης ηλεκτρονικά διεγερμένης κατάστασης, και στο 3^ο και τελευταίο στάδιο το μόριο επιστρέφει στη θεμελιώδη ενεργειακή του κατάσταση εκπέμποντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ($h\nu$) χαμηλότερης ενέργειας από αυτήν που αρχικά απορροφήθηκε, η οποία αποτελεί τον φθορισμό (Christensen et al., 2005). Ο χρόνος ζωής του φθορισμού είναι της τάξεως 10^{-9} s.

Τα βασικά μέρη ενός οργάνου φασματοσκοπίας όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 8 είναι μία πηγή ακτινοβολίας, μονοχρωμάτορες (ή φίλτρα), ένας για να ρυθμίζει το μήκος κύματος διέγερσης και ένας ακόμη για να ρυθμίζει το μήκος κύματος εκπομπής, το προς μέτρηση δείγμα, μία κυψελίδα για τα υγρής μορφής δείγματα, έναν φωτοπολλαπλασιαστή για την ανίχνευση του οπτικού σήματος και ένα σύστημα καταγραφής δεδομένων. Αρχικά, η ακτινοβολία της πηγής κατευθύνεται στο προς μέτρηση δείγμα, αφού πρώτα διαπεράσει έναν μονοχρωμάτορα ή ένα φίλτρο που παρεμβάλλεται. Ο μονοχρωμάτορας ή το φίλτρο λειτουργούν ως επιλογέας του επιθυμητού μήκους κύματος διέγερσης το οποίο απορροφάται από το δείγμα. Συγκεκριμένα, οι μονοχρωμάτορες, διαθέτουν μία σχισμή εισόδου και μία σχισμή εξόδου. Στο εσωτερικό τους υπάρχουν φράγματα περίθλασης τα οποία ανάλογα την γωνία σάρωσης τους, που ελέγχεται από βηματικό κινητήρα, επιτρέπουν να εξέλθει από την σχισμή εξόδου ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ρύθμιση αυτή και η επιλογή του επιθυμητού μήκους κύματος ακτινοβολίας γίνεται μέσω χειρισμού κάποιου λογισμικού προγράμματος αυτόματα. Στη συνέχεια, το δείγμα εκπέμπει ακτινοβολία φθορισμού προς όλες τις κατευθύνσεις, αλλά είναι πιο εύκολα ανιχνεύσιμη σε γωνία 90^ο μοιρών σε σχέση με την ακτινοβολία διέγερσης. Η γεωμετρία αυτή είναι κατάλληλη για τη μέτρηση του φθορισμού σε αραιά διαλύματα φθορίζουσών ουσιών, τα οποία δεν εμφανίζουν έντονα φαινόμενα απορρόφησης, ενώ σε αυτή τη γωνία ελαχιστοποιούνται φαινόμενα σκέδασης (ελαστική Rayleigh ή ανελαστική Raman) και ανάκλασης.

Τελικά, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία φθορισμού από το δείγμα εισέρχεται σε έναν αντίστοιχο επιλογέα μήκους κύματος ακτινοβολίας (μονοχρωμάτορας ή φίλτρο), όπου απομονώνεται το μήκος κύματος της ακτινοβολίας φθορισμού. Η απομονωμένη, πλέον, ακτινοβολία προσπίπτει σε έναν ενισχυτή, όπου ενισχύει την ενέργεια ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια όπου αποκωδικοποιείται στο καταγραφικό των μετρήσεων.



Διάγραμμα 8: Διάταξη οργάνου φθορισμομετρίας (Willard et al., 1988).

Η **φασματοσκοπία φθορισμού** είναι μία ιδιαίτερα ευαίσθητη και εκλεκτική μέθοδος για την ανίχνευση και ταυτοποίηση φθοριζουσών ενώσεων. Μία από τις πιο εξελιγμένες μορφές αυτής της τεχνικής είναι η χρήση των **Excitation-Emission Matrices (EEMs)** ή αλλιώς **Φθορισμομετρικών Διαγραμμάτων Διέγερσης-Εκπομπής**, που επιτρέπουν την καταγραφή του πλήρους φασματικού προφίλ ενός δείγματος.

Τι είναι τα EEMs;

Ένα διάγραμμα EEM αποτελεί έναν **τριδιάστατο πίνακα δεδομένων**, ο οποίος καταγράφει την ένταση του φθορισμού ενός δείγματος ως συνάρτηση δύο μεταβλητών:

- **Μήκος κύματος διέγερσης (excitation wavelength):** το φως που χρησιμοποιείται για τη διέγερση των μορίων.
- **Μήκος κύματος εκπομπής (emission wavelength):** το φως που εκπέμπεται από τα διεγερμένα μόρια.
- **Ένταση φθορισμού:** μετριέται σε κάθε συνδυασμό διέγερσης/εκπομπής και απεικονίζει τη φθορίζουσα απόκριση του δείγματος.

Η απεικόνιση ενός EEM γίνεται συνήθως είτε με **τρισδιάστατα γραφήματα επιφάνειας**, είτε με **χρωματικούς χάρτες θερμότητας (contour plots)**. Κάθε φθορίζον συστατικό παράγει χαρακτηριστική κορυφή (fluorescence peak), επιτρέποντας την ταυτοποίησή του.

1.3.5.2.1 Ανάλυση Παράλληλων Παραγόντων (PARAFAC)

Η ανάλυση παράλληλων παραγόντων (PARAFAC) χαρακτηρίζεται ως μια μέθοδος ανάλυσης δεδομένων πολλών διαστάσεων (Multi-way Method), ουσιαστικά πρόκειται για μία γενίκευση της μεθόδου ανάλυσης κύριων συνιστωσών (PCA), παρ' όλο που ο τρόπος λειτουργίας του μαθηματικού μοντέλου είναι διαφορετικός.

Το μοντέλο PARAFAC μπορεί να εφαρμοστεί σε δεδομένα που είναι διατεταγμένα σε πίνακες τριών ή υψηλότερης τάξης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα πινάκων τριών κατευθύνσεων που μπορούν να αναλυθούν με PARAFAC αποτελούν τα φάσματα φθορισμού διέγερσης εκπομπής (EEM) Σχήμα 5.

Η περιγραφή των δεδομένων γίνεται μέσω πινάκων οι οποίοι έχουν προκύψει από την αποσύνθεση της αρχικής δομής X η οποία τα περιγράφει. Ο αριθμός των πινάκων ισούται με τις αρχικές διαστάσεις των δεδομένων. Όταν οι διαστάσεις είναι τρεις, η κυβική διάταξη X των αρχικών δεδομένων περιγράφεται από το γινόμενο πινάκων A , B , C . Ο πίνακας τιμών A ή πίνακας συντεταγμένων, αντιστοιχεί στις τιμές των δειγμάτων στους κύριους παράγοντες με τη γραφική τους παράσταση να δίνει τα γνωστά Score Plots, ενώ οι πίνακες B και C (πίνακες φορτίου) αντιστοιχούν στη

συνεισφορά των μεταβλητών στους κύριους παράγοντες με τη γραφική τους παράσταση να δίνει τα Loading Plots.

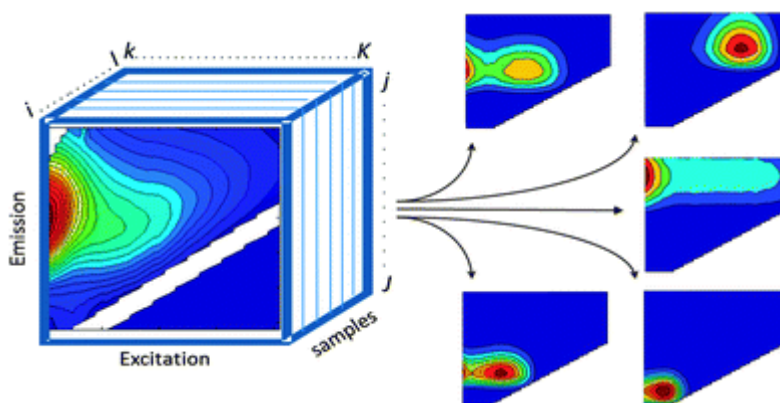
Το PARAFAC ενός συνόλου δεδομένων τριών κατευθύνσεων αποσυνθέτει το σήμα δεδομένων σε ένα σύνολο τριγραμμικών όρων και έναν υπολειπόμενο πίνακα:

όπου $i = 1, \dots, I$; $j = 1, \dots, J$; $k = 1, \dots, K$

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εξίσωση όπου X_{ijk} είναι η ένταση του i δείγματος στη j

μεταβλητή εκπομπής και στην k μεταβλητή διέγερσης, a_{if} , b_{if} και c_{if} είναι παράμετροι που περιγράφουν τη σημασία των δειγμάτων/μεταβλητών για κάθε συστατικό και τα υπολείμματα, e_{ij} περιέχει τη διακύμανση που δεν καταγράφεται από τη λειτουργία. Τα συστατικά *parafac* θα είναι εκτιμήσεις των σημάτων από τα μεμονωμένα φθοροφόρα εάν τα δεδομένα είναι περίπου τριγραμμικά χαμηλής βαθμίδας και όταν χρησιμοποιείται ο σωστός αριθμός συστατικών. Το συγκεκριμένο μοντέλο δεν περιορίζεται από το κριτήριο ότι οι παράγοντες (κύριες συνιστώσες) πρέπει να είναι κάθετοι μεταξύ τους. Αυτή η μοναδικότητα στη λύση του μαθηματικού προβλήματος, προσφέρει στο συγκεκριμένο μοντέλο τη δυνατότητα μιας καλύτερης χημικής ερμηνείας των αποτελεσμάτων. Έτσι κατά τη μοντελοποίηση των χαρτών φθορισμού, τα Loading plots του κάθε παράγοντα μπορούν να ταυτιστούν πλήρως με το φάσμα διέγερσης και εκπομπής των φθορίζουσών ουσιών οι οποίες εμπεριέχονται στα δείγματα, ενώ οι τιμές στα Score plots αντικατοπτρίζουν τη σχετική συγκέντρωση των φθορίζουσών ουσιών στο κάθε δείγμα. Για την επίτευξη μιας τέτοιας επιτυχημένης χημικής ερμηνείας, απαιτείται η γνώση του αριθμού των φθορίζουσών ουσιών, οι οποίες εμπεριέχονται στα δείγματα και με βάση αυτό να

γίνει μια εύστοχη επιλογή του αριθμού των παράλληλων παραγόντων, οι οποίοι περιγράφουν το μελετώμενο σύστημα (Andersen and Bro, 2003; Murphy et al., 2013).



Σχήμα 5: Δεδομένα EEM διατεταγμένα σε τρίπλευρη δομή και αποσυντίθενται σε πέντε στοιχεία PARAFAC.

1.3.5.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflection, ATR)

Με τον όρο «φασματοσκοπία» μπορούμε να περιγράψουμε μια σειρά τεχνικών χαρακτηρισμού όπου μελετάται η αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη. Το μέσο για να ερμηνεύσουμε τα αποτελέσματα των φασματοσκοπικών τεχνικών είναι το φάσμα, το οποίο ορίζεται ως η γραφική παράσταση της έντασης της ακτινοβολίας συναρτήσει κάποιας άλλης ιδιότητας του φωτός, όπως το μήκος κύματος, η ενέργεια ή ο κυματάριθος. Η φασματοσκοπία χαρακτηρίζεται ως «φασματοσκοπία υπέρυθρου», όταν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με την οποία αλληλεπιδρά ένα υλικό ανήκει στην υπέρυθρη περιοχή. Η ανάλυση και η μελέτη των φασμάτων FTIR

έχουν ως στόχο να αναδείξουν ποια μόρια υπάρχουν στο εκάστοτε υλικό καθώς επίσης, και ποιοι δεσμοί συμμετέχουν στο σχηματισμό τους. Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι η μεγάλη ευαισθησία της, η λειτουργικότητά της σε πληθώρα υλικών, η ευκολία χειρισμού των διατάξεών της αλλά και η ταχύτητά της (Smith, 2011). Η διαφορά της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμούς Fourier σε σχέση με την συμβατική φασματοσκοπία υπερύθρου αφορά στην εφαρμογή μετασχηματισμών Fourier για τη λήψη των αποτελεσμάτων.

Οι ενέργειες στις οποίες εμφανίζονται οι κορυφές στα φάσματα απορρόφησης αντιστοιχούν στις συχνότητες δόνησης συγκεκριμένων δομικών μονάδων του εκάστοτε υλικού. Η προϋπόθεση για να μπορέσει ένα μόριο να απορροφήσει στο υπέρυθρο είναι να μεταβάλλεται η διπολική του ροπή κατά τη διάρκεια της δόνησης (Stuart, 2004). Αναλυτικότερα, ο όρος δόνηση χρησιμοποιείται για την περιγραφή της περιοδικής κίνησης των ατόμων ενός μορίου προς την ίδια ή διαφορετικές κατευθύνσεις. Η συχνότητά δόνησης επηρεάζεται από την ισχύ του δεσμού που συνδέει τα άτομα μεταξύ τους καθώς επίσης εξαρτάται άμεσα από τη μάζα τους. Οι δυο προέχοντες τρόποι δόνησης είναι η έκταση και η κάμψη ενώ πολυπλοκότερα μόρια ενδέχεται να εμφανίζουν ταλάντωση ή και περιστροφή (Coates, 2000).

Μία από τις σημαντικότερες τεχνικές ανάκλασης που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιείται ευρέως από τα φασματοφωτόμετρα FTIR κυρίως για επιφανειακές αναλύσεις είναι η τεχνική της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (attenuated total reflectance, ATR), η οποία είναι κατάλληλη για τη μελέτη δειγμάτων μεγάλου πάχους ή υψηλά απορροφητικών και αδιαφανών στερεών ή υγρών υλικών που περιλαμβάνουν λεπτά φιλμ και επικαλύψεις, κονιοποιημένα υλικά (σκόνες), νήματα, πάστες, κόλλες, λεπτά υμένια πολυμερών και υδατικά διαλύματα. Η λειτουργία της τεχνικής ATR βασίζεται στο φαινόμενο της ολικής εσωτερικής ανάκλασης (total internal reflection) το οποίο συμβαίνει όταν μία δέσμη ακτινοβολίας εισάγεται από ένα μέσο υψηλής πυκνότητας (με υψηλότερο δείκτη διάθλασης, n_1) σε ένα μέσο χαμηλότερης πυκνότητας (με χαμηλότερο δείκτη διάθλασης, n_2). Το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που ανακλάται αυξάνεται όσο μεγαλώνει η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας. Όταν η γωνία πρόσπτωσης θ είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη γωνία θ_c , η οποία αποτελεί συνάρτηση των δεικτών διάθλασης των δύο μέσων και ορίζεται ως: $\theta_c = \sin^{-1} (n_2 / n_1)$ τότε όλες οι προσπίπτουσες ακτινοβολίες ανακλώνται πλήρως στη διεπιφάνεια των δύο μέσων με αποτέλεσμα να συμβαίνει

ολική εσωτερική ανάκλαση. Στα ATR εξαρτήματα χρησιμοποιείται ως στοιχείο εσωτερικής ανάκλασης (internal reflection element, IRE) ένας διαφανής κρύσταλλος στην υπέρυθρη ακτινοβολία με υψηλό δείκτη διάθλασης πάνω στον οποίο τοποθετείται το δείγμα. Η δέσμη της υπέρυθρης ακτινοβολίας που προσπίπτει στον κρύσταλλο (συνήθως υπό γωνία 45°) υφίσταται πολλαπλές ολικές ανακλάσεις στον κρύσταλλο, με αποτέλεσμα να διέρχεται από το δείγμα πολλές φορές, από το οποίο και απορροφάται. Η εσωτερική ολική ανάκλαση της ακτινοβολίας στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο μέσων με διαφορετικούς δείκτες διάθλασης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός φθίνοντος κύματος, το οποίο διεισδύει κι εκτείνεται στο μέσο με τον χαμηλότερο δείκτη διάθλασης (δείγμα) και εξασθενεί στις περιοχές του υπέρυθρου ηλεκτρομαγνητικού φάσματος όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια. Η ένταση του κύματος αυτού μειώνεται εκθετικά με την απόσταση από την επιφάνεια του κρυστάλλου σύμφωνα με την παρακάτω σχέση: $I_{ev} = I_0 \exp[-z / d_p]$ όπου z είναι η απόσταση κάθετα στην οπτική διεπιφάνεια, I_0 η ένταση στο σημείο $z = 0$, και d_p το βάθος διείσδυσης, επιτρέποντας κατ' αυτόν τον τρόπο την ανάλυση δειγμάτων μεγάλου πάχους ή υψηλής απορροφητικότητας. Υπάρχουν δύο διαθέσιμοι τύποι διατάξεων FTIR-ATR όπου στην πρώτη συμβαίνει μόνο μία εσωτερική ανάκλαση με τη χρήση πρίσματος (single Bounce-ATR), ενώ στη δεύτερη η IR ακτινοβολία υπόκειται σε πολλαπλές διαδοχικές εσωτερικές ανακλάσεις με τη χρήση ειδικών πρισμάτων (Multi Bounce-ATR)

1.3.6 Σκοπός Διπλωματικής εργασίας

Ο στόχος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι, η αξιολόγηση της ωριμότητας κομπόστ που προέρχεται από συγκοποστοποίηση κλαδεμάτων αμπελώνα και οινολάσπης που αποτελεί υποπροϊόν κατά την διαδικασία της οينوποίησης. Συγκεκριμένα, μέσω φασματοσκοπικών τεχνικών αξιολογείται η μετατροπή της οργανικής ύλης σε χουμικές και φουλβικές ενώσεις στο τελικό προϊόν ώστε να είναι κατάλληλο να εφαρμοσθεί σε καλλιέργειες. Αναλυτικότερα, εφαρμόστηκε η τεχνική της φασματοσκοπία ορατού- υπεριώδους (Uv-Vis) και συγκεκριμένα ο λόγος E_4/E_6 όπου θεωρείται ότι αντικατοπτρίζει τον βαθμό συμπύκνωσης του αρωματικού πυρήνα του χούμου, υποδεικνύοντας την ωριμότητά του. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε η

φασματοσκοπία υπερυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) αποσβένουσας ολικής ανάκλασης για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ομάδων. Τέλος, εφαρμόσθηκε η φασματοσκοπία φθορισμού διέγερσης εκπομπής (EEMs) σε συνδυασμό με την ανάλυση πολλαπλών παραγόντων (PARAFAC) για τον προσδιορισμό χαρακτηριστικών ενώσεων.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Αντιδραστήρια

Δείγματα κομπόστ

Υπερκάθαρο νερό

2.2 Όργανα- Σκεύη

Γυάλινο δισκίο

Γουδί

Σπάτουλα

Πιπέτες

Σιφώνι

Σίριγγα 1ml

Φάλλον

Πυριαντήριο

Ζυγός ακριβείας

Φυγόκεντρος

Γυάλινα φιαλίδια

Φίλτρο PTFE

Οριζόντιος αναδευτήρας

Φασματόμετρο υπέρυθρου (FTIR-ATR

Φασματοφωτόμετρο UV-Vis

Φθορισμόμετρο

Στοιχειακή ανάλυση

2.3 Μέθοδοι εκχύλισης DOM

Για την δημιουργία του εκχυλίσματος water-extract OM (WEOM) των κομποστ εφαρμόστηκε η αναλογία 1/10 w/v στερεού δείγματος κομποστ προς απιονισμένου νερού, και ακολουθήθηκε μια συγκεκριμένη προεργασία των δειγμάτων κομποστ. Η διαδικασία αυτή εφαρμόστηκε για τα 15 δείγματα κομποστ από κάθε δειγματοληψία (αρχική, 2 ενδιάμεσες, τελική), αλλά και για τρία δείγματα από κομποστ εμπορίου.

Αρχικά, με τη βοήθεια της σπάτουλας τοποθετήθηκε ποσότητα από κάθε δείγμα κομποστ σε γυάλινο δισκίο. Έπειτα, αφήνονταν στο πυριαντήριο για περίπου μιάμιση ώρα ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και τα δείγματα να ξηραθούν πλήρως. Το επόμενο βήμα, είναι το πλέον ξηραμένο δείγμα του κομποστ να πάρει τη μορφή σκόνης. Συγκεκριμένα, κάθε δείγμα κομποστ συνθλίβεται με τη βοήθεια γυάλινου γουδιού και παίρνει τη μορφή σκόνης. Εφόσον κάθε δείγμα έχει την επιθυμητή μορφή τοποθετείται σε φάλλον. Έπειτα, από κάθε δείγμα, ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας 1g, το οποίο τοποθετείται εκ νέου, σε φάλλον μικρότερου όγκου (10 ml) και προσθέτονται 10 ml υπερκάθαρου νερού. Αφού τα δείγματα σφραγιστούν, τοποθετείται και παραφιλμ ώστε να εξασφαλιστεί ότι δεν θα υπάρξουν διαρροές και έπειτα, τοποθετούνται σε οριζόντιο αναδευτήρα για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, τα δείγματα αφαιρούνται από τον οριζόντιο αναδευτήρα και τοποθετούνται στη φυγόκεντρο για 10 min στις 3000 rpm έτσι ώστε να γίνει διαχωρισμός των στερεών τα οποία θα καθιζάνουν στον πυθμένα του φάλλον και θα συλλεχθεί το υπερκείμενο για περαιτέρω επεξεργασία. Με μία σύριγγα του 1 ml συλλέγεται προσεκτικά το υπερκείμενο και αφού περάσει από φίλτράκι PTFE (πολυτετραφθοροαιθυλένιο) ώστε να συγκρατηθούν τα αιωρούμενα στερεά, τοποθετείται σε γυάλινο vial για περαιτέρω επεξεργασία.

2.3.1 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR-ATR)

Τα δείγματα κομπόστ, μετά την ξήρανσή τους στους 105°C για 24 ώρες, μελετήθηκαν με βάση τη φασματοσκοπία ATR-FT-IR. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση φασματόμετρου Shimadzu IR Spirit QATR-S (Τόκιο, Ιαπωνία), ενώ το εύρος κυματαριθμών ρυθμίστηκε από 4000 έως 400 cm⁻¹. Η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη και οι αλλαγές του βαθμού αρωματικότητας αξιολογήθηκαν με τους λόγους απορρόφησης 1650/2845, 1525/2925 και 2920/1640.

2.3.2 Φασματοσκοπία φθορισμού

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε φασματοφθορισμόμετρο Fluoromax+ (Horiba Scientific, Γαλλία) και το μοντέλο PARAFAC εφαρμόστηκε στο λογισμικό Solo.

Τα φάσματα φθορισμού διέγερσης-εκπομπής ελήφθησαν ως εξής: Τα φάσματα εκπομπής (Em) από 250-550 nm ελήφθησαν σε βήμα των 10 nm μεταβάλλοντας το μήκος κύματος διέγερσης (Ex) από 290 έως 600 nm με βήμα 10 nm. Τα φάσματα καταγράφηκαν με ρυθμό σάρωσης 1200 nm/min, χρησιμοποιώντας slit εύρος ζώνης σχισμής, διέγερσης 5 nm και εκπομπής 10 nm. Η τάση του φωτοπολλαπλασιαστή (PMT) ορίστηκε στα 950 V για ανίχνευση φωτός χαμηλού επιπέδου. Η θερμοκρασία των δειγμάτων διατηρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου (20 C) κατά τη διάρκεια των αναλύσεων. Επίσης, οι παράμετροι των mask επιλέχθηκαν.

2.3.2.1 Ανάλυση PARAFAC

Η ανάλυση PARAFAC πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα Solo. Εισήχθησαν 60 φάσματα εκπομπής-διέγερσης (EEM) (30 δείγματα για την αρχική δειγματοληψία και 30 για την τελική) Ένας περιορισμός μη αρνητικότητας εφαρμόστηκε στις παραμέτρους για να επιτραπούν μόνο χημικά σχετικά αποτελέσματα. Επίσης, οι σκεδάσεις Rayleigh και Raman αφαιρέθηκαν σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Bahram et al. (2007) (Bahram et al., 2006).

2.3.3 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)

Στα υδατικά εκχυλίσματα του κομπόστ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο μήκος κύματος των 465 nm και των 665 nm, ώστε να προσδιοριστεί η αναλογία απορρόφησης (E_4/E_6), η πιο ενδεικτική παράμετρος που σχετίζεται με το βαθμό χουμοποίησης (Gellan et al., 2008).

Οι μετρήσεις απορρόφησης UV DOC (Διαλυμένος οργανικός άνθρακας) από 200 έως 800 nm καταγράφηκαν στο φασματοφωτόμετρο..... Η γραμμή βάσης πραγματοποιήθηκε με απιονισμένο νερό. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε ουδέτερο pH σε κυψελίδες χαλαζία (μήκος διαδρομής 1 mm) σε θερμοκρασία δωματίου. Τα φάσματα καταγράφηκαν στην περιοχή 200-800 nm.

2.3.4 Στοιχειακή ανάλυση

Μία ποσότητα από κάθε δείγμα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο στους 105°C για να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία. Στη συνέχεια, το κάθε δείγμα κονιορτοποιήθηκε, έγινε δηλαδή με τη μορφή σκόνης χρησιμοποιώντας ένα γουδί. Μέσα σε ειδικά αλουμινένια καψίδια, ζυγίστηκε μια ποσότητα δείγματος στο εύρος από 0,5 έως 1,5mg. Η ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων έγινε με τη βοήθεια μιας πρότυπης καμπύλης η οποία δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο BBOT OAS Cat No B2131-3-Certificate No 385275 (0.5 – 1.5 mg) όπως προβλέπεται από το πρωτόκολλο της εταιρείας για κάθε στοιχείο. Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε είναι ένας στοιχειακός αναλυτής (EA 3100 – Elemental Analyzer) της εταιρείας Eurovector. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1) φαίνονται οι συνθήκες που ρυθμίστηκαν για την πραγματοποίηση των μετρήσεων.

Πίνακας 1. Συνθήκες ρύθμισης του στοιχειακού αναλυτή.

Παράμετροι οργάνου	
Πίεση φέροντος αερίου (kPa)	90
Ροή καθαρισμού (ml/min)	20
Όγκος οξυγόνου (ml)	7
Χρόνος δειγματοληψίας (s)	6
Χρόνος μέτρησης (s)	450

Θερμοκρασία φούρνου (°C)	950
Θερμοκρασία Gc φούρνου (°C)	100

2.3.5 pH και ηλεκτρική αγωγιμότητα

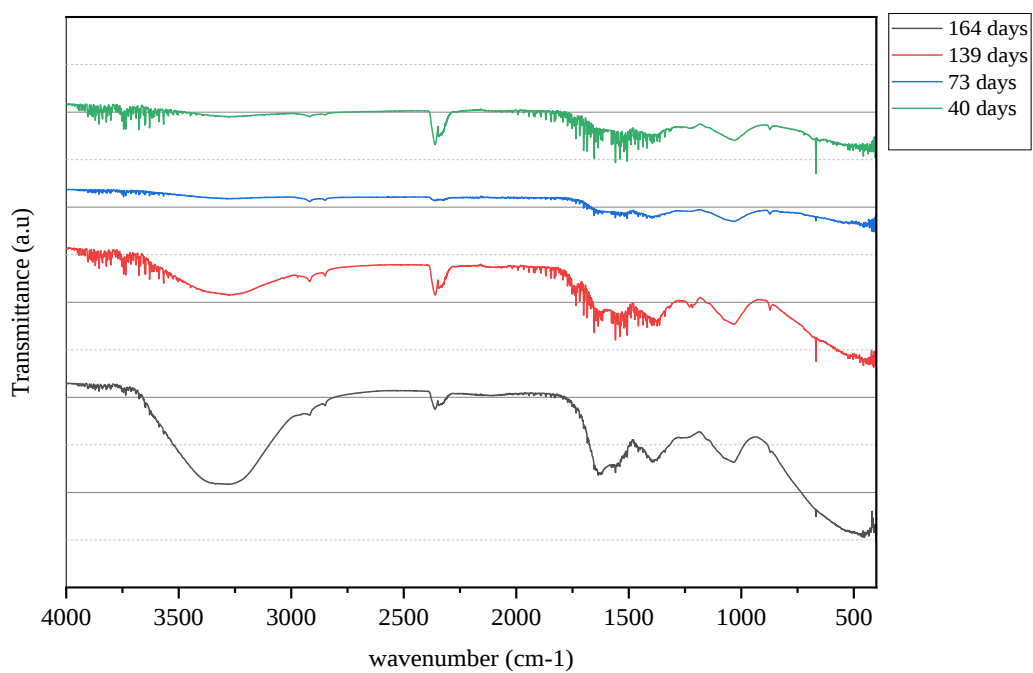
Για τις μετρήσεις pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας, όλα τα δείγματα ξεράθηκαν στους 105°C, κονιορτοποιήθηκαν σε γουδί πορσελάνης. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και το pH μετρήθηκαν σε αιωρήματα κομπόστ-νερού (1:10 w/v) με αγωγιμόμετρο και pHμέτρο αντίστοιχα.

3. Αποτελέσματα - Συζήτηση

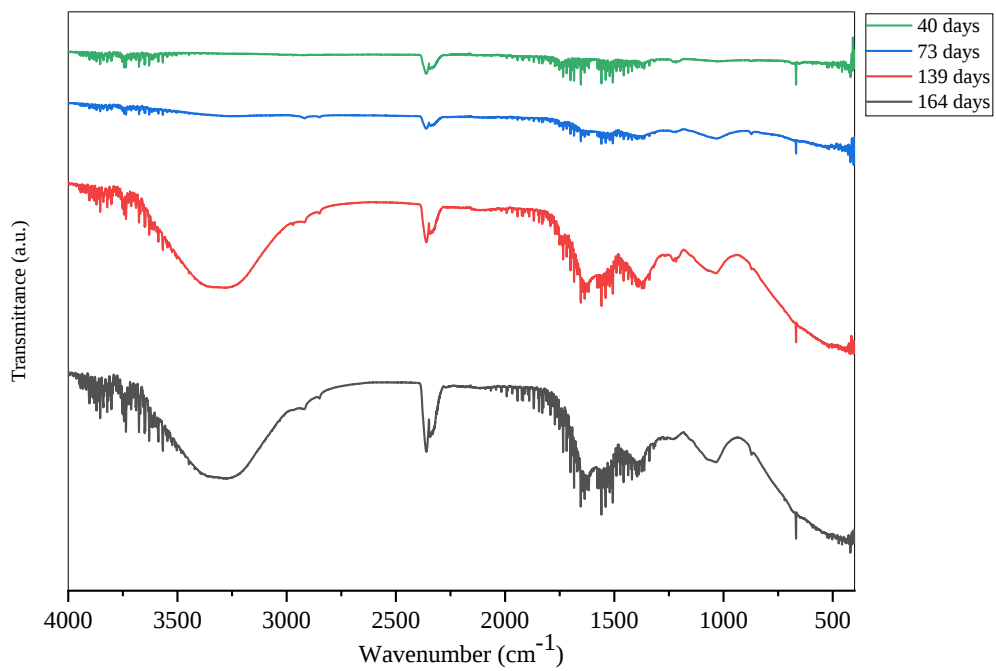
3.1 Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (ATR-FTIR)

Όλα τα φάσματα ATR-FTIR χαρακτηρίστηκαν από έναν αριθμό ζωνών απορρόφησης, που εμφανίζουν μεταβλητές σχετικές εντάσεις και έδειξαν τις αλλαγές των λειτουργικών ομάδων, ενώσεων που χαρακτηρίζουν διαφορετικά στάδια της αποσύνθεσης κατά την κομποστοποίηση. Στον χαρακτηρισμό της διαδικασίας κομποστοποίησης, έχουν περιγραφεί κορυφές που μπορούν να συμβάλουν στην παρακολούθηση των σταδίων μετατροπής της οργανικής ύλης.

Στην συγκεκριμένη εργασία, μετρήθηκαν 38 δείγματα κομπόστ με τη χρήση του ATR-FTIR. Τα δείγματα λήφθηκαν κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης με τροποποιημένη και ατροποποίητη οινολάσπη, σε όλες τις φάσεις, από την αρχική φάση, δύο ενδιάμεσες και την τελική, ώστε να παρατηρηθεί η εξέλιξη της κομποστοποίησης. Όλες οι μετρήσεις των δειγμάτων ήταν πανομοιότυπες και ακολουθούσαν την ίδια πορεία. Συνεπώς, παρακάτω παρουσιάζονται δύο διαγράμματα, όπου το πρώτο αναφέρεται στη μέτρηση δείγματος με τροποποιημένη οινολάσπη (C2) (Σχήμα 6), ενώ το δεύτερο αναφέρεται σε δείγμα κομπόστ ατροποποίητης οινολάσπης (C1) (Σχήμα 7) κατά το πέρας της κομποστοποίησης. Παρατηρώντας τα δύο φάσματα, βλέπουμε ότι δεν υπάρχουν ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ τους, καθώς και τα δύο φάσματα ακολουθούν το ίδιο προφίλ κατά το πέρας της κομποστοποίησης.



Σχήμα 6: Φάσμα δείγματος κομπόστ με τροποποιημένη οινολάσπη (C2).



Σχήμα 7: Φάσμα δείγματος κομπόστ με ατροποποίητη οινολάσπη (C1).

Η κορυφή των 3300 cm^{-1} εμφανίζεται συνήθως στο τέλος της κομποστοποίησης ή στην ενδιάμεση φάση όπως φαίνεται και παραπάνω, αλλά σε κανένα δείγμα δεν εμφανίστηκε στην αρχή της κομποστοποίησης. Η κορυφή αυτή υποδηλώνει την παρουσία δεσμών H, OH ομάδων (Carballo et al., 2008; Inbar et al., 1989) πιο συγκεκριμένα O-H stretching vibration των αλκοολών, φαινολών και οργανικών οξέων (Fuentes et al., 2007; Kong et al., 2023).

Η κορυφή στην περιοχή $1020\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ η οποία εμφανίζεται σε κάποια δείγματα απ την αρχή της κομποστοποίησης, ενώ σε άλλα κάνει την εμφάνισή της στην ενδιάμεση φάση. Παρ' όλα αυτά, παρατηρήθηκε ότι εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα στο τέλος της διαδικασίας. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί σε C-O stretching vibrations σε δομές των πολυσακχαριτών ή σε ουσίες παρόμοιες με τους πολυσακχαρίτες ή σε δευτερογενείς αλκοόλες (Martínez-Sabater et al., 2009), (Inbar et al., 1989), (Lim and Wu, 2015). Οι Fialho et.al., 2010 (Fialho et al., 2010), αναφέρουν ότι η κορυφή στην περιοχή $950\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε C-O τέντωμα υδατανθράκων, πολυσακχαριτών ή ουσιών που μοιάζουν με πολυσακχαρίτες, η μείωση σε αυτή την περιοχή αντιστοιχεί σε αποικοδόμηση υδατανθράκων.

Μία ακόμη κορυφή, στην περιοχή $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ μεσαίας έντασης εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα και αντιστοιχεί σε αλειφατικές ομάδες C-H (Inbar et al., 1989). Οι Carballo et.al., 2008 (Carballo et al., 2008) ανέφεραν ότι η κορυφή μεταξύ των περιοχών $1430\text{--}1455\text{ cm}^{-1}$ προκύπτει από την καμπή O-H σε επίπεδο των καρβοξυλικών οξέων, το τμήμα CO₂ των καρβοξυλικών και την αλειφατική ομάδα CH₂ των αλκανίων, καθώς και το C-O stretch vibration των ανθρακικών. Υπήρξε αύξηση γύρω στα 1420 και 1034 cm^{-1} , η οποία μπορεί να αποδοθεί στη δραστηριότητα των μικροβίων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κομποστοποίησης, τα οποία χρησιμοποιούν αλειφατικές και πεπτιδικές δομές και υδατάνθρακες όπως πολυσακχαρίτες για τις ενεργειακές τους ανάγκες. Η κορυφή 1525 cm^{-1} είναι η τυπική κορυφή της παρουσίας λιγνίνης (Zahra El Ouaquoudi et al., 2015). Γενικότερα, η περιοχή $1590\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ προκύπτει λόγω της αποσύνθεσης και του vibration stretching των αμιδίων II ομάδων (N-H) και (C-N) των δευτερογενών αμιδίων (Martín et al., 2023). Το ίδιο αναφέρουν και οι Baddi et.al., 2004 (Ait Baddi et al., 2004) οι ζώνες στα $1540\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$ προκλήθηκαν από τεντωμένες δονήσεις των αρωματικών δεσμών C=C ή κραδασμούς κάμψης N-H και τέντωμα C=N (αμίδια II).

Η κορυφή μεταξύ της περιοχής $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ έχει αντιστοιχιστεί κυρίως με την παραγωγή από stretching vibrations των δεσμών $\text{C}=\text{C}$ σε αρωματική δομή από ομάδες κετόνης, όπως κινίνες και ομάδες αμιδίων (Amir et al., 2005; Guo et al., 2019; Martín et al., 2023). Παρατηρούμε, ότι η κορυφή αυτή σταδιακά μειώθηκε κατά το πέρας της κομποστοποίησης. Κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης, οι πρωτεΐνες και τα σάκχαρα αποσυντέθηκαν και οι αρωματικές ουσίες αυξήθηκαν σταδιακά (Kong et al., 2023). Οι Xi et al. (2012) (Amir et al., 2010a) και Amir et al. (2010) (Amir et al., 2010a) βρήκαν επίσης παρόμοια αποτελέσματα εξέλιξης DOM. Υποδεικνύοντας, ότι οι πρωτεΐνες και τα σάκχαρα σταδιακά αποσυντίθενται και στη συνέχεια σχηματίζουν αρωματικές ουσίες σηματοδοτώντας το σχηματισμό νέων ουσιών χούμου (Amir et al., 2010b). Ενώ οι αρωματικές ουσίες σχετίζονται με τη σταθερότητα της κομποστοποίησης, το χουμικό οξύ είναι ευεργετικό για την ανάπτυξη των φυτών και μπορεί να μειώσει τη βλάβη των τοξικών ουσιών (Zhou et al., 2015) (Amir et al., 2010; Fuentes et al., 2007). Η αδύναμη κορυφή στα 1200 cm^{-1} που εμφανίζεται κυρίως στην αρχή της κομποστοποίησης και αποδυναμώνεται κατά το τελευταίο στάδιο αντιστοιχεί σε αμίδια ή αιθέρες (Fuentes et al., 2007) (Amir et al., 2010).

Συνοψίζοντας, παρατηρούμε ότι και στα δύο δείγματα κομπόστ με τροποποιημένη και ατροποποίητη οινολάσπη, στο τέλος της κομποστοποίησης σχηματίζεται η κορυφή στα 3300 cm^{-1} . Στην εργασία των El Fels et.al 2014 (El Fels et al., 2014), οι οποίοι χρησιμοποίησαν ως υπόστρωμα για τη συν-κομποστοποίηση λυματολάσπη που προέρχεται από μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων ενεργοποιημένης ιλύος και απόβλητα φοινικόδεντρων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, παρατήρησαν μία αύξηση στην κορυφή των 3402 cm^{-1} που αποδόθηκε σε δονήσεις τάνυσης των υδροξυλομάδων OH . Σε εδάφη πλούσια σε οργανική ύλη, αυτή η ζώνη έχει αποδοθεί στις υδροξυλοφαινόλες και στα καρβοξυλικά οξέα. Επίσης, οι Chefetz et.al., 1996 (Chefetz et al., 1996a), οι οποίοι πραγματοποίησαν κομποστοποίηση σε αστικά στερεά απόβλητα, παρατήρησαν αύξηση της κορυφής στα $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ κατά το πέρας της κομποστοποίησης η οποία αποδόθηκε σε δεσμούς H και OH ομάδες. Η αύξηση της κορυφής αυτής δείχνει τον εμπλουτισμό σε αρωματικό $\text{C}=\text{C}$ (Aparna et al., 2008). Παρόμοια αποτελέσματα βρήκαν και οι Baddi et.al., 2004 στην εργασία τους όπου κομποστοποίησαν απόβλητα ελαιοτριβείου με άχυρο και εμφανίστηκε μια ευρεία και έντονη ζώνη στα $1660\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Η ζώνη αυτή αποδόθηκε στις δονήσεις

C=C αρωματικών δομών, πιθανώς συζευγμένες με C=O. Άλλες ομάδες πιστεύεται ότι συνεισφέρουν σε αυτή την τελευταία ζώνη, συμπεριλαμβανομένης της διάταξης C=O της κινόνης ή της συζευγμένης κετόνης και των αμιδικών ομάδων (αμίδιο I) που προέρχονται από την ενσωμάτωση πρωτεΐνης. Η κορυφή στα 1540 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική των δομών αμιδίου II, επιβεβαιώνοντας τον πλούτο αυτού του κομπόστ σε άζωτο (Ouatmane et al., 2000). Η ζώνη στην περιοχή $1510\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ μπορεί να αποδοθεί στο αμίδιο II και σε συστατικά που περιέχουν λιγνίνη. Αυτές οι ζώνες αναγνωρίζονται στα βιολογικά απόβλητα λόγω της περιεκτικότητάς τους σε ξύλο και φυτά που είναι πλούσια σε λιγνίνη. Παρατηρούμε, ότι τόσο στο κομπόστ με τροποποιημένη όσο και στο κομπόστ με ατροποποίητη οινολάσπη η κορυφή αυτή εμφανίζει μια μικρή μείωση στο τέλος της κομποστοποίησης, πιθανώς λόγω της βιοαποδόμησης της αμινο αλυσίδας (Chefetz et al., 1996b). Καθώς η διαδικασία της κομποστοποίησης προχωράει, τα υπέρυθρα φάσματα πλησίαζαν εκείνα που ελήφθησαν για ώριμα κομπόστ που αναφέρθηκαν από άλλους συγγραφείς (Chefetz et al., 1996b; Inbar et al., 1989; Ouatmane et al., 2000). Αναλυτικότερα, και στις τρεις εργασίες παρουσιάζονται οι κορυφές $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, 1650 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ οι οποίες συμπίπτουν με αυτές που βρέθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας με τον υπολογισμό διαφόρων δεικτών, ώστε να είναι πιο σαφής οι δομικές αλλαγές που παρουσιάστηκαν κατά την κομποστοποίηση. Προκειμένου να ποσοτικοποιηθούν οι σχετικές αλλαγές στις εντάσεις των φασμάτων FTIR κατά τη διαδικασία κομποστοποίησης, υπολογίστηκαν οι αναλογίες μεταξύ ορισμένων από τις κύριες κορυφές. Οι επιλεγμένες κορυφές ήταν 2930 cm^{-1} (aliphatic C-H), 1655 cm^{-1} (aromatic C=C, COO-), 1525 cm^{-1} (αμίδιο II δεσμοί). Οι υπολογισμένες αναλογίες συσχετίστηκαν με ορισμένες επιλεγμένες παραμέτρους ωρίμανσης κομπόστ όπως η ηλικία του κομπόστ, η περιεκτικότητα σε χουμικές ουσίες και η αναλογία C/N. Οι αναλογίες απορρόφησης στις $1650/2845$, $1525/2925$ και $2920/1640$ υπολογίστηκαν επίσης, δείχνοντας τις αλλαγές στην περιεκτικότητα σε οργανική ύλη. Κατά την κομποστοποίηση, οι αναλογίες $1650/2845$ και $1525/2925$ αυξήθηκαν και στα δύο υποστρώματα. Αντίθετα, η αναλογία $2920/1640$ αλειφατικού C/αρωματικού C μειώθηκε, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την αποσύνθεση/μετασχηματισμό αλειφατικών συστατικών, πολυσακχαριτών και αλκοολών, καθώς και την αύξηση της

αρωματικότητας με το σχηματισμό χουμικών και φουλβικών δομών. Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία και με παρόμοιες μελέτες όπως αναφέρεται παρακάτω.

Οι Chefetz et.al.,1996 (Chefetz et al., 1996b) όπου στην εργασία τους κομποστοποίησαν στερεά αστικά απόβλητα και αξιολόγησαν την ωριμότητα του παραγόμενου προϊόντος, παρατήρησαν μία αύξηση της αναλογίας 1650/2850 (αρωματικό C/ αλειφατικό C) από 0,79 σε 1,54. Παρόμοια αποτελέσματα βρήκαν και οι Inbar et.al., 1989 (Inbar et al., 1989) όπου κομποστοποίησαν απόβλητα βοοειδών με στόχο να συσχετίσουν τις αλλαγές στα οργανικά συστατικά. Παρατήρησαν αύξηση της αναλογίας 1655/2930 (αρωματικό C=C, COO-/ αλειφατικό C-H) κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης. Επίσης, οι Wadii Abid et.al. 2020 (Abid et al., 2020), χρησιμοποίησαν ως υπόστρωμα κομποστοποίησης, απόβλητα από χουρμάδες σε συνδυασμό με απόβλητα αιγοπροβάτων προκειμένου να παραχθεί ένα ώριμο εδαφοβελτιωτικό. Όσον αφορά τις αναλογίες 1650/2845, 1525/2925 παρατήρησαν παρόμοια πρόοδο με αύξηση στην τελική διαδικασία, ενώ η αναλογία ειδικών εντάσεων κυμάτων του αλειφατικού C/αρωματικού C (2920/1640) παρουσίασε αντίθετη πρόοδο και μειώθηκε κατά 50% στο τελικό προϊόν. Ακόμη, οι Ouagoudi et.al., 2015 (Zahra El Ouagoudi et al., 2015) μελέτησαν δύο κομπόστ στην εργασία τους, κομπόστ (που περιέχει μείγμα απορριμμάτων χουρμαδιάς με απορρίμματα αποκομμάτων χουρμαδιών) και κομπόστ που περιέχει μόνο υπολείμματα φοίνικα. Και για τα δύο κομπόστ παρουσιάστηκε μια αύξηση στην αναλογία 1650/2845 και 1525/2925. Η αύξηση σε αυτές τις αναλογίες θα μπορούσε να εξηγηθεί από την αύξηση της αρωματικότητας, τη συγκέντρωση καρβοξυλικών και τη μείωση των πολυσακχαριτών. Όπως αναφέρουν, μια μικρή μείωση της αναλογίας 1525/2925 που συμβαίνει στην αρχή της κομποστοποίησης, μπορεί να οφείλεται, από την ταυτόχρονη μείωση των αρωματικών και αλειφατικών ανθράκων ως αποτέλεσμα μιας ταυτόχρονης μικροβιακής προσβολής αλειφατικών και αρωματικών δομών που σχετίζονται με το σύμπλεγμα λιγνοκυτταρίνης. Οι Wu et.al., 2011 (Wu et al., 2011), στην εργασία τους όπου προσπάθησαν να αξιολογήσουν τη βιολογική σταθερότητα των αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ) με βάση τις αλλαγές στην οργανική ύλη παρατήρησαν ότι η αναλογία 2920/1640 μειώθηκε, από 1,31 έως 0,95. Αυτή η μείωση μπορεί να προκληθεί από το σχηματισμό αρωματικών δομών, όπως ουσίες που μοιάζουν με χουμικά και φουλβικά, και την αποσύνθεση εύκολα

αποικοδομήσιμων οργανικών υλών, όπως αλειφατικά συστατικά, πολυσακχαρίτες και αλκοόλες. Παρόμοιες τάσεις της αναλογίας 2920/1640 έχουν αναφερθεί κατά τη διαδικασία κομποστοποίησης. Οι Hsu και Lo (1999) (Hsu and Lo, 1999) έδειξαν μείωση στην αναλογία 2930/1640 (ίση με 2920/1640) από 0,96 σε 0,60 κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης διαχωρισμένης κοπριάς χοίρων. Οι Sen και Chandra (2007) (Sen and Chandra, 2007) βρήκαν μείωση στην αναλογία 2930/1650 (ίση με 2920/1640) από 1,23 σε 1,04 κατά τη διάρκεια της βερμικομποστοποίησης των απορριμμάτων της βιομηχανίας ζάχαρης. C1 ατροποποίητη οινολάσπη

Πίνακας 2: Εξέλιξη των αναλογιών ωρίμανσης κατά το πέρας της κομποστοποίησης, για κομπόστ με τροποποιημένη και ατροποποίητη οινολάσπη.

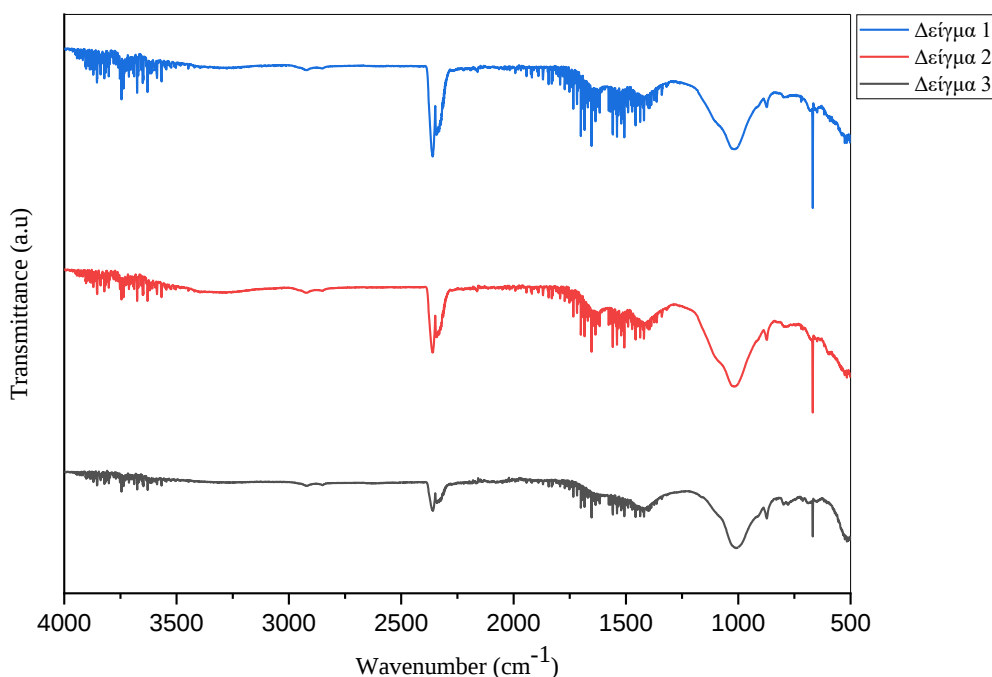
Ημέρες κομποστοποίησης (days)	Αναλογίες σε συγκεκριμένα μήκη κύματος					
	1650/2845		1525/2925		2920/1640	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2
40	1.09	1.03	1.16	1.07	0.93	0.98
71	1.05	1.08	1.08	1.10	0.95	0.94
137	1.23	1.49	1.28	1.40	0.84	0.69
162	1.55	1.64	1.33	1.60	0.68	0.64

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε τρία δείγματα κομπόστ εμπορίου με ονομασίες (Δείγμα 1, Δείγμα2, Δείγμα 3) έτσι ώστε να συγκριθούν με τα κομπόστ από κλαδέματα αμπελώννα και οινολάσπης. Γενικά, τα φάσματα των τριών δειγμάτων εμπορίου ακολουθούν το ίδιο προφίλ, καθώς εμφάνισαν τις ίδιες κορυφές, χωρίς να παρουσιάζουν ιδιαίτερες μεταβολές μεταξύ τους.

Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 8), και στα τρία δείγματα παρουσιάστηκε μια κορυφή περίπου στα 1000 cm^{-1} με έντονη ένταση. Η κορυφή αυτή αποδίδεται σε διάταξη των πολυσακχαριτών, όπως χαρακτηριστικά αναφέρουν οι Baddi et.al. (Ait Baddi et al., 2004). Το ίδιο αναφέρουν και οι Drousi et.al., 2009 (Droussi et al., 2009), ότι η κορυφή μεταξύ $1030\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε

πολυσακχαρίτες ή υδατάνθρακες ή αρωματικούς αιθέρες. Στη συνέχεια, παρουσιάστηκε μια κορυφή μικρής έντασης στα 1450 cm^{-1} . Αυτή η κορυφή, στην περιοχή $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί σε αλειφατικές ομάδες C-H (Inbar et al., 1992). Οι Amir et.al., 2010 (Amir et al., 2010), απέδωσαν την κορυφή στα 1450 cm^{-1} σε OH των φαινολών, COO^- , $-\text{CH}_3$, αμίδιο II. Και οι Wang et.al., 2013 (R. Wang et al., 2013), αντιστοίχησαν την κορυφή μεταξύ $1410\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ στην ομάδα (COO^-).

Και άλλη μία μικρής έντασης στα 1650 cm^{-1} παρουσιάστηκε στα δύο (Δείγμα 2, Δείγμα 3) από τα τρία κομπόστ, που αντιστοιχεί σε stretching vibration C=C σε αρωματική δομή από ομάδες κετόνης όπως κινίνες και ομάδες αμιδίων (Ait Baddi et al., 2004; Droussi et al., 2009). Τέλος, μία κορυφή περίπου στα 800 cm^{-1} εμφανίζεται και στα τρία δείγματα. Οι κορυφές στα $800\text{--}817\text{ cm}^{-1}$ αποδόθηκαν στην κάμψη CH των υποκατεστημένης αρωματικών ομάδων όπως αναφέρουν οι (Ait Baddi et al., 2004).



Σχήμα 8: Φάσμα δειγμάτων κομπόστ εμπορίου (Δείγμα 1, Δείγμα 2, Δείγμα 3). (Αναγνώστου, Biosolids1, Biosolids2).

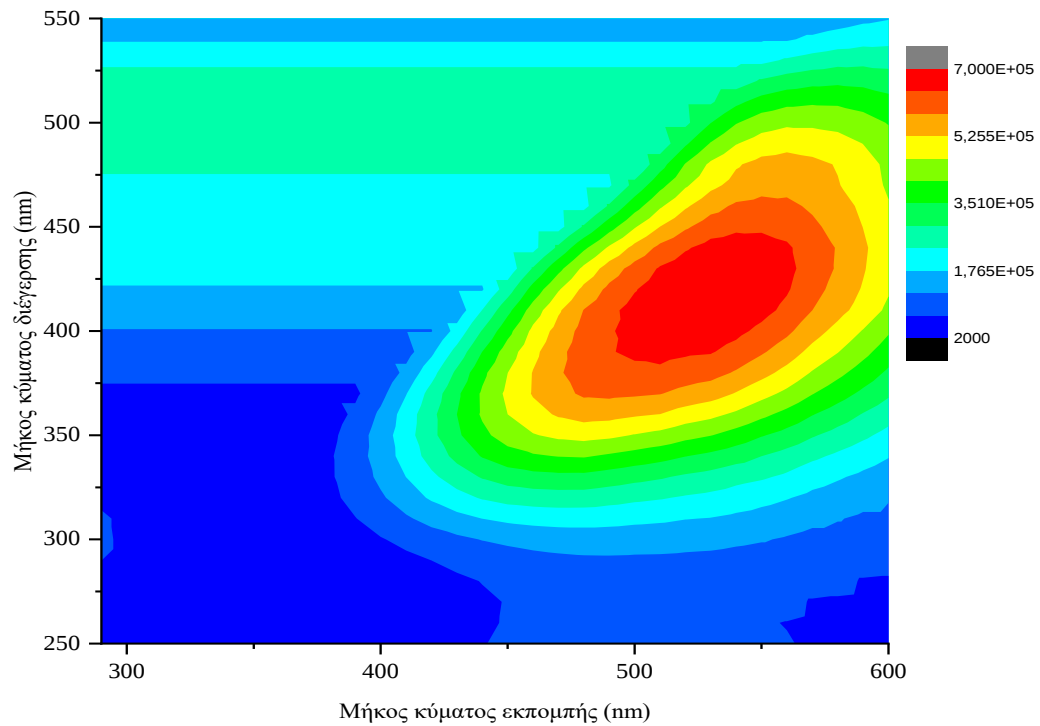
Συγκρίνοντας, τα αποτελέσματα των μετρήσεων των τριών δειγμάτων εμπορίου με τα δείγματα κομπόστ με τροποποιημένη και ατροποποίητη οινολάσπη παρατηρούμε κάποιες διαφορές. Αρχικά, κανένα από τα τρία δείγματα εμπορίου δεν εμφάνισε την κορυφή στα 3300 cm^{-1} που είναι χαρακτηριστική των ΟΗ ομάδων, ενώ στα δείγματα κομπόστ με την οινολάσπη εμφανίστηκε στο τέλος της κομποστοποίησης. Επίσης, η κορυφή στα 1000 cm^{-1} εμφανίστηκε και στις δύο περιπτώσεις, με τη διαφορά ότι στα δείγματα του εμπορίου ήταν μεγαλύτερης έντασης. Ακόμη, οι κορυφές στα 1450 και 1650 cm^{-1} που εμφανίστηκαν στα δείγματα εμπορίου συμφωνούν με αυτές που εμφανίστηκαν και στα δείγματα κομπόστ με την οινολάσπη που αντιστοιχίστηκαν σε αλειφατικές ομάδες και συγκεκριμένα παραμόρφωση C-H παραμόρφωση ομάδων CH_2 CH_3 για την πρώτη κορυφή και σε αρωματικές δομές $\text{C}=\text{C}$ για την δεύτερη κορυφή (Chefetz et al., 1996b). Αντίθετα όμως, η κορυφή στα 800 cm^{-1} εμφανίστηκε μόνο στα δείγματα εμπορίου και όχι στα κομπόστ με την οινολάσπη και αποδόθηκε σε αρωματικό CH εκτός επιπέδου κάμψης (Chefetz et al., 1996b).

3.2 Φασματοσκοπία φθορισμού

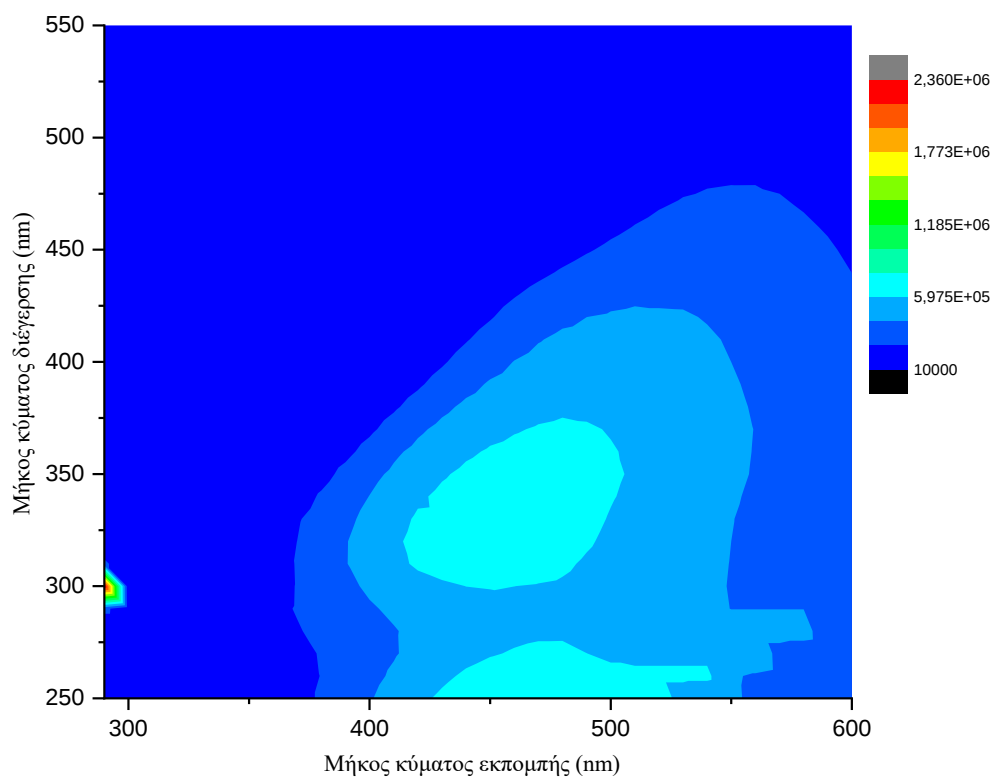
Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην ερμηνεία του σήματος, με το φαινόμενο εκπομπής φωτός στη διαδικασία ηλεκτρονικής αποδιέγερσης συζευγμένων συστημάτων. Χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση του βαθμού ωρίμανσης της οργανικής ύλης στη διαδικασία κομποστοποίησης. Ο φθορισμός στην οργανική ύλη, σχετίζεται με την παρουσία συμπυκνωμένων αρωματικών δακτυλίων και ακόρεστων αλειφατικών αλυσίδων άνθρακα. Οι ζώνες φθορισμού σε μεγάλα μήκη κύματος έχουν περιγραφεί από υψηλού μοριακού βάρους και πολύπλοκες δομικές ενώσεις με υψηλό βαθμό σύζευξης, ενώ οι ζώνες φθορισμού σε μικρότερα μήκη κύματος, έχουν περιγραφεί για απλές δομές και μικρούς βαθμούς συζευγμένων χρωμοφόρων λόγω χαμηλού βαθμού αρωματικής πολυσυμπύκνωσης. Επομένως, η σταθερότητα της οργανικής ύλης και η αύξηση του βαθμού συμπύκνωσής της συνδέεται με μια χημικά σταθερή δομή με μεγαλύτερη παραμονή στο περιβάλλον, η οποία συμβάλλει στην ενίσχυση της δομής και της γονιμότητας του εδάφους.

Στην παρούσα εργασία, η φασματοσκοπία φθορισμού χρησιμοποιήθηκε για την απεικόνιση των φασμάτων υγρού εκχυλίσματος κομπόστ από κλαδέματα αμπελώνων και οινολάσπη με τροποποιημένη και ατροποποίητη οινολάσπη. Τα δείγματα με

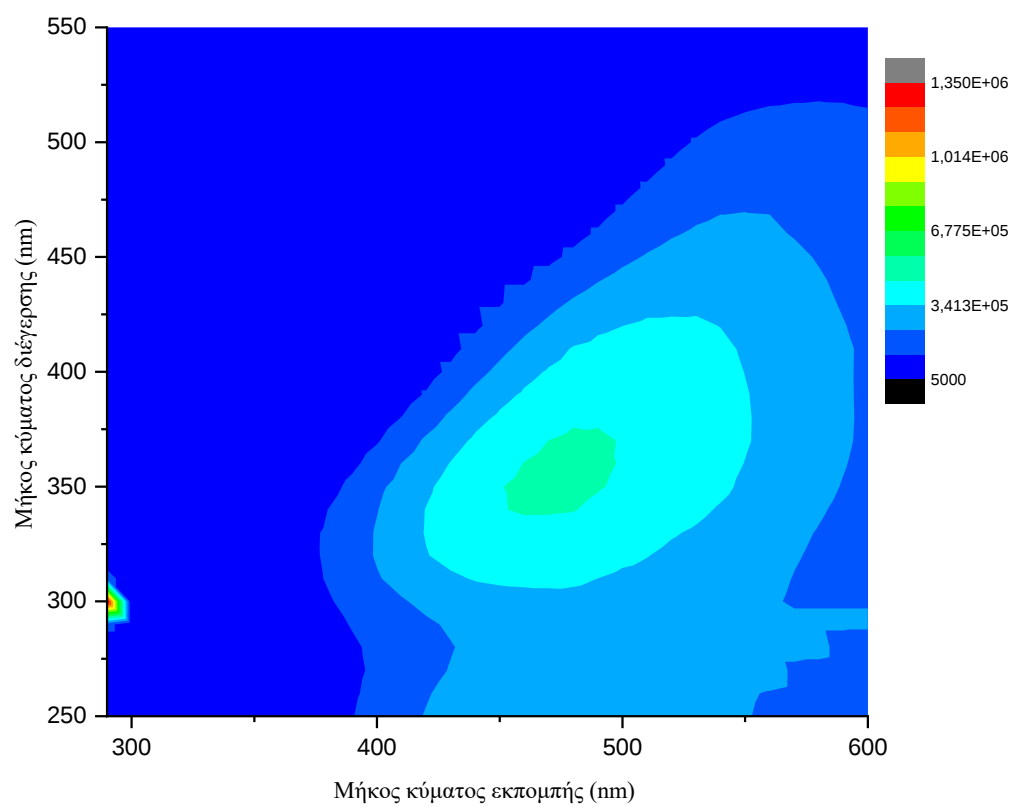
τροποποιημένη οινολάσπη θα συμβολίζονται με MW (modified wine lees) και τα δείγματα με ατροποποίητη οινολάσπη θα συμβολίζονται με UW (unmodified wine lees). Στα σχήματα 9, 10, 11, 12 απεικονίζεται η μεταβολή των φασμάτων εκπομπής και διέγερσης, του δείγματος κομπόστ με τροποποιημένη οινολάσπη κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης.



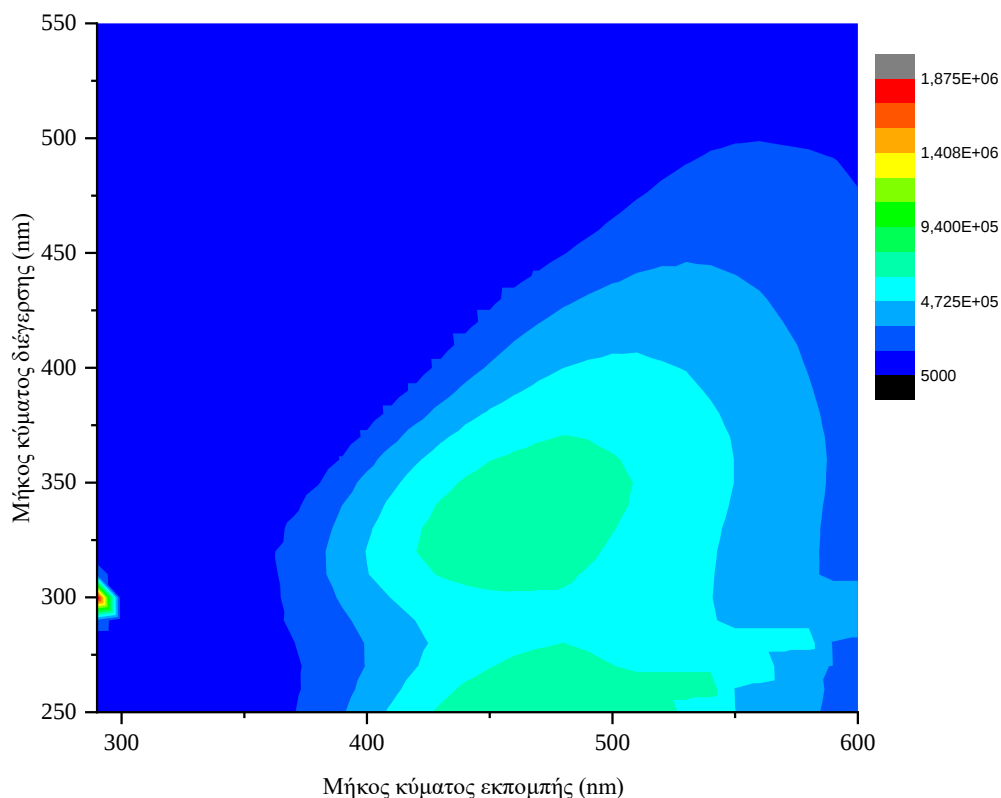
Σχήμα 9: Απεικόνιση δείγματος MW (τροποποιημένης οινολάσπης) την 40 ημέρα.



Σχήμα 10: Απεικόνιση δείγματος MW (τροποποιημένης οινολάσπης) την 73 ημέρα.



Σχήμα 11: Απεικόνιση δείγματος MW (τροποποιημένης οινολάσπης) την 139 ημέρα.



Σχήμα 12: Απεικόνιση δείγματος MW (τροποποιημένης οινολάσπης) την 164 ημέρα.

Στο αρχικό στάδιο της κομποστοποίησης την ημέρα 40 (Σχήμα 9), παρατηρούμε ότι σχηματίστηκε μια κορυφή A: με μήκος κύματος διέγερσης στα 400-450 nm και εκπομπής στα 500-550 nm. Η έντασή της ήταν έντονη στα $7 \cdot 10^{-5}$. Σύμφωνα με τους, Marana et.al.,2016 (Monago-Maraña et al., 2016) όπως αναφέρουν στην εργασία τους, η κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης 400-480 nm και μήκος κύματος εκπομπής 500-600 nm αντιστοιχεί στις φλαβονόλες και συγκεκριμένα στην κερκετίνη. Συνεπώς, η κορυφή αυτή αντιστοιχεί σε φλαβονόλες.

Στη συνέχεια της κομποστοποίησης, και συγκεκριμένα την 73 ημέρα (Σχήμα 10), βλέπουμε ότι η κορυφή A έχει εξαφανιστεί και έχει σχηματιστεί μία νέα κορυφή. Η κορυφή B, με μήκος κύματος διέγερσης στα 320-350 nm και εκπομπής στα 420-480 nm η οποία αντιστοιχεί σε χουμικές ουσίες. Οι Yu et.al., 2010 (Yu et al., 2010) αναφέρουν στην εργασία τους πως η κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης 330 nm και εκπομπής 410 nm αποδίδεται σε χουμικές ουσίες. Επίσης, οι Provenzano et al.

(2001) (Provenzano et al., 2001) ανέφεραν κορυφές που χαρακτηρίζονται από ένα ζεύγος μήκους κύματος διέγερσης/εκπομπής 330/425 nm που σχετίζεται με χουμικά οξέα στα οικιακά στερεά απόβλητα μετά από 30 ημέρες κομποστοποίησης. Επιπλέον, όπως έχει αναφερθεί το ζεύγος μήκους κύματος διέγερσης/εκπομπής 335/436, συμπίπτει με τις τυπικές κορυφές των οργανικών ουσιών που μοιάζουν με χουμικά. Έτσι, η παρουσία αυτής της κορυφής υποδηλώνει το σχηματισμό χουμικών οξέων κατά τη διαδικασία κομποστοποίησης σύμφωνα με τους Antizar-Ladislao et al., 2006 (Antizar-Ladislao et al., 2006). Η ένταση της κορυφής αυτής είναι περίπου στα $6 \cdot 10^{-5}$. Στη συνέχεια, όπως φαίνεται και στο σχήμα 10, την 73 ημέρα φαίνεται να σχηματίζεται και μία ακόμη δευτερεύον κορυφή Γ με μήκος κύματος διέγερσης στα 250 nm και εκπομπής στα 420-500 nm. Η κορυφή αυτή, συμπίπτει με αυτή που αναφέρουν οι Chen et al., 2003 (Chen et al., 2003) ως τυπική κορυφή των φουλβικών ουσιών. Ακόμη, οι Xiao-Song He et al., 2013 (He et al., 2013) στην εργασία τους αναφέρουν μια κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης στα 241 nm και μήκος κύματος εκπομπής στα 405 nm την οποία την αποδίδουν σε μικρές χουμικές κορυφές οι οποίες προέρχονται από φουλβικές ουσίες. Γενικότερα, τα υλικά που μοιάζουν με φουλβικό οξύ (περιοχή III) σχετίζονται με κορυφές σε μικρότερα μήκη κύματος διέγερσης (<250 nm) και μεγαλύτερα μήκη κύματος εκπομπής (>350 nm) (McKnight et al., 2001; Mounier et al., 1999).

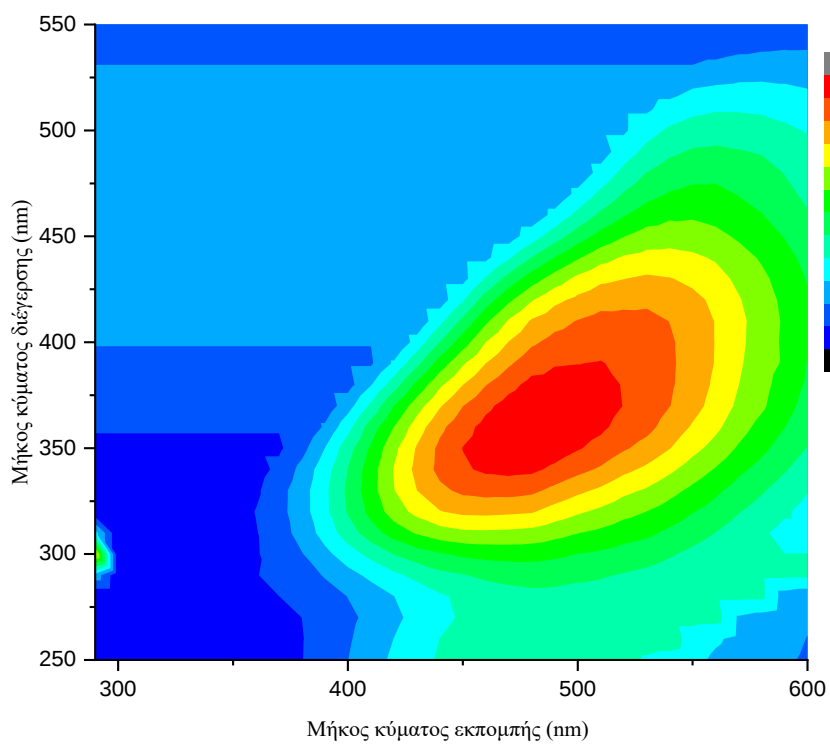
Έπειτα, καθώς προχωράει η διαδικασία της κομποστοποίησης, την ημέρα 139 όπως φαίνεται και στο σχήμα 11 επανεμφανίζεται η κορυφή Β, ελαφρώς διευρυμένη με ένταση περιφερειακά στα $3,4 \cdot 10^{-5}$ και έχοντας ένα επίκεντρο, με μήκος κύματος διέγερσης στα 350 nm και εκπομπής στα 480 nm με ένταση $6,7 \cdot 10^{-5}$ που αντιστοιχεί σε χουμικές ουσίες. Στο τελευταίο στάδιο της κομποστοποίησης, την ημέρα 164, όπως φαίνεται και στο σχήμα 12, έχουν επανεμφανιστεί οι κορυφές Β και Γ, που αντιστοιχούν σε χουμικές και φουλβικές ουσίες. Η έντασή τους είναι στα $9,4 \cdot 10^{-5}$ από $6 \cdot 10^{-5}$ που ήταν την 73 ημέρα. Οι Wadii Abid et al., 2020 (Abid et al., 2020) στην εργασία τους, όπου χρησιμοποίησαν απόβλητα χουρμαδιάς τα οποία συν-κομποστοποιήθηκαν με απόβλητα αιγοπροβάτων ώστε να παραχθεί ένα ώριμο προϊόν που θα εφαρμοστεί στο έδαφος. Όσον αφορά τα τρισδιάστατα φάσματα φθορισμού, προέκυψε μία μεταβλητή κορυφή φθοροφόρου που είχε ζεύγη μήκους κύματος διέγερσης/εκπομπής μεταξύ 350-400 nm/400-500 nm, που όπως αναφέρθηκε είναι χαρακτηριστικό ουσιών που μοιάζουν με χουμικά και υψηλό μοριακό βάρος.

Σύμφωνα με τους He et al. (2015) (He et al., 2015) και Hou et al. (2016) (Hou et al., 2016), τα φθοροφόρα με μήκη κύματος εκπομπής άνω των 380 nm αποδίδονται σε είδη που μοιάζουν με χουμικά, ενώ αυτά τα μικρότερα από 380 nm αντιπροσωπεύουν είδη που μοιάζουν με πρωτεΐνη, όπως είδη τυροσίνης και τρυπτοφάνης (Yu et al., 2018). Με βάση αυτά τα δεδομένα, μπορεί να παρατηρηθεί ότι δεν ανιχνεύθηκε πρωτεΐνη κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Επίσης, οι Tang et.al., 2011 (Tang et al., 2011), στην εργασία τους, όπου ως υπόστρωμα κομποστοποίησης χρησιμοποίησαν απόβλητα χοίρων, φλοιό ρυζιού και άχυρο, εφαρμόστηκε φασματοσκοπία μήτρας διέγερσης-εκπομπής φθορισμού σε συνδυασμό με διαφορετικές τεχνικές ανάλυσης για τη βελτίωση της ευαισθησίας της αξιολόγησης ωριμότητας κομπόστ. Τα αποτελέσματά τους από το υδατοδιαλυτό εκχύλισμα του κομπόστ εμφάνισαν τις εξής τρεις κορυφές: μήκος κύματος διέγερσης/εκπομπής: 220–230/350–370 (Κορυφή Α), 230/420–440 (Κορυφή Β) και 340/420–440 (Κορυφή C). Η κορυφή Α αποδίδεται σε ουσίες που μοιάζουν με πρωτεΐνη, ενώ η κορυφή Β και η κορυφή C ανήκαν σε ουσίες που μοιάζουν με φουλβικές και χουμικές ουσίες αντίστοιχα. Οι κορυφές αυτές ταιριάζουν με αυτές που βρέθηκαν και στην παρούσα εργασία εξαιρώντας την κορυφή Α που αποδίδεται σε ουσίες που μοιάζουν με πρωτεΐνη. Η ύπαρξη αυτών των κορυφών διέγερσης-εκπομπής (EEM) φθορισμού στο κομπόστ είχε προηγουμένως εντοπιστεί από αρκετούς ερευνητές (Marhuenda-Egea et al., 2007; Provenzano et al., 2001).

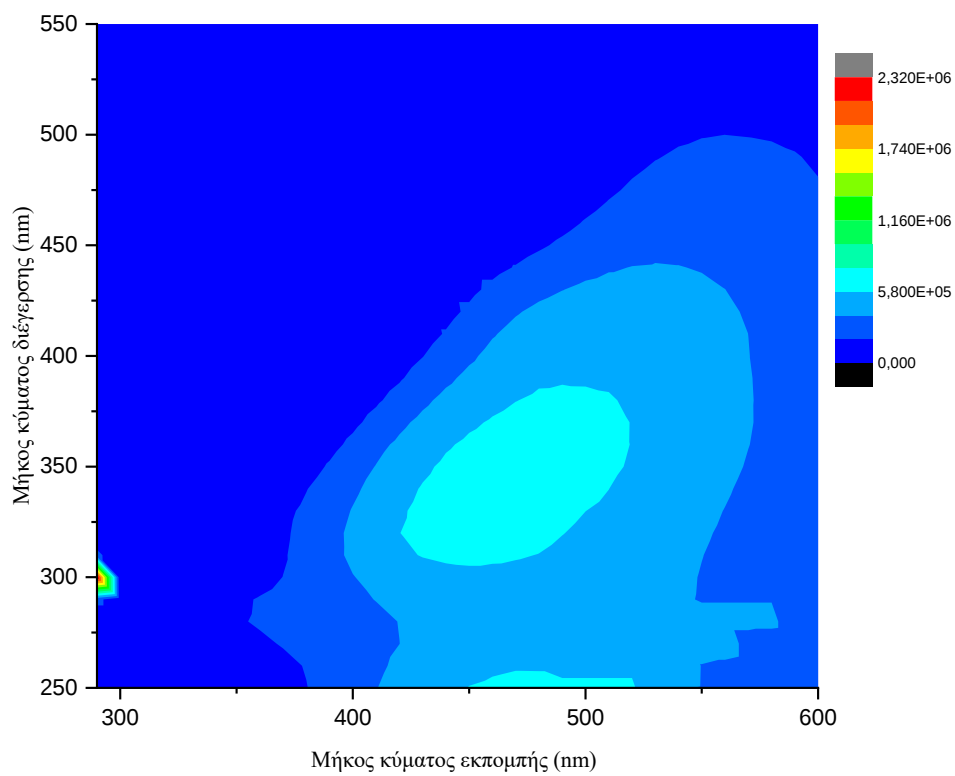
Στο δεύτερο σετ σχημάτων 13, 14, 15, 16 απεικονίζεται η μεταβολή των φασμάτων εκπομπής και διέγερσης, του δείγματος κομπόστ με ατροποποίητη οινολάσπη κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης. Στην αρχή της κομποστοποίησης, την ημέρα 40 όπως φαίνεται στο σχήμα 13 σχηματίζεται μια κορυφή Α με μήκος κύματος διέγερσης 350–400 nm και μήκος κύματος εκπομπής 450–530 nm και έντασης $6,2 \cdot 10^{-5}$. Η κορυφή αυτή συμπίπτει με την κορυφή που βρήκαν οι Shao et.al 2009 (Shao et al., 2009) στην εργασία τους η οποία είχε μήκος κύματος διέγερσης 348 nm και εκπομπής 450 nm και αντιστοιχίστηκε σε χουμικά υλικά. Έπειτα, από περίπου έναν μήνα ακόμα κομποστοποίησης, δηλαδή την ημέρα 73. Η κορυφή Α παραμένει με μειωμένη την έντασή της στα $5,8 \cdot 10^{-5}$. Επίσης, μία ακόμη κορυφή Β με μήκος κύματος διέγερσης στα 250 και μήκος κύματος εκπομπής στα 450–530 nm αρχίζει να εμφανίζεται. Η έντασή της είναι στα $5,8 \cdot 10^{-5}$. Αντίστοιχη κορυφή βρήκαν οι Shao et.al., 2009 (Shao et al., 2009) στην εργασία τους με μήκος κύματος διέγερσης στα 236 nm και

εκπομπής στα 460 nm, η περιοχή αυτή έχει αντιστοιχιστεί με την παρουσία φουλβικού οξέος. Όπως επιβεβαιώνεται και απο το πρότυπο του Chen et.al 2003 (Chen et al., 2003). Συνεπώς, η παρουσία της κορυφής αυτής θα μπορούσε να υποδεικνύει την εξέλιξη των φουλβικών οξέων κατά τη διάρκεια της βιοσταθεροποίησης. Οι Antizar-Ladislao et al. 2006 (Antizar-Ladislao et al., 2006) ανέφεραν ότι οι κορυφές που χαρακτηρίζονται από ένα ζεύγος μήκους κύματος διέγερσης/εκπομπής 245/460 nm στην κομποστοποίηση μολυσμένου εδάφους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτης ωριμότητας. Επιπλέον, οι Marhuenda-Egea et al. 2007 (Marhuenda-Egea et al., 2007) ανέφερε ότι η διαδικασία κομποστοποίησης των υπολειμμάτων οινοποιείου και αποστακτηριού χαρακτηρίστηκε από την αύξηση των φουλβικών ενώσεων με τις κορυφές να επικεντρώνονται στα 250/438 nm.

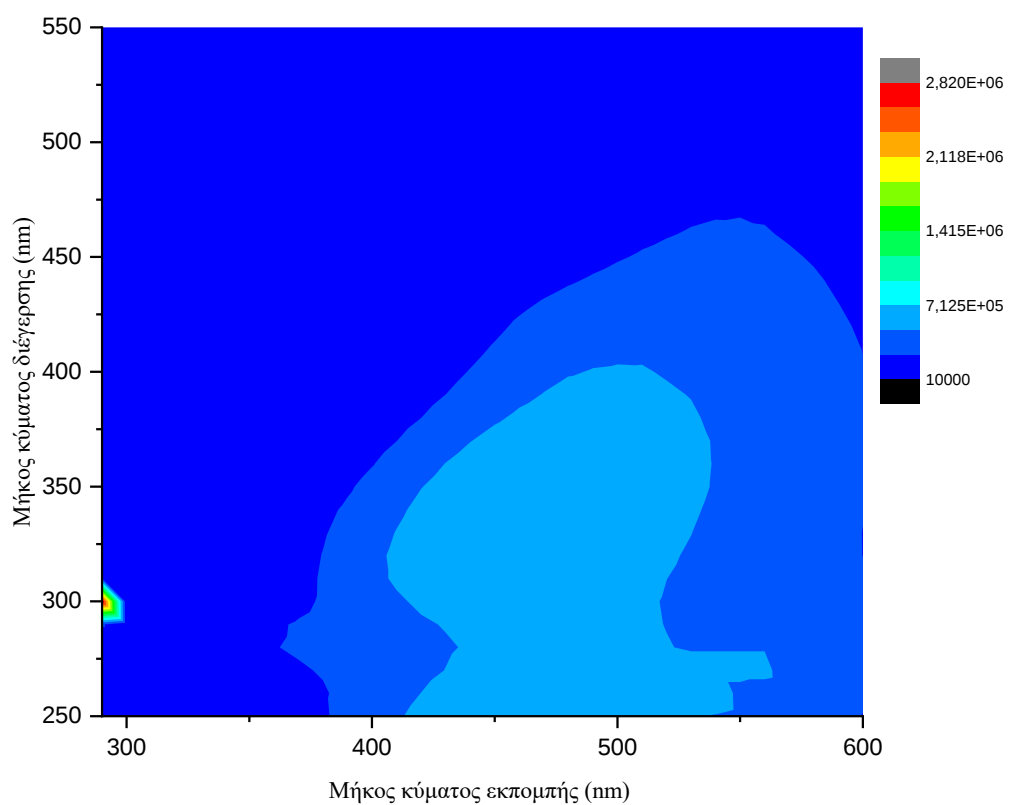
Στη συνέχεια, την 139 ημέρα, η κορυφή A παραμένει με αυξημένη την ένταση στα $7,1 \cdot 10^{-5}$ δείχνοντας την παρουσία χουμικών ουσιών αλλά και φουλβικών ουσιών. Στο τελευταίο στάδιο της κομποστοποίησης, την ημέρα 164, παρατηρούμε ότι η κορυφή των χουμικών ουσιών δίνει τη μέγιστη έντασή της στα $7,3 \cdot 10^{-5}$, ενώ το δευτερεύον μέγιστο που παρουσιάζεται στην περιοχή των φουλβικών ουσιών φαίνεται να μειώθηκε η έντασή του στο $4,8 \cdot 10^{-5}$. Η ίδια εξέλιξη στην κορυφή των φουλβικών ουσιών παρουσιάστηκε και στην εργασία των Shao et.al 2009 (Shao et al., 2009), δηλαδή μειώθηκε κατά το πέρας της κομποστοποίησης Αυτό υποδηλώνει την μετατροπή των φουλβικών ουσιών σε χουμικές. Όπως προτείνουν μερικοί συγγραφείς το φουλβικό οξύ, είναι το κλάσμα που διασπάται εύκολα και μετασχηματίζεται σε υψηλά επίπεδα σταθερών δομών μέσω της βιοοξειδωσης.



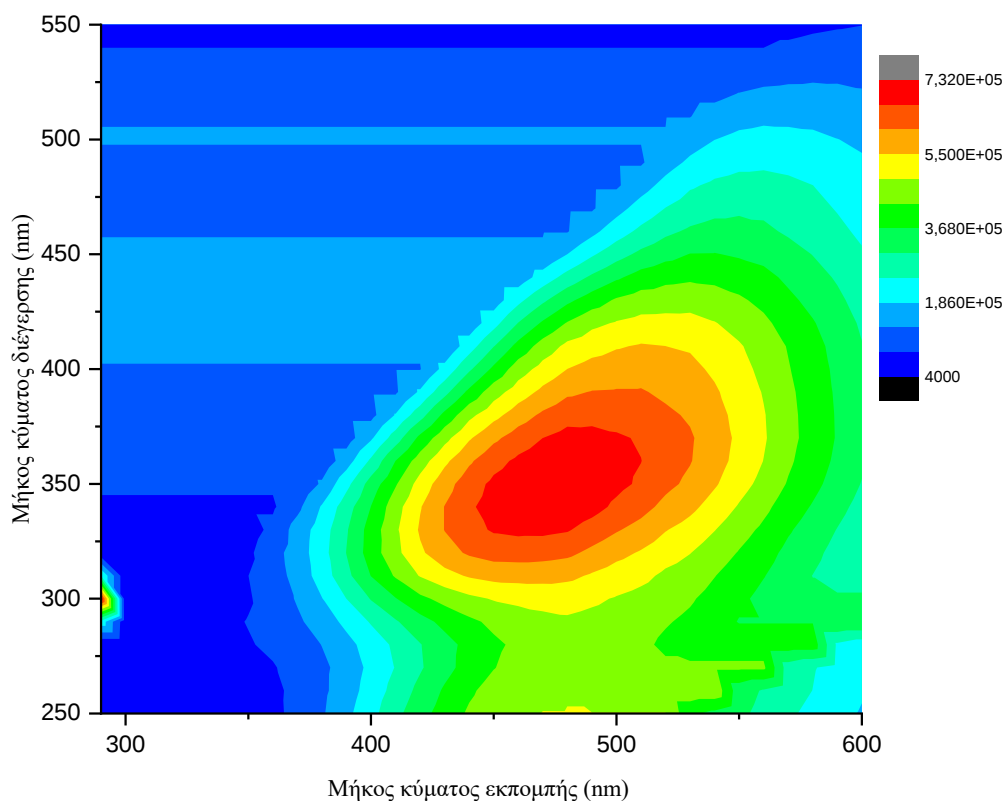
Σχήμα 13: Φάσμα δείγματος UW (ατροποποίητη οινολάσπη) την 40 ημέρα.



Σχήμα 14: Φάσμα δείγματος UW (ατροποποίητης οινολάσπης) την 73 ημέρα.



Σχήμα 15: Φάσμα δείγματος UW (ατροποποίητης οινολάσπης) την 139 ημέρα.



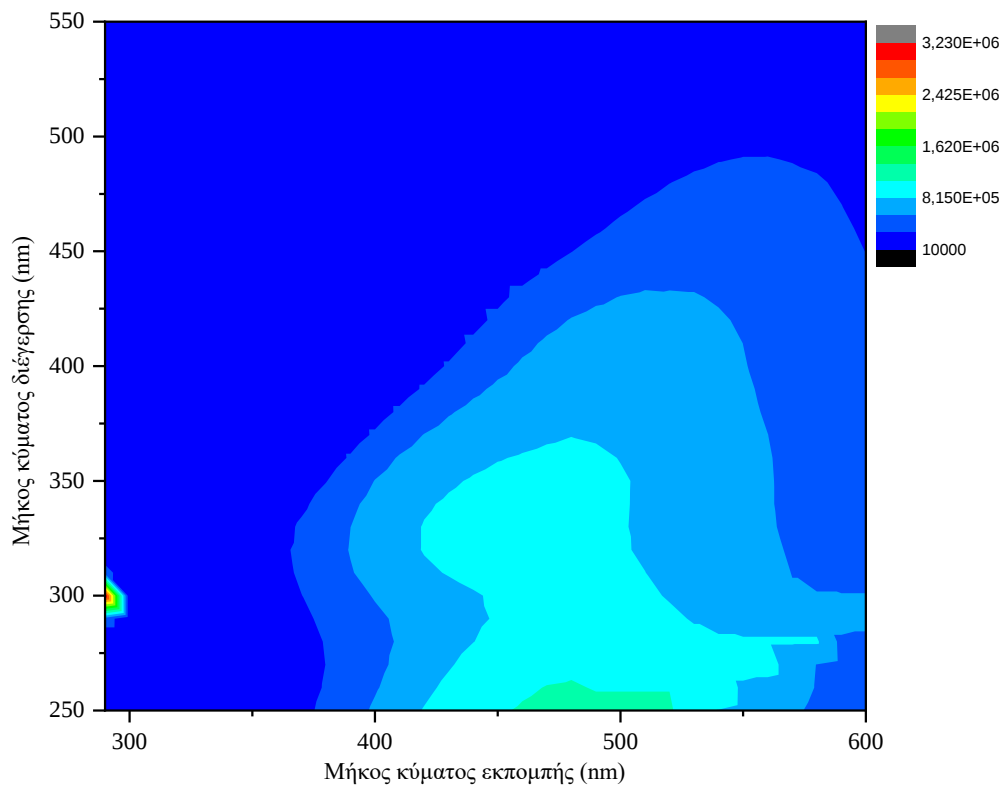
Σχήμα 16: Φάσμα δείγματος UW (ατροποποίητης οινολάσπης) την 164 ημέρα.

Συνοψίζοντας, ανάμεσα στα φάσματα εκπομπής και διέγερσης που λήφθηκαν από τα δείγματα κομπόστ με τροποποιημένη και ατροποποίητη οινολάσπη μπορούμε να παρατηρήσουμε τις εξής διαφορές.

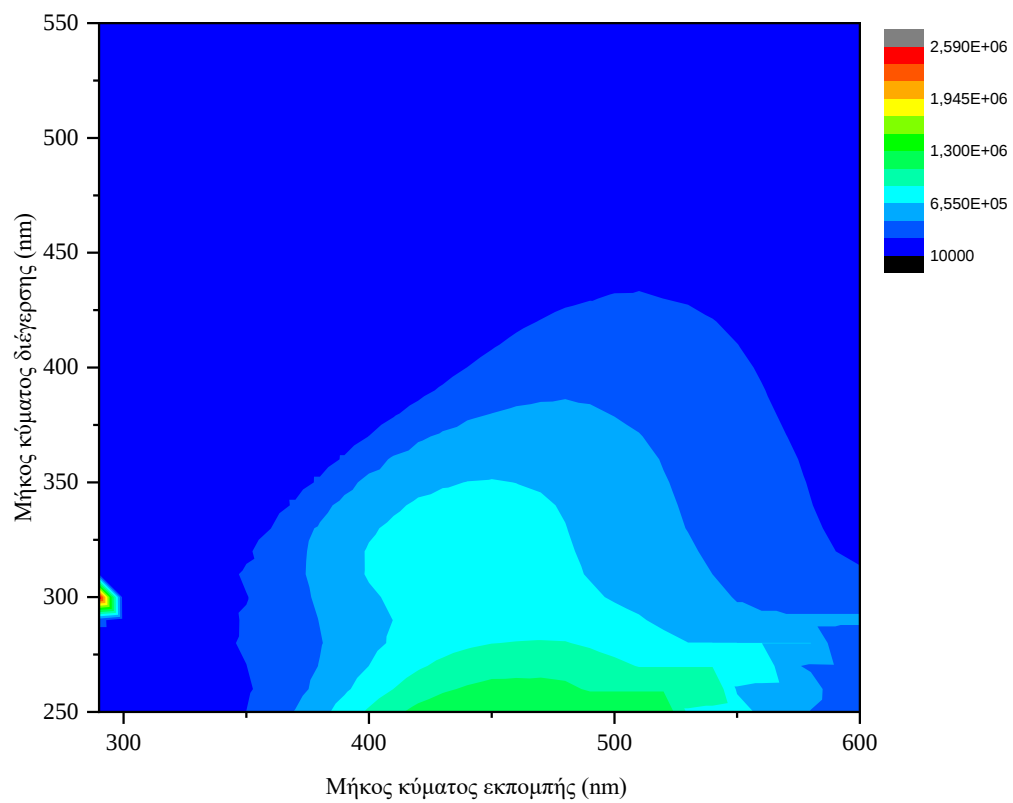
Αρχικά, το δείγμα κομπόστ με την τροποποιημένη οινολάσπη χαρακτηρίστηκε από την εμφάνιση τριών κορυφών κατά το πέρας της κομποστοποίησης. Αυτές οι κορυφές αντιστοιχίστηκαν με την παρουσία φλαβονοειδών, χουμικών και φουλβικών ουσιών. Η κορυφή των φλαβονοειδών εμφανίστηκε στην αρχή της κομποστοποίησης, ενώ οι χουμικές και φουλβικές ενώσεις εμφανίστηκαν την 73 ημέρα και σταδιακά αύξησαν την έντασή τους έως το τέλος της κομποστοποίησης. Απ την άλλη, το δείγμα κομπόστ με την ατροποποίητη οινολάσπη, δεν έδειξε την ύπαρξη φλαβονοειδών ουσιών. Παρουσιάστηκαν όμως, οι κορυφές που αντιστοιχούν στις χουμικές και φουλβικές ουσίες, απ την αρχή της κομποστοποίησης έως το τέλος, όπου και παρατηρήθηκε αύξηση στην ένταση των χουμικών ουσιών και μια μικρή πτώση, στην ένταση των φουλβικών ουσιών. Αυτό ίσως να οφείλεται, στο μετασχηματισμό των φουλβικών ουσιών σε χουμικές. Οι κορυφές των φουλβικών και χουμικών ουσιών που βρέθηκαν

στην παρούσα εργασία, συνέπεσαν με αυτές που βρήκαν οι Marhuenda-Egea et al. 2007 (Marhuenda-Egea et al., 2007) οι οποίοι κομποστοποίησαν υπολείμματα οινοποιείου και αποστακτηρίου ώστε να εκτιμηθεί ο βαθμός ωριμότητας του κομπόστ. Αναλυτικότερα, βρέθηκε ένα ζεύγος μήκους κύματος διέγερσης/εκπομπής 250/438, το οποίο όπως προαναφέρθηκε συνέπεσε με τις κορυφές που αναφέρθηκαν από τους Chen et al. (2003) (Chen et al., 2003) τυπικές ενώσεις φουλβικού οξέος. Έτσι, η παρουσία αυτής της κορυφής, υποδεικνύει το σχηματισμό φουλβικών οξέων κατά την κομποστοποίηση. Διαφορετικά μοριακά συστατικά που προέρχονται από λιγνίνη και άλλα αποικοδομούμενα φυτικά υλικά είναι πιθανοί συνεισφέροντες στον φθορισμό των φουλβικών οξέων (Senesi et al., 1991). Αυτά τα μοριακά συστατικά μπορούν πιθανώς να ενσωματωθούν στα χουμικά μακρομόρια κατά τον σχηματισμό τους (Senesi et al., 1991). Η κορυφή με ζεύγος μήκους κύματος διέγερσης/εκπομπής 335/436, συμπίπτει με κορυφές τυπικές οργανικών ουσιών που μοιάζουν με χουμικά. Έτσι, η παρουσία αυτής της κορυφής υποδηλώνει το σχηματισμό χουμικών οξέων κατά τη διαδικασία κομποστοποίησης. Επιπλέον, οι Soler-Rovira et al. (2003) (Rovira et al., 2003) ανέφεραν κορυφές που χαρακτηρίζονται από ένα ζεύγος μήκους κύματος διέγερσης/εκπομπής 330/448 που σχετίζεται με χουμικά οξέα που απομονώνονται από ένα μείγμα κομποστοποίησης λυματολάσπη και ξυλοτεμάχια και χόμα τροποποιημένο με αυτό το λίπασμα. Η αύξηση της έντασης κορυφής σε αυτή την περιοχή των φασμάτων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κομποστοποίησης θα μπορούσε να σχετίζεται με υψηλό βαθμό ωρίμανσης.

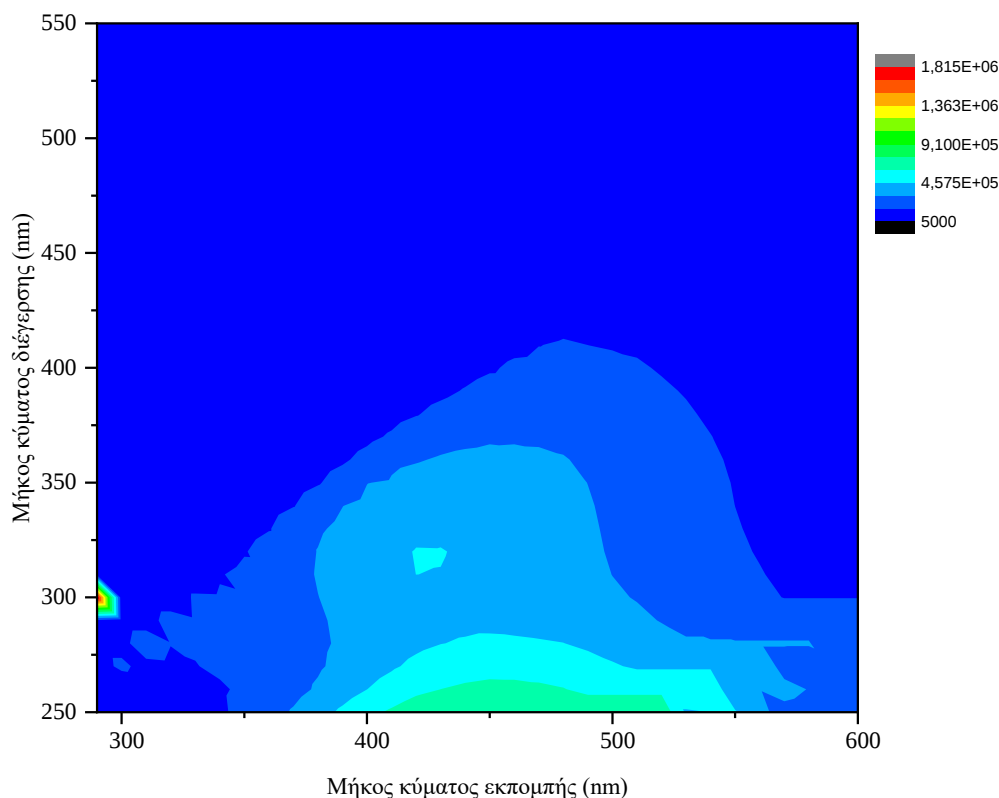
Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φθορισμού σε τρία διαφορετικά δείγματα από κομπόστ εμπορίου. Στόχος ήταν η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, ώστε να συγκριθούν με τα αποτελέσματα των κομπόστ με τροποποιημένη και ατροποποίητη οινολάσπη, προκειμένου να επισημανθούν οι διαφορές.



Σχήμα 17: Φάσμα δείγματος κομπόστ εμπορίου (Δείγμα 1).



Σχήμα 18: Φάσμα κομπόστ εμπορίου (Δείγμα 2).



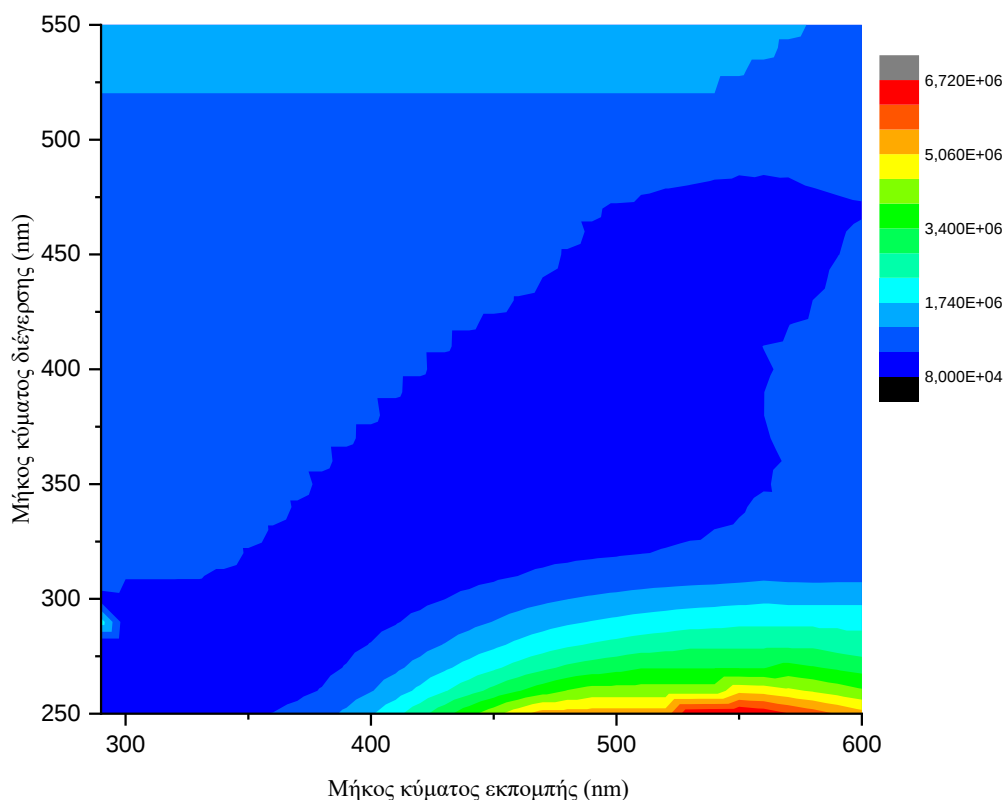
Σχήμα 19: Φάσμα κομπόστ εμπορίου (Δείγμα 3).

Στο σχήμα 17 παρουσιάζεται το φάσμα εκπομπής και διέγερσης του Δείγματος 1 από κομπόστ εμπορίου. Όπως φαίνεται, σχηματίζεται μία διευρυμένη περιοχή δίνοντας κορυφή, στην περιοχή με μήκος κύματος διέγερσης στα 300-350 nm, και εκπομπής στα 420-500 nm. Η κορυφή αυτή, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω αντιστοιχεί σε χουμικές ενώσεις. Η άλλη περιοχή που εμφανίζεται έχει μήκος κύματος διέγερσης στα 250 nm και εκπομπής στα 420-520 nm. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί σε φουλβικές ενώσεις. Στη συνέχεια, και το δεύτερο δείγμα κομπόστ εμφάνισε τις ίδιες περιοχές (Σχήμα 18). Με μήκος κύματος διέγερσης στα 320 nm και εκπομπής στα 400-450 nm για τις χουμικές ενώσεις. Για τις φουλβικές ενώσεις, το μήκος κύματος διέγερσης είναι στα 250 nm και εκπομπής στα 400-500 nm. Τέλος, για το τρίτο δείγμα από κομπόστ εμπορίου δεν παρουσιάζεται κάποια αλλαγή, καθώς και πάλι εμφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν σε χουμικές και φουλβικές ενώσεις (Σχήμα 19). Όσον αφορά τις εντάσεις, είναι παρόμοιες μεταξύ των τριών δειγμάτων. Αυτό που

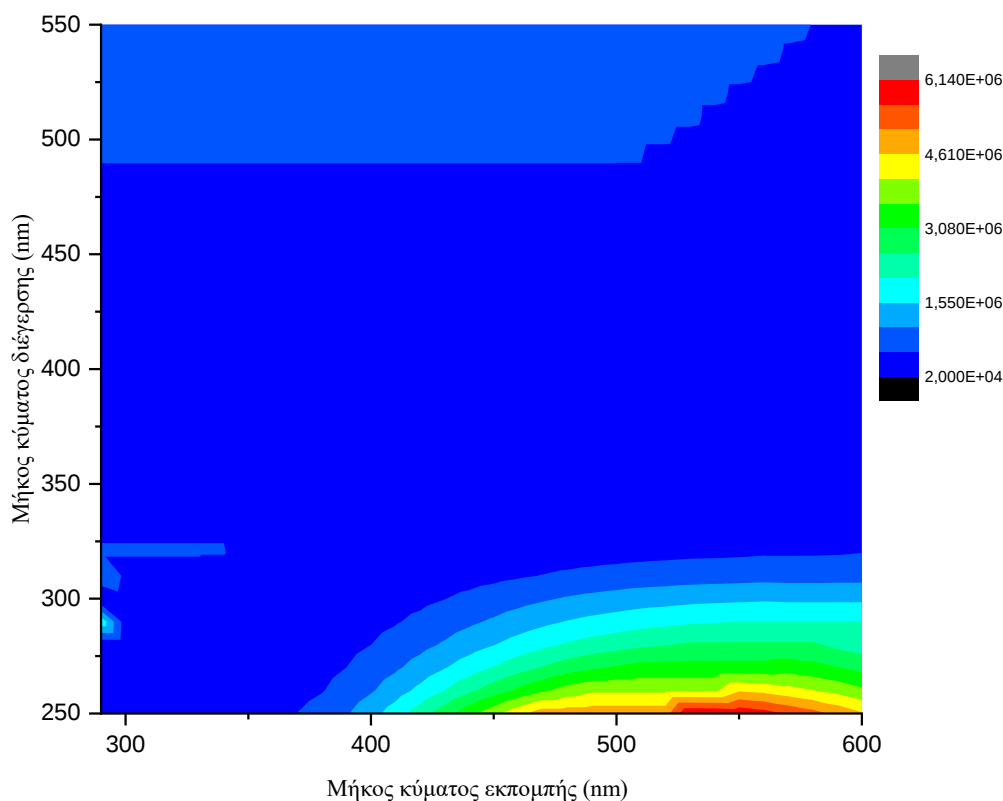
παρατηρείται και στα τρία δείγματα είναι πως η ένταση των φουλβικών ουσιών είναι μεγαλύτερη απ αυτή των χουμικών ουσιών.

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα των δειγμάτων κομπόστ του εμπορίου έχουν αναμενόμενο αποτέλεσμα, με την έντονη παρουσία των χουμικών και φουλβικών ουσιών. Αυτό επιβεβαιώνει την ωριμότητα των κομπόστ και την κατάλληλη χρήση τους ως εδαφοβελτιωτικό.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε στερεό δείγμα για τα δείγματα κομπόστ με τροποποιημένη και ατροποποιητή οινολάσπη. Στόχος ήταν η σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των δειγμάτων του υδατοδιαλυτού εκχυλίσματος και του στερεού, ώστε να διαπιστωθεί αν παρουσιάζονται διαφορές.



Σχήμα 20: Απεικόνιση στερεού δείγματος MW (τροποποιημένης οινολάσπης) την 40 ημέρα.

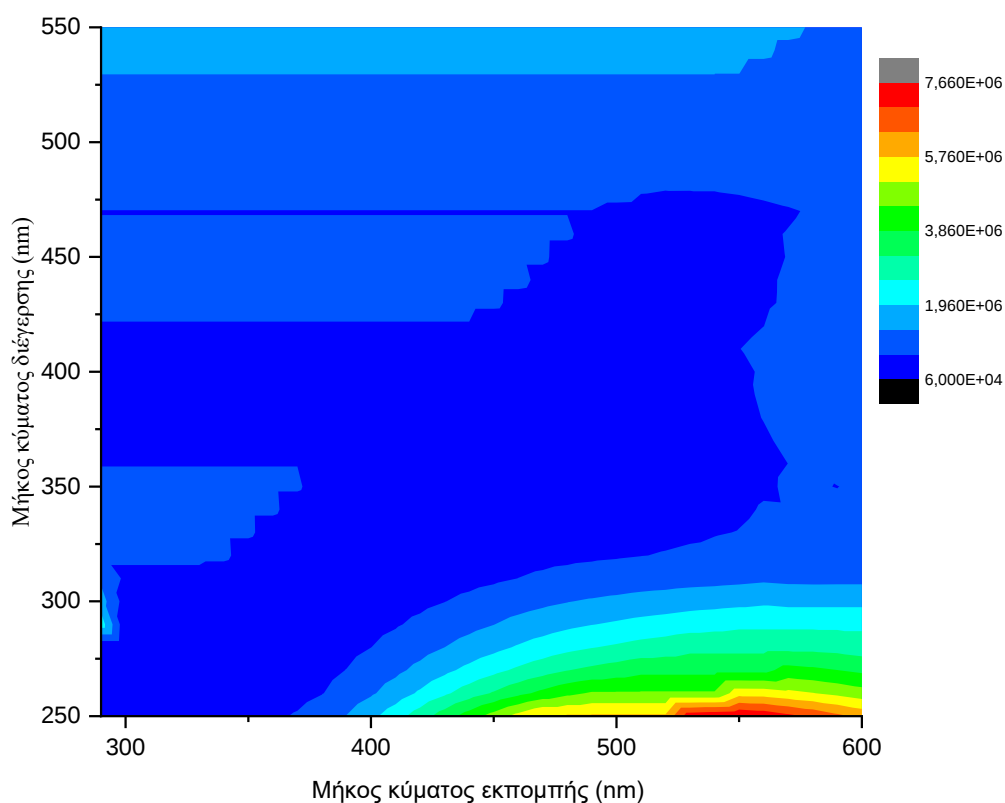


Σχήμα 21: Απεικόνιση στερεού δείγματος MW (τροποποιημένης οινολάσπης) την 164 ημέρα.

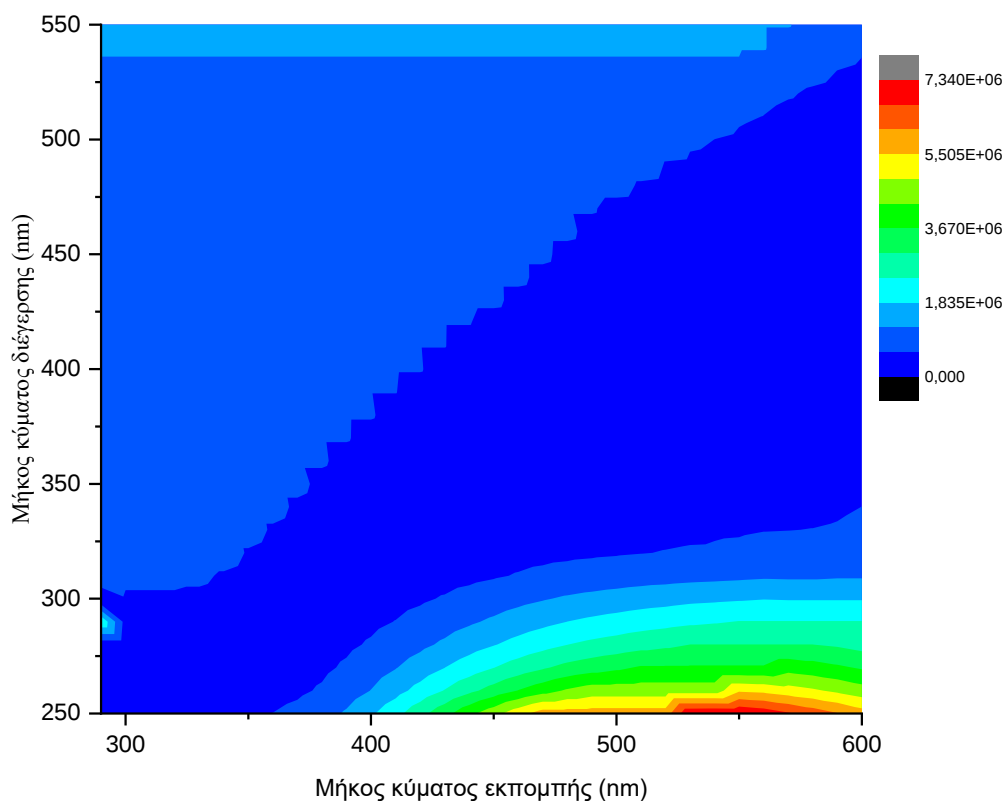
Τα σχήματα 20, 21 αναφέρονται στο στερεό δείγμα κομπόστ με την τροποποιημένη οινολάσπη. Στο σχήμα 20 παρουσιάζεται το φάσμα εκπομπής και διέγερσης στο αρχικό στάδιο της κομποστοποίησης και συγκεκριμένα την ημέρα 40. Όπως φαίνεται, παρουσιάζεται μία κορυφή, με μήκος κύματος διέγερσης στα 250-280 nm και εκπομπής από 450 nm έως 600 nm με ένταση $6 \cdot 10^{-6}$. Η κορυφή αυτή, σύμφωνα και με άλλες εργασίες που έχουν βρει παρόμοια αποτελέσματα αντιστοιχεί σε φουλβικές ενώσεις. Συγκεκριμένα, οι Xiao-Song He et.al., 2013 (He et al., 2013) στην εργασία τους βρήκαν μια κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης στα 242 nm και εκπομπής στα 452 nm και αντιστοιχίστηκε σε φουλβικές ενώσεις. Ακόμη, οι Marhuenda –Egea et.al., 2007 (Marhuenda-Egea et al., 2007) στην εργασία τους, όπου χρησιμοποιήθηκαν τα φάσματα φθορισμού εκπομπής διέγερσης για την αξιολόγηση της ωριμότητας κομπόστ από υπολείμματα οινοποιείου και αποστακτηρίου. Βρέθηκε λοιπόν παρόμοια κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης στα 250 nm και μήκος κύματος εκπομπής στα 438 nm όπου είναι όπως αναφέρεται η χαρακτηριστική κορυφή των φουλβικών ενώσεων. Η ίδια κορυφή εμφανίζεται και στο σχήμα 21 που

αναφέρεται στο τελευταίο στάδιο της κομποστοποίησης και συγκεκριμένα την 164 ημέρα. Επίσης, ούτε στην ένταση παρουσιάζεται κάποια ιδιαίτερη μεταβολή.

Ίδια εξέλιξη παρουσιάζουν και τα σχήματα 22, 23 που αναφέρονται στο στερεό δείγμα κομπόστ με ατροποποίητη οινολάσπη, στην αρχή της κομποστοποίησης (Σχήμα 22) και στο τέλος της κομποστοποίησης την ημέρα 164 (Σχήμα 23). Εμφανίζεται και πάλι η ίδια κορυφή, δηλαδή η ύπαρξη φουλβικών ενώσεων.



Σχήμα 22: Διάγραμμα στερεού δείγματος UW (ατροποποίητη οινολάσπη) την 40 ημέρα.



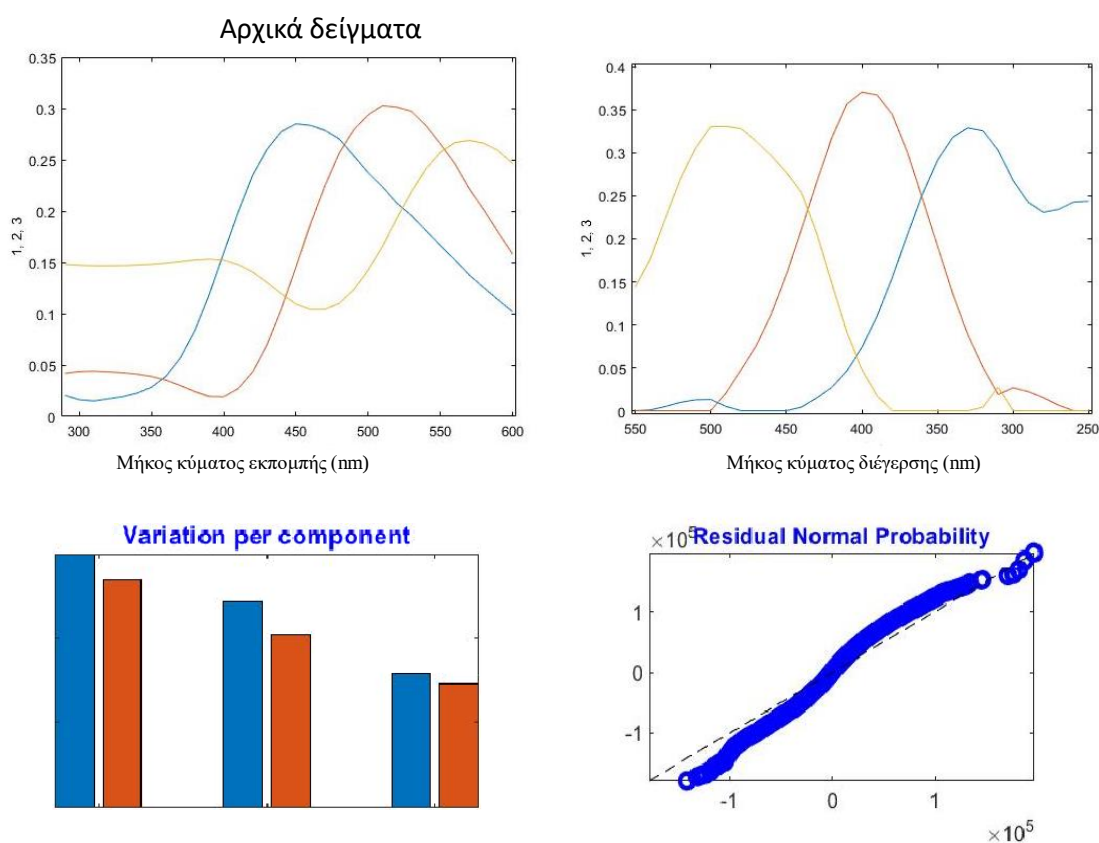
Σχήμα 23: Διάγραμμα στερεού δείγματος UW (ατροποποίητης οινολάσπης) την 164 ημέρα.

3.2.1 Ανάλυση Παράλληλων Παραγόντων (PARAFAC)

Τα φάσματα διέγερσης εκπομπής των υδατοδιαλυτών εκχυλισμάτων κομπόστ τροποποιημένης και ατροποποίητης οινολάσπης αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας PARAFAC. Η ανάλυση PARAFAC χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την αποσύνθεση των φασμάτων φθορισμού διέγερσης εκπομπής του υδατοδιαλυτού εκχυλίσματος κομπόστ από κλαδέματα αμπελώνων και οινολάσπη. Η επιλογή του σωστού αριθμού συστατικών είναι πολύ σημαντική κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων EEM. Για την επιλογή του σωστού αριθμού συστατικών αξιολογήθηκαν όλοι οι παράγοντες για την επιλογή κάθε συστατικού σε συνδυασμό με το core consistency που αποτελεί ένα χρήσιμο τρόπο για την επιλογή της σωστής πολυπλοκότητας μοντέλου του μοντέλου PARAFAC (Albrecht et al., 2015).

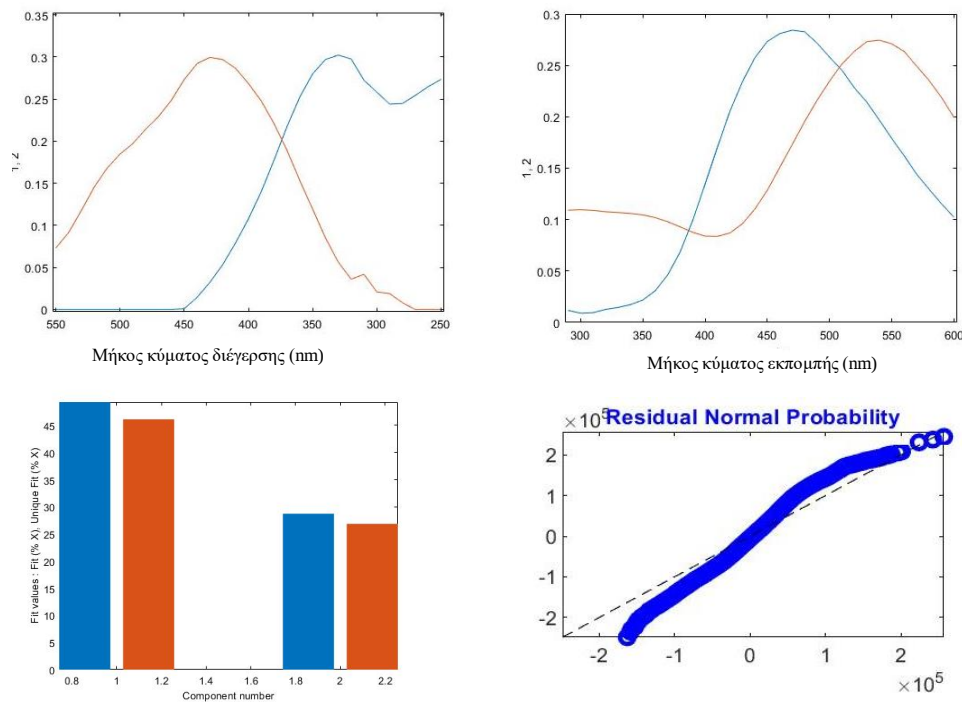
Παρακάτω παρουσιάζονται οι παράγοντες που αξιολογήθηκαν και υπέδειξαν τον σωστό αριθμό συστατικών στα αρχικά και στα τελικά δείγματα. Όπως φαίνεται και

στο Διάγραμμα 11 για τα αρχικά δείγματα, το μήκος κύματος εκπομπής και διέγερσης ακολουθεί μια φυσιολογική πορεία εμφανίζοντας καθαρά τις τρεις κορυφές, σε περίπτωση που ο αριθμός δεν ήταν σωστός οι κορυφές δεν θα είχαν ομοιομορφία. Μία ακόμη ένδειξη ότι το μοντέλο δεν κάνει σωστή εφαρμογή είναι στην παράμετρο variation per component, η μπλε με την καφέ στήλη δεν θα πρέπει να έχουν μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους, όπως δηλαδή παρακάτω που φαίνεται ότι το μοντέλο κάνει σωστή εφαρμογή. Επίσης, όσον αφορά την παράμετρο residual normal probability όσο πιο πολύ εφάπτεται στην νοητή γραμμή αυτό υποδηλώνει ότι τόσο καλύτερη εφαρμογή έχει το μοντέλο. Τόσο στα αρχικά όσο και στα τελικά δείγματα Διάγραμμα 12 παρατηρούμε ότι για τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν το μοντέλο κάνει καλή εφαρμογή παρουσιάζοντας ομαλά αποτελέσματα χωρίς αποκλίσεις και οδηγώντας στον σωστό αριθμό συστατικών.



Διάγραμμα 11: Παράμετροι για το μοντέλο PARAFAC στα αρχικά δείγματα.

Τελικά δείγματα



Διάγραμμα 12: Παράμετροι για το μοντέλο PARAFAC στα τελικά δείγματα.

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε ένα σύνολο δεδομένων 60 δειγμάτων. Τα 30 δείγματα αφορούσαν στην αρχή της κομποστοποίησης και τα άλλα 30 στο τέλος της κομποστοποίησης. Σύμφωνα με την αξιολόγηση των παραγόντων για τα δείγματα στο τέλος της κομποστοποίησης επικύρωσε 2 συστατικά, ενώ για τα δείγματα στην αρχή της κομποστοποίησης το μοντέλο επικύρωσε 3 συστατικά. Τα 2 συστατικά που επικυρώθηκαν για τα δείγματα στο τέλος της κομποστοποίησης είναι τα εξής (Σχήμα 25): Το συστατικό 1 το οποίο παρουσιάζει μία κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης στα 300-350 nm και εκπομπής στα 430-500 nm. Παρόμοια αποτελέσματα βρήκαν και οι Wadii Abid et.al., 2020 (Abid et al., 2020) στην εργασία τους όπου μελέτησαν την πρόοδο της κομποστοποίησης από date palm απόβλητα με την προσθήκη goat manure για την παραγωγή εδαφοβελτιωτικού. Η κορυφή του φθοροφόρου που παρουσιάστηκε είχε ένα μήκος κύματος διέγερσης στα 350-400 nm και εκπομπής στα 400-500 nm όπου αποδόθηκε στην παρουσία χουμικών ουσιών. Το ίδιο βρέθηκε και από τους Yu et.al., 2018, Xiao-Song et.al 2014, Song et.al., 2015 και Moulonbou et.al.,2016 (He et al., 2014; Mouloubou et al., 2016; Song et al., 2015; Yu et al., 2018). Επίσης, παρουσιάστηκε και μία δευτερεύον κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης στα 250 nm και εκπομπής στα 450-500 nm. Ίδια κορυφή παρατηρήθηκε

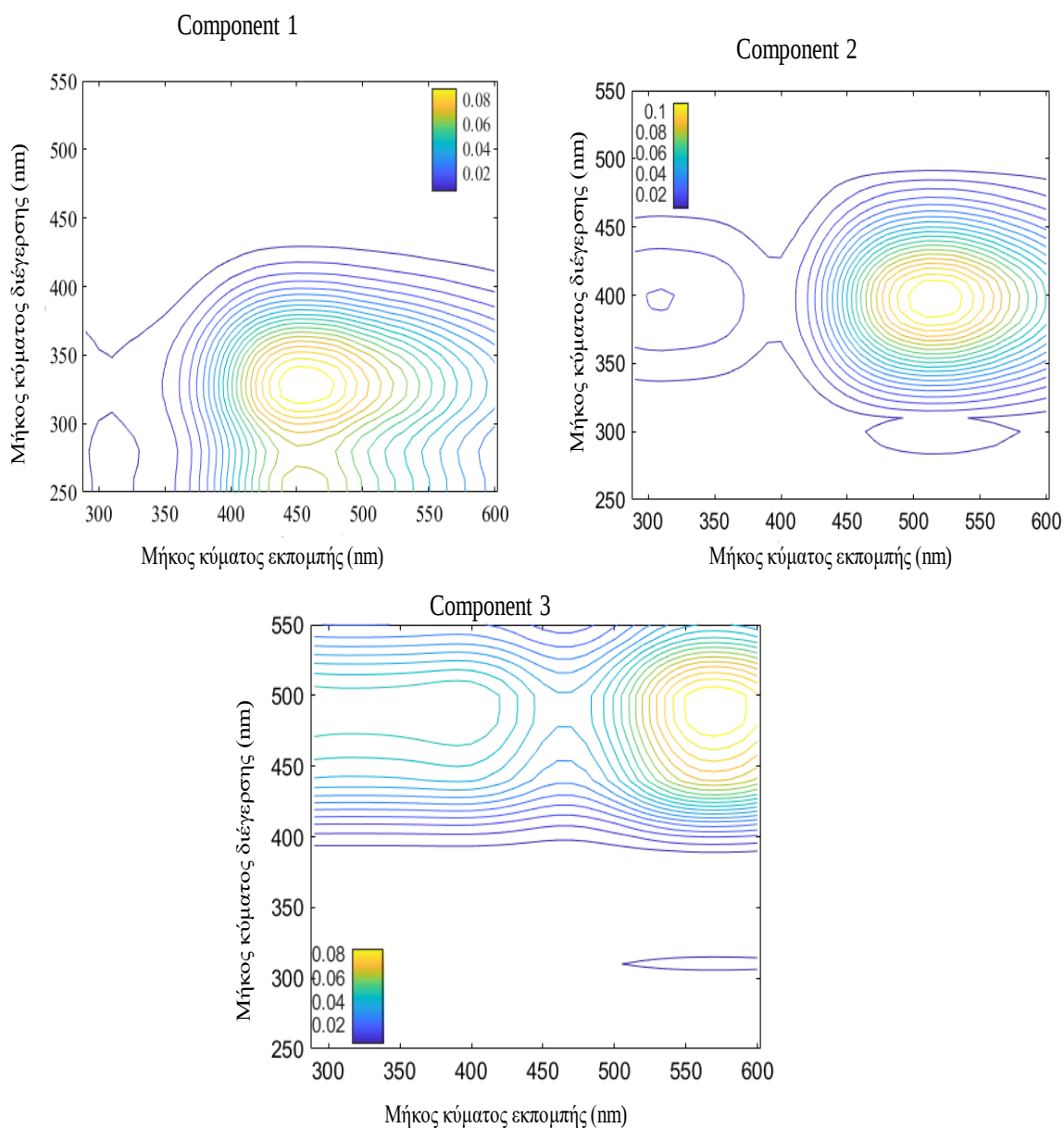
και στην εργασία των Yu et al., 2010 (Yu et al., 2010), όπου βρήκαν μια κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης στα 250 nm και εκπομπής στα 450 nm και αποδόθηκε σε φουλβικές ενώσεις. Η κορυφή αυτή συμφωνεί και με το πρωτόκολλο των Chen et.al.,2003 (Chen et al., 2003) που αποδίδεται σε φουλβικές ουσίες.

Το συστατικό 2, παρουσιάζει μία κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης στα 400-450 nm και εκπομπής στα 500-550 nm. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και από τους Huang et.al.,2019 (Huang et al., 2019) οι οποίοι χρησιμοποίησαν την ανάλυση PARAFAC σε φάσματα διέγερσης εκπομπής φθορισμού από υδατοδιαλυτό διάλυμα digestate composting. Η κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης στα 420 nm και εκπομπής στα 470 nm που βρήκαν και είναι παρόμοια με αυτή που βρέθηκε στην παρούσα εργασία αποδόθηκε σε χουμικές ουσίες.

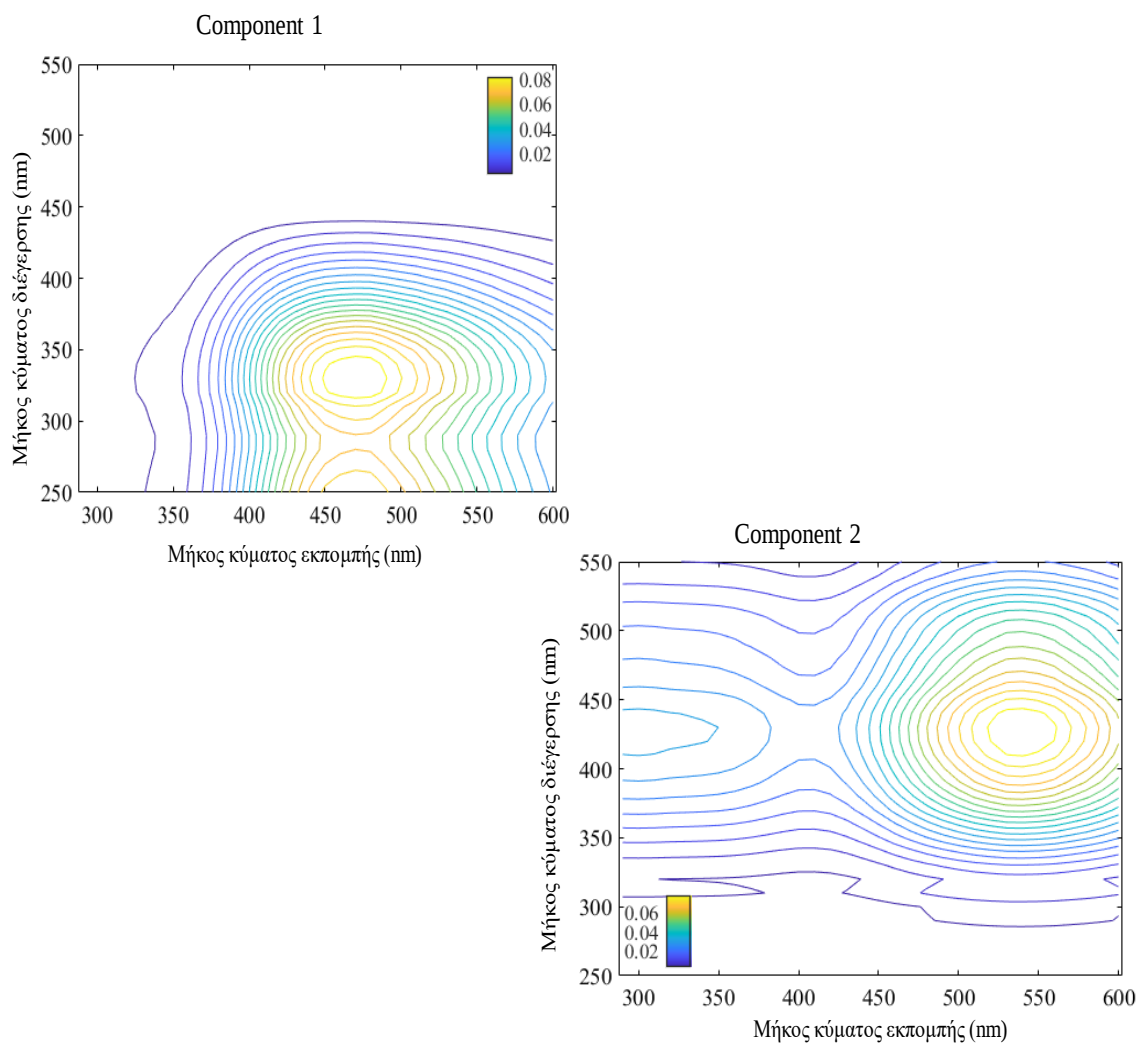
Όσον αφορά τα δείγματα στην αρχή της κομποστοποίησης (Σχήμα 24), το μοντέλο PARAFAC επικύρωσε 3 συστατικά. Για το πρώτο συστατικό βρέθηκε ένα μήκος κύματος διέγερσης στα 300-350 nm και εκπομπής στα 430-500 nm. Σύμφωνα με τους Baoyi Lv et.al.,2014 (Lv et al., 2014) οι οποίοι βρήκαν μια κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης στα 350 nm και μήκος κύματος εκπομπής στα 458 nm η κορυφή αυτή αποδόθηκε σε χουμικές ενώσεις. Επίσης, οι Yu et.al., 2010 (Yu et al., 2010) στην εργασία τους βρήκαν μία κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης στα 350 nm και εκπομπής στα 450 nm. Η κορυφή αυτή αντιστοιχίστηκε σε χουμικές ουσίες, η οποία είναι αντιπροσωπευτική των αρωματικών δακτυλίων που υπάρχουν στις χουμικές ενώσεις. Η δευτερεύον κορυφή που σχηματίζεται με μήκος κύματος διέγερσης στα 250 nm και εκπομπής στα 450-500 nm, η οποία βρέθηκε και στα δείγματα στην αρχή της κομποστοποίησης αντιστοιχεί σε φουλβικές ενώσεις.

Τα δεύτερο συστατικό που βρέθηκε έχει μήκος κύματος διέγερσης στα 380-430 nm και μήκος κύματος εκπομπής στα 500-550 nm. Σύμφωνα με τους Huang et.al 2019 (Huang et al., 2019) όπου βρήκαν την κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης στα 420 nm και εκπομπής στα 470 nm αντιστοιχεί σε χουμικές ενώσεις. Παρόμοια κορυφή βρέθηκε και από τους Wadii Abid et.al.,2020 (Abid et al., 2020) με μήκος κύματος διέγερσης στα 400 nm και μήκος κύματος εκπομπής στα 500 nm. Κορυφή που είναι αντιπροσωπευτική της ομάδας των χουμικών ουσιών, με λιγότερους όμως συζευγμένους αρωματικούς δακτύλιους.

Το τρίτο και τελευταίο συστατικό που βρέθηκε έχει μήκος κύματος διέγερσης στα 450-500 nm και μήκος κύματος εκπομπής στα 550-600 nm. Σύμφωνα με τους Marana et.al.,2016 (Monago-Maraña et al., 2016) όπως αναφέρουν στην εργασία τους, η κορυφή με μήκος κύματος 400-480 nm και μήκος κύματος εκπομπής 500-600 nm αντιστοιχεί στις φλαβονόλες και συγκεκριμένα στην κερκετίνη.



Σχήμα 24: PARAFAC analysis των 30 δειγμάτων (αρχή κομποστοποίησης).



Σχήμα 25: PARAFAC analysis των 30 δειγμάτων (τέλος κομποστοποίησης).

3.3 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατής (Uv-Vis)

Ο λόγος της απορρόφησης UV που εμφανίζεται στο μήκος κύματος 465 και 665 nm (δηλαδή E_{465}/E_{665}) έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον χαρακτηρισμό χουμικών ουσιών. Είναι ένας σημαντικός δείκτης για την αξιολόγηση της ποιότητας, του βαθμού συμπύκνωσης και του βαθμού αρωματικότητας του κομπόστ. Είναι επίσης, η πιο συνηθισμένη σταθερά χαρακτηρισμού για τη μελέτη της ωριμότητας του κομπόστ. Η αναλογία E_{465}/E_{665} μπορεί να παρέχει πληροφορίες για τη μοριακή δομή,

και έχει άμεση επίδραση στην έκταση του πολυμερισμού του σκελετού C στους δακτυλίους βενζολίου της οργανικής ύλης κομπόστ. Όσο χαμηλότερη είναι η τιμή E_{465}/E_{665} , τόσο υψηλότερος είναι ο βαθμός πολυμερισμού και αρωματικότητας στο κομπόστ και τόσο υψηλότερο είναι το μοριακό βάρος (Li et al., 2014). Υπό αυτή την έννοια, η μείωσή του αποδίδεται στην απορρόφηση των αρωματικών λειτουργικών ομάδων C=C και η αύξησή του υποδηλώνει παρουσία χαμηλού μοριακού βάρους και χρωμοφόρων ως διαδικασία καρβοξυλικών, κετονικών και αρωματικών ομάδων (Martín et al., 2023).

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3), παρουσιάζονται οι λόγοι E_4/E_6 των δειγμάτων κομπόστ με τροποποιημένη και ατροποποίητη οινολάσπη κατά το πέρας της κομποστοποίησης. Η πρώτη στήλη, που αφορά τα δείγματα της ατροποποίησης οινολάσπης, παρατηρούμε ότι κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης διατηρεί σταθερές τιμές στο λόγο E_4/E_6 με τιμές που κυμαίνονται από 5.50 έως 6. Αντίθετα, οι τιμές στα δείγματα κομπόστ με τροποποιημένη οινολάσπη, παρατηρούμε ότι έχουν διακυμάνσεις. Στην αρχή της κομποστοποίησης, για το κομπόστ με την τροποποιημένη οινολάσπη, ο λόγος E_4/E_6 έχει μια τιμή 6,40 όπου στη συνέχεια μειώνεται στο 5,80. Η μείωση αυτή στον λόγο E_4/E_6 μπορεί να εξηγηθεί σύμφωνα με τους Amir (2005) (Amir et al., 2005) και Amir et al., (2003) (Amir et al., 2003) από ένα φαινόμενο ανοργανοποίησης στην πρώτη φάση που ακολουθείται από μια επανασύνθεση συμπλόκου χουμικών μορίων στη φάση ωρίμανσης της κομποστοποίησης όπως προτείνεται από τους Senesi et al., (1996) (Senesi and Brunetti, 1996). Επίσης, οι Vieyra et.al.,2009 (Morán Vieyra et al., 2009) στη εργασία τους παρατήρησαν ότι η μεγαλύτερη τιμή του λόγου E_4/E_6 ήταν τις πρώτες 20 ημέρες της κομποστοποίησης, η οποία συσχετίστηκε με την εκχύλιση μη χουμικών ουσιών, όπως πρωτεΐνες και υδατάνθρακες που αυξάνουν την απορροφητικότητα στην περιοχή UV του φάσματος. Αυτές οι μη χουμικές ουσίες καταναλώνονται γρήγορα από τους μικροοργανισμούς και η αναλογία E_4/E_6 μειώνεται. Επίσης, οι Chang et.al., 2023 (Chang et al., 2023) στην εργασία τους όπου μετρήθηκαν τρία εμπορικά κομπόστ (από κοπριά γουρουνιού, κοπριά κοτόπουλου και από γεωργικά υποπροϊόντα) παρατήρησαν πτωτική τάση στην αναλογία E_4/E_6 και στα τρία κομπόστ. Όπως αναφέρουν, αυτό μπορεί να οφείλεται στον σταδιακό μετασχηματισμό μικρών οργανικών μορίων ή φουλβικού οξέος σε μεγαλύτερα μόρια χουμικού οξέος κατά τη διαδικασία κομποστοποίησης. Οι Wadii Abid et.al., 2020

(Abid et al., 2020) στην εργασία τους, πραγματοποιήθηκε συν-κομποστοποίηση από κλαδέματα φοίνικα και απόβλητα αιγοπροβάτων, ώστε να εξεταστεί η καταλληλότητά του για την εφαρμογή του σε γεωργικό έδαφος. Η αναλογία E_4/E_6 χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο της βιοαποικοδόμησης της οργανικής ύλης και της σύνθεσης χουμικών ουσιών. Τις πρώτες 20 ημέρες η αναλογία E_4/E_6 αυξήθηκε, σημαντικό ρόλο σε αυτό έπαιξε και ο αερισμός. Έπειτα, μειώθηκε, λόγω της ωρίμανσης των πρώτων οργανικών υλών και στη βιοσύνθεση χουμικών ουσιών. Μετά αυξήθηκε ξανά, λόγω της επιστροφής του αερισμού και στο τέλος της διαδικασίας μειώθηκε, όπως παρομοίως είχε βρεθεί και απ τους Wang et.al., 2013 (K. Wang et al., 2013). Σύμφωνα με τους Zbythiewski και Buszewski 2005 (Zbytniewski and Buszewski, 2005) η τελική τιμή E_4/E_6 κοντά στα 5,7 αντανakλά τα ώριμα χουμικά οξέα.

Συνοψίζοντας, το δείγμα κομπόστ με την ατροποποίητη οινολάσπη παρουσιάζει μια σταθερότητα στον λόγο E_4/E_6 , χωρίς ιδιαίτερες μεταβολές κατά το πέρας της κομποστοποίησης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, μια αναλογία λόγου E_4/E_6 μικρότερη από 5 αντιστοιχεί στα χουμικά οξέα, δείχνοντας τον υψηλό βαθμό συμπύκνωσης των αρωματικών συστατικών. Ενώ μια αναλογία E_4/E_6 μεγαλύτερη του 6 αντιστοιχεί στην παρουσία φουλβικών οξέων, και σε υψηλές αναλογίες αλειφατικών δομών (Haddad et.al., 2015) (Haddad et al., 2015). Συνεπώς, το δείγμα κομπόστ ατροποποίητης οινολάσπης χαρακτηρίζεται από τον υψηλό βαθμό συμπύκνωσης των αρωματικών συστατικών, όπως και το δείγμα κομπόστ με τροποποιημένη οινολάσπη, χαρακτηρίστηκε επίσης από τον υψηλό βαθμό συμπύκνωσης αρωματικών συστατικών.

Όσον αφορά τα δείγματα από κομπόστ εμπορίου, παρατηρούμε ότι το 1^ο δείγμα παρουσιάζει μια αναλογία 6,075 που όπως αναφέρθηκε αντιστοιχεί στην παρουσία φουλβικών ουσιών και σε υψηλές αναλογίες αλειφατικών αναλογιών. Στη συνέχεια, η αναλογία E_4/E_6 του 2^{ου} δείγματος είναι 7. Είναι δηλαδή παρόμοια με την αναλογία του 1^{ου} δείγματος και αντιστοιχεί στην παρουσία φουλβικών ουσιών και στην υψηλή αναλογία αλειφατικών δομών. Το 3^ο δείγμα παρουσιάζει μια αναλογία 3,266. Η αναλογία αυτή αντιστοιχεί στα χουμικά οξέα και σε ένα υψηλό βαθμό συμπύκνωσης των αρωματικών ενώσεων.

Συγκριτικά με τα δείγματα κομπόστ τροποποιημένης και ατροποποίησης οινολάσπης, δεν παρουσιάζονται ιδιαίτερες αλλαγές οι τιμές που έχουν προκύψει είναι παρόμοιες και με αυτές των δειγμάτων κομπόστ του εμπορίου.

Ημέρες	E ₄ /E ₆ UW (unmodified wine lees)	E ₄ /E ₆ MW (modified wine lees)	Δείγματα εμπορίου	E ₄ /E ₆
40	5,81	6,40	1	6.075
73	6	2,00	2	7
139	5,56	2,42	3	3.266
164	5,86	5,80		

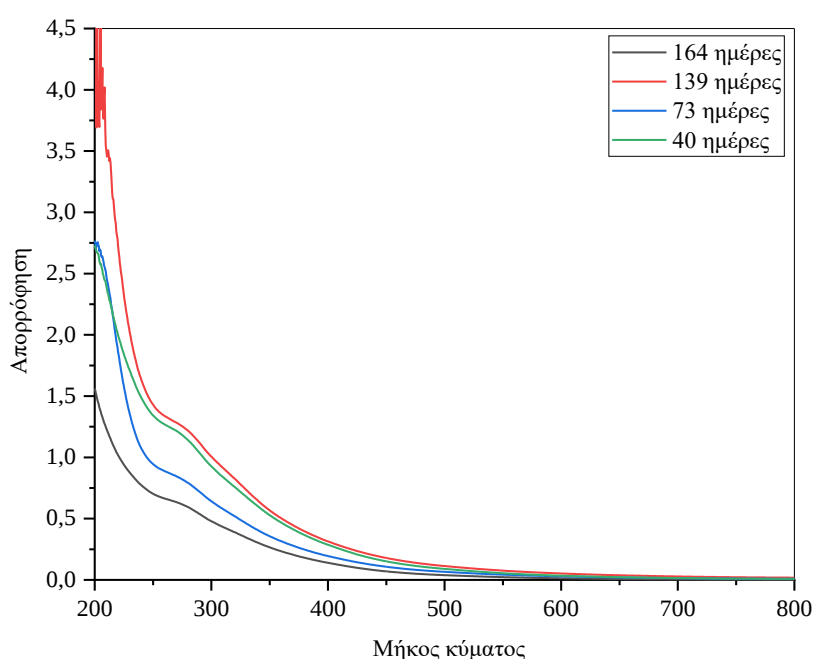
Πίνακας 3: Συγκεντρωτικός πίνακας αναλογιών E₄/E₆.

3.3.1 Απορρόφηση Abs

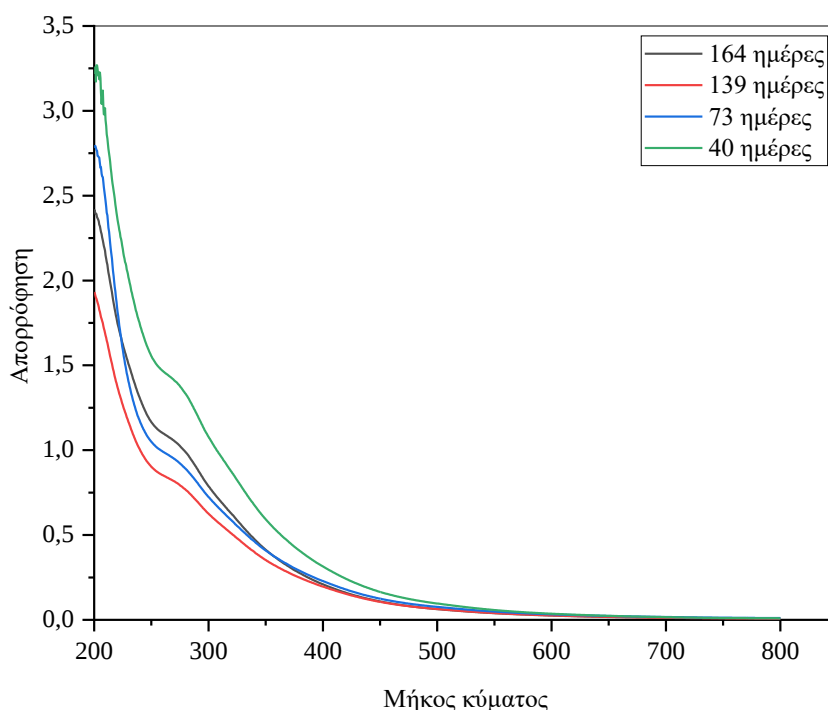
Το σχήμα της καμπύλης απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας, εξαρτάται κυρίως από τη μοριακή δομή της οργανικής ύλης και διαφορετικές οργανικές ενώσεις έχουν διαφορετική μοριακή δομή και πολυπλοκότητα. Οι φασματικές καμπύλες UV–Vis χρησιμοποιούνται συχνά για τον γενικό χαρακτηρισμό της δομής των χουμικών ουσιών καθώς παρέχουν πληροφορίες για την αφθονία συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων που περιέχονται σε αυτές τις ενώσεις. Η απορρόφηση UV–Vis των χουμικών ουσιών επηρεάζεται από τη σχετική περιεκτικότητα σε αρωματικές (C=C) και κετονικές (C=O) χαρακτηριστικές ομάδες (χρωμοφόρα) καθώς και υδροξυλικές (OH) και αμίνες (NH₂) λειτουργικές ομάδες. Γενικά, τα χρωμοφόρα (οι λειτουργικές ομάδες που περιέχουν ηλεκτρόνια που μπορούν να προωθηθούν με ειδική

απορρόφηση φωτός) που υπάρχουν στις χουμικές ουσίες (HS), υπεύθυνα για την απορρόφηση στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας, είναι κυρίως αρωματικοί δακτύλιοι διαφορετικά υποκατεστημένοι με διάφορους τύπους λειτουργικών ομάδων, συμπεριλαμβανομένων φαινόλων, καρβοξυλικών οξέων και αλειφατικών αλυσίδων (Michalska et al., 2023).

Στα παρακάτω σχήματα φαίνεται η ένταση της απορρόφησης κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης στα δείγματα κομπόστ με τροποποιημένη και ατροποποίητη οινολάσπη (Σχήμα 26 και 27 αντίστοιχα). Τόσο στο Σχήμα 26, με την τροποποιημένη οινολάσπη, όσο και στο Σχήμα 27, με την ατροποποίητη οινολάσπη φαίνεται ότι η ένταση της απορρόφησης δεν παρουσιάζει συγκεκριμένες κορυφές, αλλά μία μορφή προοδευτικής ελάττωσης της απορρόφησης από την υπεριώδη περιοχή στην ορατή. Η ελάττωση αυτή είναι χαρακτηριστική των χουμικών ουσιών, όπως αναφέρεται κ στην εργασία των Michalska et.al., 2023 (Michalska et al., 2023). Παρατηρείται όμως ένα τοπικό μέγιστο στο τμήμα 250-300 nm της υπεριώδους περιοχής.



Σχήμα 26: Διάγραμμα απορρόφησης φάσματος δείγματος κομπόστ με B9 τροποποιημένη οινολάσπη (MW) κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης.

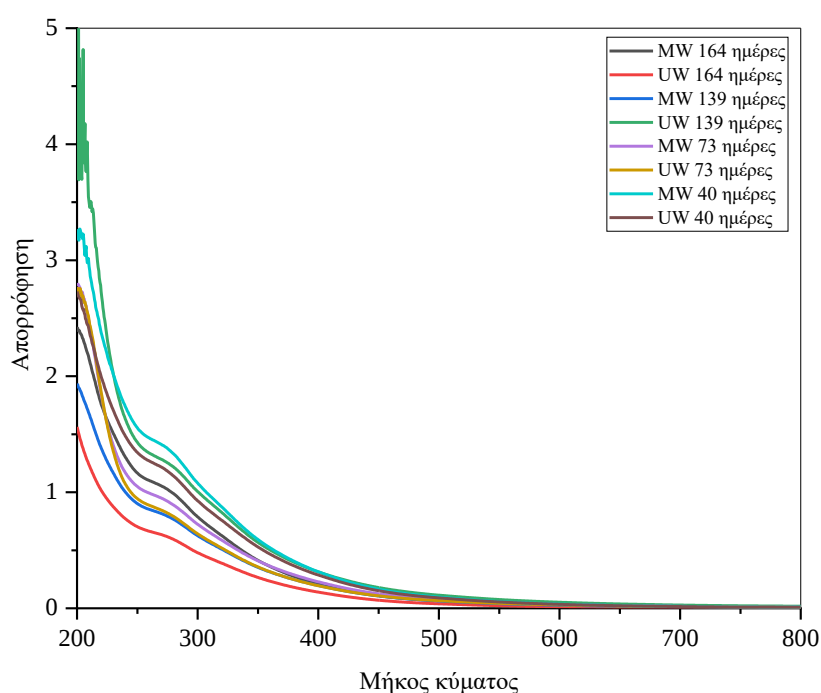


Σχήμα 27: Διάγραμμα απορρόφησης φάσματος κομπόστ με ατροποποίητη οινολάσπη (UW) κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης.

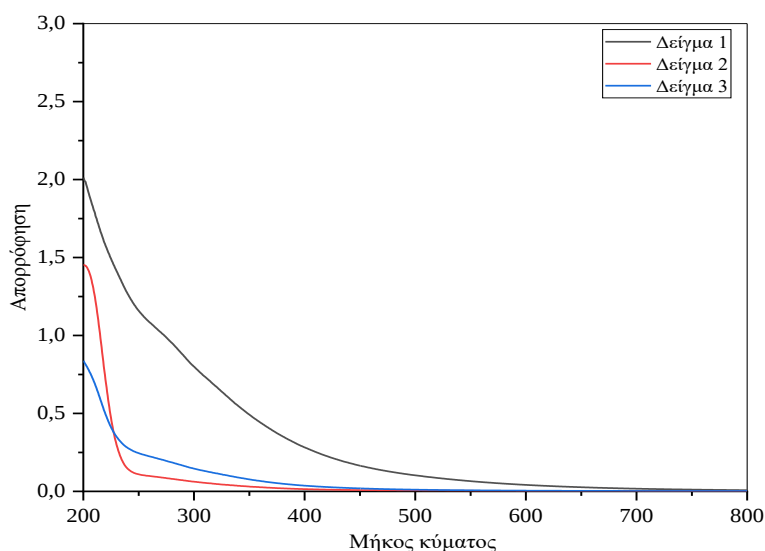
Η παρουσία αρωματικών ή ακόρεστων ενώσεων, πηγών ηλεκτρονίων, εξήγησε αυτή την κορυφή. Σύμφωνα με τους Ogner και Schnitzer (1971) (Ogner and Schnitzer, 1971) οι ομαδοποιήσεις που περιελάμβαναν τους διπλούς δεσμούς $C=C$, $C=O$ και $N=N$ ήταν η αιτία της απορρόφησης σε αυτή τη ζώνη UV. Η απορρόφηση μηκών κύματος ακτινοβολίας που κυμαίνονται από 250 έως 300 nm είναι χαρακτηριστική της απορρόφησης από τους διπλούς δεσμούς των αρωματικών ενώσεων (Domeizel et al., 2004). Το ίδιο επιβεβαιώνεται και από τους (Albrecht et al., 2011), όπου στην εργασία τους αναφέρουν ότι οι κορυφές στο φάσμα UV-Vis μεταξύ μήκους κύματος 250 έως 300 nm είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα αρωματικών ή ακόρεστων ενώσεων καθώς και η απορρόφηση του φωτός από τους διπλούς δεσμούς τους, συμπεριλαμβανομένων των $C=C$, $C=O$ και $N=N$ (Albrecht et al., 2011).

Στο Σχήμα 29 παρουσιάζονται οι απορροφήσεις τριών διαφορετικών κομπόστ εμπορίου (Δείγμα 1, Δείγμα 2, Δείγμα 3) (Αναγνώστου, Biosolids1, Biosolids2), ώστε να συγκριθούν με τα κομπόστ με την τροποποιημένη και ατροποποίητη οινολάσπη.

Παρατηρώντας το διάγραμμα βλέπουμε ότι η απορρόφηση στο κομπόστ Δείγμα 1, ακολουθεί μια προοδευτική μείωση καθώς αυξάνεται το μήκος κύματος, χωρίς να παρουσιάζει κάποιο μέγιστο. Στη συνέχεια, στο Δείγμα 2 κομπόστ παρατηρείται μια απότομη μείωση στην τιμή της απορρόφησης και μετά σταθεροποιείται, δείχνοντας όμως μικρότερο εύρος απορρόφησης, από 200 nm έως 400 nm. Τέλος, στο τρίτο δείγμα κομπόστ, η απορρόφηση ακολουθεί μια μείωση κατά την αύξηση του μήκους κύματος, χωρίς να παρουσιάζεται κάποιο τοπικό μέγιστο, και το εύρος απορρόφησης είναι από τα 200 nm έως τα 500 nm.



Σχήμα 28: Συνολικό διάγραμμα απορρόφησης φάσματος κομπόστ με τροποποιημένη (MW) και ατροποποίητη οινολάσπη (UW) κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης.



Σχήμα 29: Διάγραμμα απορρόφησης δειγμάτων από κομπόστ εμπορίου (Αναγνώστου, Biosolids1, Biosolids2).

3.4 Στοιχειακή ανάλυση

Σύμφωνα με την στοιχειακή ανάλυση για το δείγμα κομπόστ με την ατροποποίητη οινολάσπη όπως φαίνεται στον Πίνακα 4 η αναλογία C/N δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή καθώς από 12,71 καταλήγει σε 12,15 στο τέλος της κομποστοποίησης. Επίσης, το N και το H παραμένουν σχεδόν σταθερά, ενώ ο C μειώθηκε από 61,27 σε 56,79 στο τέλος της κομποστοποίησης.

Όσον αφορά το δείγμα κομπόστ με την τροποποιημένη οινολάσπη βρέθηκαν παρόμοια αποτελέσματα. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5, η αναλογία C/N αυξήθηκε από 11,83 σε 12,38.

Σε όλα τα δείγματα προσδιορίστηκαν τα %N, %C και %H. Ο αρχικός λόγος C/N των πρώτων υλών ήταν 30. Κατά τη διάρκεια της περιόδου δειγματοληψίας παρατηρήθηκαν παρόμοιες τιμές και στα δύο υποστρώματα με μικρές διακυμάνσεις. Οι μέσες τιμές στα δείγματα με ατροποποίητη και τροποποιημένη οινολάσπη είναι 11,95 ($\pm 0,72$) και 11,90 ($\pm 0,64$) αντίστοιχα. Γενικά, η μείωση του λόγου C/N κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης οφείλεται στο χαμηλότερο ρυθμό

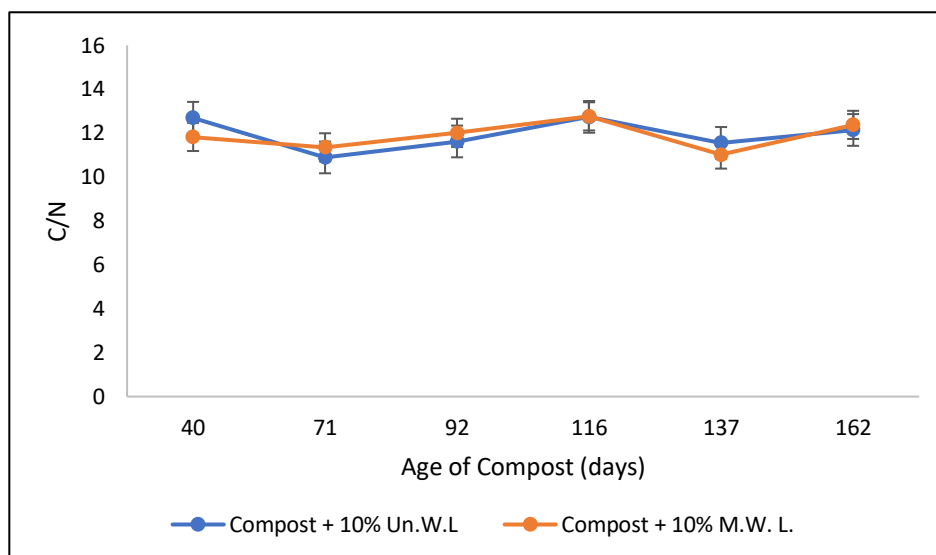
ανοργανοποίησης του N σε σχέση με αυτόν του C. Ένας χαμηλός λόγος C/N υποδηλώνει υψηλότερη περιεκτικότητα σε χουμικές ουσίες, η οποία χαρακτηρίζει ένα προϊόν καλής ποιότητας για χρήση ως εδαφοβελτιωτικό. Γενικά, τιμές κάτω του 20 θεωρούνται κατάλληλες για τη γεωργική χρήση του κομπόστ, καθώς είναι ενδεικτικές ότι έχει επιτευχθεί βιοσταθερότητα.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης δειγμάτων κομπόστ με την προσθήκη ατροποποίησης οινολάσπης.

Δείγματα	N %	C %	H %	C/N
Ιανουάριος	4,90	61,27	5,77	12,71
Φεβρουάριος	5,43	58,30	6,24	10,90
Μάρτιος	4,74	55,11	5,86	11,62
Απρίλιος	3,79	47,78	4,82	12,74
Μάιος	5,42	62,28	7,36	11,56
Ιούνιος	4,67	56,79	5,84	12,15

Πίνακας 5: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης δειγμάτων κομπόστ με την προσθήκη τροποποιημένης οινολάσπης.

Δείγματα	N %	C %	H %	C/N
Ιανουάριος	3,79	44,88	4,75	11,83
Φεβρουάριος	4,82	54,74	6,27	11,36
Μάρτιος	3,63	43,66	4,71	12,02
Απρίλιος	4,69	59,82	5,75	12,77
Μάιος	6,14	67,71	8,99	11,03
Ιούνιος	3,52	43,56	4,62	12,38



Διάγραμμα 10: Μεταβολή του λόγου C/N στο κομπόστ με την προσθήκη μη τροποποιημένης και τροποποιημένης οινολάσπης κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης.

3.5 pH ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η μέση τιμή του pH των κομπόστ με ατροποποίητη και τροποποιημένη οινολάσπη βρισκόταν στην αλκαλική περιοχή (8,89 και 9,35 αντίστοιχα), γεγονός που θα καθιστούσε ίσως χρήσιμη την εφαρμογή τους με στόχο τη βελτίωση της οξύτητας του εδάφους. Παρόμοιες τιμές pH καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης μιγμάτων από στέμφυλα σταφυλιών/καρπούζι.

Ο μέσος όρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του τελικού κομπόστ ήταν $3,83 \text{ mS cm}^{-1}$ και $2,60 \text{ mS cm}^{-1}$ για τα δείγματα με ατροποποίητη και τροποποιημένη οινολάσπη αντίστοιχα. Γενικά, οι μετρούμενες τιμές είναι μικρότερες από 4 mS cm^{-1} που θεωρείται η μέγιστη τιμή EC για τη χρήση του προϊόντος ως εδαφοβελτιωτικό, επειδή οι υψηλότερες αγωγιμότητες μπορεί να είναι επιζήμιες για τις ρίζες των φυτών.

Πίνακας 4. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά κομπόστ.

Παράμετρος	Κομπόστ U.T		Κομπόστ T.	
	Ιανουάριος	Ιούνιος	Ιανουάριος	Ιούνιος
pH	8,0	8,9	9,8	9,6
EC (mS cm ⁻¹)	5,78	3,86	1,18	2,19

Συμπεράσματα

Όσον αφορά τη μέτρηση ATR-FTIR για τα δείγματα κομπόστ με τροποποιημένη και ατροποποίητη οινολάσπη εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα. Και στα δύο δείγματα κομπόστ με τροποποιημένη και ατροποποίητη οινολάσπη, στο τέλος της κομποστοποίησης σχηματίζεται η κορυφή στα 3300 cm^{-1} που είναι χαρακτηριστική κορυφή των χουμικών ουσιών. Η κορυφή στα 1650 cm^{-1} , που σχηματίζεται προς το τέλος της κομποστοποίησης, εμφανίζεται τόσο στα δείγματα με τροποποιημένη όσο και σ' αυτά με ατροποποίητη οινολάσπη παρουσιάζοντας μείωση. Σχετικά με τις μετρήσεις που έγιναν σε τρία δείγματα από κομπόστ εμπορίου ώστε να συγκριθούν με τα κομπόστ τροποποιημένης και ατροποποίητης οινολάσπης, προέκυψε το εξής συμπέρασμα. Παρουσιάστηκε παρόμοια συμπεριφορά και κορυφές με τη διαφορά ότι στα δείγματα εμπορίου δεν εμφανίστηκε η κορυφή στα 3300 cm^{-1} που είναι χαρακτηριστική των OH. Επίσης υπολογίστηκαν οι αναλογίες 1650/2845, 1525/2925, 2920/1640 ώστε να υπολογισθεί ο βαθμός αρωματικότητας.

Όσον αφορά τη φασματοσκοπία φθορισμού μετρήθηκαν τα δείγματα κομπόστ τροποποιημένης και ατροποποίητης οινολάσπης, τόσο σε υδατοδιαλυτό εκχύλισμα κομπόστ όσο και σε στερεό δείγμα προκειμένου να συγκριθούν. Καθώς και Μετρήθηκαν επίσης και τρία δείγματα από κομπόστ εμπορίου ώστε να συγκριθούν τα αποτελέσματα. Αρχικά, το δείγμα κομπόστ με την τροποποιημένη οινολάσπη χαρακτηρίστηκε από την εμφάνιση τριών κορυφών κατά το πέρας της κομποστοποίησης. Αυτές οι κορυφές αντιστοιχίστηκαν με την παρουσία φλαβονοειδών, χουμικών και φουλβικών ουσιών. Η κορυφή των φλαβονοειδών εμφανίστηκε στην αρχή της κομποστοποίησης, ενώ οι χουμικές και φουλβικές ενώσεις εμφανίστηκαν την 73 ημέρα και σταδιακά αύξησαν την έντασή τους έως το τέλος της κομποστοποίησης. Απ την άλλη, το δείγμα κομπόστ με την ατροποποίητη οινολάσπη, δεν έδειξε την ύπαρξη φλαβονοειδών ουσιών. Παρουσιάστηκαν όμως οι κορυφές που αντιστοιχούν στις χουμικές και φουλβικές ουσίες απ την αρχή της κομποστοποίησης έως το τέλος όπου και παρατηρήθηκε αύξηση στην ένταση των χουμικών ουσιών και μια μικρή πτώση στην ένταση των φουλβικών ουσιών. Τα αποτελέσματα των δειγμάτων κομπόστ του εμπορίου έχουν αναμενόμενο αποτέλεσμα, με την έντονη παρουσία των χουμικών και φουλβικών ουσιών. Αυτό επιβεβαιώνει την ωριμότητα των κομπόστ και την κατάλληλη χρήση τους ως

εδαφοβελτιωτικό. Όσον αφορά το στερεό δείγμα από κομπόστ με τροποποιημένη και ατροποποίητη οινολάσπη που μετρήθηκε, τα φάσματα που λήφθηκαν ήταν πανομοιότυπα καθώς δεν παρουσίασαν κάποια μεταβολή μεταξύ τους. Οι κορυφές που εμφανίστηκαν αποδόθηκαν σε φουλβικές ενώσεις. Όσον αφορά την ανάλυση παράλληλων παραγόντων (PARAFAC) που εφαρμόστηκε για τα φάσματα φθορισμού στην αρχή και στο τέλος της κομποστοποίησης προέκυψε ότι για τα δείγματα στην αρχή της κομποστοποίησης το μοντέλο επικύρωσε 2 συστατικά. Το συστατικό 1 το οποίο παρουσιάζει μία κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης στα 300-350 nm και εκπομπής στα 430-500 nm, όπου αποδόθηκε σε χουμικές ενώσεις. Και μία δευτερεύον κορυφή με μήκος κύματος διέγερσης στα 250 nm και εκπομπής στα 450-500 nm, που αποδόθηκε σε φουλβικές ενώσεις. Για τα δείγματα στο τέλος της κομποστοποίησης το μοντέλο επικύρωσε 3 συστατικά. Το 1^ο αντιστοιχίστηκε σε χουμικές και φουλβικές ενώσεις, το 2^ο σε χουμικές ουσίες, και το 3^ο σε φλαβονόλες.

Συνοψίζοντας, μπορούμε να καταλήξουμε στα παρακάτω κύρια συμπεράσματα.

- ✓ Τα φάσματα απορρόφησης τόσο για το κομπόστ με τροποποιημένη οινολάσπη όσο και για το κομπόστ με ατροποποίητη οινολάσπη παρουσίασαν ένα τοπικό μέγιστο στο τμήμα 250-300 nm της υπεριώδους περιοχής. Η απορρόφηση σε αυτό το μήκος κύματος είναι χαρακτηριστική της απορρόφησης από τους διπλούς δεσμούς των αρωματικών ενώσεων. Η κομποστοποίηση της βιομάζας αμπελώνα σε συνδυασμό με απόβλητα οινοποιείου (οινολάσπη), είναι μια επιτυχημένη διαδικασία αξιοποίησής τους που οδηγεί στην παραγωγή ενός προϊόντος καλής ποιότητας.
- ✓ Η αξιολόγηση της ωριμότητας και της σταθερότητας του κομπόστ με φυσικοχημικό και φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό έδειξε ότι τα χρησιμοποιούμενα οργανικά απόβλητα βιοαποικοδομήθηκαν και μετατράπηκαν σε ενώσεις χρήσιμες για τις ιδιότητες του κομπόστ.
- ✓ Ο μετρούμενος λόγος C/N παρουσίασε μείωση κατά τη διάρκεια της διεργασίας που οδήγησε σε ένα σταθερό προϊόν.
- ✓ Ο λόγος των απορροφήσεων υπεριώδους-ορατού (E4/E6) αυξήθηκε σύμφωνα με την πρόοδο της χουμοποίησης.

- ✓ Οι χαμηλές λαμβανόμενες τιμές αγωγιμότητας και το pH στην αλκαλική περιοχή υποδεικνύουν ένα τελικό προϊόν με πιθανή ευεργετική επίδραση εάν χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό.
- ✓ Τα φάσματα φθορισμού έδειξαν ότι η διαλυμένη οργανική ύλη του τελικού κομπόστ δεν επηρεάστηκε από την αρχική προσθήκη ενζυμικά τροποποιημένης οινολάσπης σε σύγκριση με τη μη τροποποιημένη οινολάσπη.
- ✓ Τα δύο συστατικά που ταυτοποιήθηκαν έδειξαν την παρουσία χουμικών ενώσεων, γεγονός που ήρθε σε συμφωνία με τις χαμηλές τιμές του λόγου E4/E6 που παρατηρήθηκαν και οδηγούν σε ένα ώριμο προϊόν.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abbas, O., Pissard, A., Baeten, V., 2020. Near-infrared, mid-infrared, and Raman spectroscopy, in: *Chemical Analysis of Food*. Elsevier, pp. 77–134.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813266-1.00003-6>
- Abid, W., Mahmoud, I. Ben, Masmoudi, S., Triki, M.A., Mounier, S., Ammar, E., 2020. Physico-chemical and spectroscopic quality assessment of compost from date palm (*Phoenix dactylifera* L.) waste valorization. *J Environ Manage* 264.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110492>
- Ahmad, B., Yadav, V., Yadav, A., Rahman, M.U., Yuan, W.Z., Li, Z., Wang, X., 2020. Integrated biorefinery approach to valorize winery waste: A review from waste to energy perspectives. *Science of the Total Environment* 719.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137315>
- Ait Baddi, G., Hafidi, M., Cegarra, J., Albuquerque, J.A., González, J., Gilard, V., Revel, J.C., 2004. Characterization of fulvic acids by elemental and spectroscopic (FTIR and ¹³C-NMR) analyses during composting of olive mill wastes plus straw. *Bioresour Technol* 93, 285–290. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.10.026>
- Alañón, M.E., Alarcón, M., Marchante, L., Díaz-Maroto, M.C., Pérez-Coello, M.S., 2017. Extraction of natural flavorings with antioxidant capacity from cooperage by-products by green extraction procedure with subcritical fluids. *Ind Crops Prod* 103, 222–232.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.050>
- Albrecht, R., Le Petit, J., Terrom, G., Périsol, C., 2011. Comparison between UV spectroscopy and nirs to assess humification process during sewage sludge and green wastes co-composting. *Bioresour Technol* 102, 4495–4500.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.053>
- Albrecht, R., Verrecchia, E., Pfeifer, H.R., 2015. The use of solid-phase fluorescence spectroscopy in the characterisation of organic matter transformations. *Talanta* 134, 453–459. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.056>
- Alidadi, H., Najafpoor, A.A., Hosseinzadeh, A., Dolatabadi Takabi, M., Esmaili, H., Zanganeh, J., Piranloo, F.G., 2016. Waste recycling by vermicomposting: Maturity and quality assessment via dehydrogenase enzyme activity, lignin, water soluble carbon, nitrogen, phosphorous and other indicators. *J Environ Manage* 182, 134–140.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.025>
- Amir, S., Hafidi, M., Bailly, J.-R., Revel, J.-C., 2003. Characterization of humic acids extracted from sewage sludge during composting and of their Sephadex® gel fractions. *Agronomie* 23, 269–275. <https://doi.org/10.1051/agro:2002090>
- Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G., Revel, J., Revel, J.-C., 2005. Structural changes in lipid-free humic acids during composting of sewage sludge. *Int Biodeterior Biodegradation* 55.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2005.01.001>

- Amir, S., Jouraiphy, A., Meddich, A., El Gharous, M., Winterton, P., Hafidi, M., 2010. Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. *J Hazard Mater* 177, 524–529.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.064>
- Andersen, C.M., Bro, R., 2003. Practical aspects of PARAFAC modeling of fluorescence excitation-emission data. *J Chemom.* <https://doi.org/10.1002/cem.790>
- Andersen, M.K., Hauggaard-Nielsen, H., Weiner, J., Jensen, E.S., 2007. Competitive dynamics in two- and three-component intercrops. *Journal of Applied Ecology* 44, 545–551.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2664.2007.01289.x>
- Antízar-Ladislao, B., Lopez-Real, J., Beck, A.J., 2006. Investigation of organic matter dynamics during in-vessel composting of an aged coal-tar contaminated soil using fluorescence excitation-emission spectroscopy. *Chemosphere* 64, 839–847.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.036>
- Aparna, C., Saritha, P., Himabindu, V., Anjaneyulu, Y., 2008. Techniques for the evaluation of maturity for composts of industrially contaminated lake sediments. *Waste Management* 28, 1773–1784. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.07.008>
- Azim, K., Soudi, B., Boukhari, S., Perissol, C., Roussos, S., Thami Alami, I., 2018. Composting parameters and compost quality: a literature review. *Organic Agriculture.*
<https://doi.org/10.1007/s13165-017-0180-z>
- Bahram, M., Bro, R., Stedmon, C., Afkhami, A., 2006. Handling of Rayleigh and Raman scatter for PARAFAC modeling of fluorescence data using interpolation. *J Chemom* 20, 99–105.
<https://doi.org/10.1002/cem.978>
- Bauer, C., Sharma, A.K., Willer, U., Burgmeier, J., Braunschweig, B., Schade, W., Blaser, S., Hvozda, L., Müller, A., Holl, G., 2008. Potentials and limits of mid-infrared laser spectroscopy for the detection of explosives. *Applied Physics B* 92, 327–333.
<https://doi.org/10.1007/s00340-008-3134-z>
- Bernal, M.P., Alburquerque, J.A., Moral, R., 2009. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresour Technol* 100, 5444–5453. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.027>
- Bernal, M.P., Faredes, C., Sbnchez-Monedero, M.A., Cegarra, J., 1998. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes, *Bioresourc Technology.*
- Buffle, Jacques., Greter, F.L., Haerdi, Werner., 1977. Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes. *Anal Chem* 49, 216–222. <https://doi.org/10.1021/ac50010a012>
- Campitelli, P., Ceppi, S., 2008. Effects of composting technologies on the chemical and physicochemical properties of humic acids. *Geoderma* 144, 325–333.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.12.003>

- Carballo, T., Gil, M.V., Gómez, X., González-Andrés, F., Morán, A., 2008. Characterization of different compost extracts using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis. *Biodegradation* 19, 815–830. <https://doi.org/10.1007/s10532-008-9184-4>
- Chan, M.T., Selvam, A., Wong, J.W.C., 2016. Reducing nitrogen loss and salinity during “struvite” food waste composting by zeolite amendment. *Bioresour Technol* 200, 838–844. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.093>
- Chang, Y.T., Lee, C.H., Hsieh, C.Y., Chen, T.C., Jien, S.H., 2023. Using Fluorescence Spectroscopy to Assess Compost Maturity Degree during Composting. *Agronomy* 13. <https://doi.org/10.3390/agronomy13071870>
- Chefetz, B., Hatcher, P.G., Hadar, Y., Chen, Y., 1996a. Chemical and Biological Characterization of Organic Matter during Composting of Municipal Solid Waste. *J Environ Qual* 25, 776–785. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500040018x>
- Chefetz, B., Hatcher, P.G., Hadar, Y., Chen, Y., 1996b. Chemical and Biological Characterization of Organic Matter during Composting of Municipal Solid Waste. *J Environ Qual* 25, 776–785. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500040018x>
- Chen, L., Chen, Yaoning, Li, Y., Liu, Y., Jiang, H., Li, H., Yuan, Y., Chen, Yanrong, Zou, B., 2023. Improving the humification by additives during composting: A review. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.12.040>
- Chen, M., Xu, P., Zeng, G., Yang, C., Huang, D., Zhang, J., 2015. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs. *Biotechnol Adv*. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.05.003>
- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K., 2003. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environ Sci Technol* 37, 5701–5710. <https://doi.org/10.1021/es034354c>
- Chen, Y., Schnitzer, M., 1976. Viscosity Measurements on Soil Humic Substances. *Soil Science Society of America Journal* 40, 866–872. <https://doi.org/10.2136/sssaj1976.03615995004000060021x>
- Chia, W.Y., Chew, K.W., Le, C.F., Lam, S.S., Chee, C.S.C., Ooi, M.S.L., Show, P.L., 2020. Sustainable utilization of biowaste compost for renewable energy and soil amendments. *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115662>
- Christensen, J., Becker, E.M., Frederiksen, C.S., 2005. Fluorescence spectroscopy and PARAFAC in the analysis of yogurt. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 75, 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.07.007>
- Coates, J., 2000. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>

- Contreras, M. del M., Romero-García, J.M., López-Linares, J.C., Romero, I., Castro, E., 2022. Residues from grapevine and wine production as feedstock for a biorefinery. *Food and Bioproducts Processing* 134, 56–79. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2022.05.005>
- Crozier, A., Clifford, M.N., Ashihara, H., 2006. *Plant Secondary Metabolites: Occurrence, Structure and Role in the Human Diet*. Blackwell Pub., Oxford, Ames, Iowa.
- Da Ros, C., Cavinato, C., Bolzonella, D., Pavan, P., 2016. Renewable energy from thermophilic anaerobic digestion of winery residue: Preliminary evidence from batch and continuous lab-scale trials. *Biomass Bioenergy* 91, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.05.017>
- de Andrade Bulos, R.B., da Gama Paz, F., Machado, C.G., Tavares, P.P.L.G., de Souza, C.O., Umsza-Guez, M.A., 2023. Scientific and technological research on the use of wine lees. *Food Production, Processing and Nutrition*. <https://doi.org/10.1186/s43014-023-00137-0>
- de Bertoldi, M., Vallini, G., Pera, A., 1983. The biology of composting: A review. *Waste Management & Research* 1, 157–176.
- De Melo, B.A.G., Motta, F.L., Santana, M.H.A., 2016. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
- Delgado-Torre, M.P., Ferreira-Vera, C., Priego-Capote, F., Pérez-Juan, P.M., Luque De Castro, M.D., 2012. Comparison of accelerated methods for the extraction of phenolic compounds from different vine-shoot cultivars. *J Agric Food Chem* 60, 3051–3060. <https://doi.org/10.1021/jf205078k>
- Domeizel, M., Khalil, A., Prudent, P., 2004. UV spectroscopy: A tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost. *Bioresour Technol* 94, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.11.026>
- Dou, S., Shan, J., Song, X., Cao, R., Wu, M., Li, C., Guan, S., 2020. Are humic substances soil microbial residues or unique synthesized compounds? A perspective on their distinctiveness. *Pedosphere* 30, 159–167. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(20\)60001-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(20)60001-7)
- Droussi, Z., D’orazio, V., Provenzano, M.R., Hafidi, M., Ouattmane, A., 2009. Study of the biodegradation and transformation of olive-mill residues during composting using FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry. *J Hazard Mater* 164, 1281–1285. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.081>
- El Achkar, J.H., Lendormi, T., Hobaike, Z., Salameh, D., Louka, N., Maroun, R.G., Lanoisellé, J.L., 2016. Anaerobic digestion of grape pomace: Biochemical characterization of the fractions and methane production in batch and continuous digesters. *Waste Management* 50, 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.02.028>
- El Fels, L., El Ouaquoudi, F.-Z., Barje, F., Hafidi, M., Ouhdouch, Y., 2014. Two culture approaches used to determine the co-composting stages by assess of the total

- microflora changes during sewage sludge and date palm waste co-composting. *J Environ Health Sci Eng* 12, 132. <https://doi.org/10.1186/s40201-014-0132-4>
- Epelde, L., Jauregi, L., Urrea, J., Ibarretxe, L., Romo, J., Goikoetxea, I., Garbisu, C., 2018. Characterization of Composted Organic Amendments for Agricultural Use. *Front Sustain Food Syst* 2. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2018.00044>
- Fialho, L.L., da Silva, W.T.L., Milori, D.M.B.P., Simões, M.L., Martin-Neto, L., 2010. Characterization of organic matter from composting of different residues by physicochemical and spectroscopic methods. *Bioresour Technol* 101, 1927–1934. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.039>
- Finore, I., Feola, A., Russo, L., Cattaneo, A., Di Donato, P., Nicolaus, B., Poli, A., Romano, I., 2023. Thermophilic bacteria and their thermozymes in composting processes: a review. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. <https://doi.org/10.1186/s40538-023-00381-z>
- Fuentes, M., Baigorri, R., González-Gaitano, G., García-Mina, J.M., 2007. The complementary use of ¹H NMR, ¹³C NMR, FTIR and size exclusion chromatography to investigate the principal structural changes associated with composting of organic materials with diverse origin. *Org Geochem* 38, 2012–2023. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.08.007>
- Gao, M., Li, B., Yu, A., Liang, F., Yang, L., Sun, Y., 2010. The effect of aeration rate on forced-aeration composting of chicken manure and sawdust. *Bioresour Technol* 101, 1899–1903. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.027>
- Geissdoerfer, M., Savaget, P., Bocken, N.M.P., Hultink, E.J., 2017. The Circular Economy – A new sustainability paradigm? *J Clean Prod*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.048>
- Gerke, J., 2018. Concepts and misconceptions of humic substances as the stable part of soil organic matter: A review. *Agronomy*. <https://doi.org/10.3390/agronomy8050076>
- Giada, M. de L.R., 2014. An approach about in vitro antioxidant capacity of plant foods and beverages. *DEMETERA: food, nutrition & Health* 9. <https://doi.org/10.12957/demetra.2014.8256>
- Gonawala, S.S., Jardosh, H., 2018. Organic Waste in Composting: A brief review. *International Journal of Current Engineering and Technology* 8. <https://doi.org/10.14741/ijcet.v8i01.10884>
- González, M., Barrios, S., Budelli, E., Pérez, N., Lema, P., Heinzen, H., 2020. Ultrasound assisted extraction of bioactive compounds in fresh and freeze-dried *Vitis vinifera* cv Tannat grape pomace. *Food and Bioproducts Processing* 124, 378–386. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.09.012>
- Griffith, S.M., Schnitzer, M., 1975. Analytical Characteristics of Humic and Fulvic Acids Extracted from Tropical Volcanic Soils. *Soil Science Society of America Journal* 39, 861–867. <https://doi.org/10.2136/sssaj1975.03615995003900050023x>

- Guo, R., Li, G., Jiang, T., Schuchardt, F., Chen, T., Zhao, Y., Shen, Y., 2012. Effect of aeration rate, C/N ratio and moisture content on the stability and maturity of compost. *Bioresour Technol* 112, 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.099>
- Guo, X. xia, Liu, H. tao, Wu, S. biao, 2019. Humic substances developed during organic waste composting: Formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.137>
- Hachicha, S., Sellami, F., Cegarra, J., Hachicha, R., Drira, N., Medhioub, K., Ammar, E., 2009. Biological activity during co-composting of sludge issued from the OMW evaporation ponds with poultry manure-Physico-chemical characterization of the processed organic matter. *J Hazard Mater* 162, 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.053>
- Haddad, N.M., Brudvig, L.A., Clobert, J., Davies, K.F., Gonzalez, A., Holt, R.D., Lovejoy, T.E., Sexton, J.O., Austin, M.P., Collins, C.D., Cook, W.M., Damschen, E.I., Ewers, R.M., Foster, B.L., Jenkins, C.N., King, A.J., Laurance, W.F., Levey, D.J., Margules, C.R., Melbourne, B.A., Nicholls, A.O., Orrock, J.L., Song, D.-X., Townshend, J.R., 2015. Habitat fragmentation and its lasting impact on Earth's ecosystems. *Sci Adv* 1. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500052>
- Hatcher, P.G., Spiker, E.C., 1988. Effective degradation of plant biomolecules. Humic substances and their role in the environment. John Wiley & Sons, New York.
- He, X.-S., Xi, B.-D., Li, W.-T., Gao, R.-T., Zhang, H., Tan, W.-B., Huang, C.-H., 2015. Insight into the composition and evolution of compost-derived dissolved organic matter using high-performance liquid chromatography combined with Fourier transform infrared and nuclear magnetic resonance spectra. *J Chromatogr A* 1420, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.09.093>
- He, X.S., Xi, B.D., Li, X., Pan, H.W., An, D., Bai, S.G., Li, D., Cui, D.Y., 2013. Fluorescence excitation-emission matrix spectra coupled with parallel factor and regional integration analysis to characterize organic matter humification. *Chemosphere* 93, 2208–2215. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.04.039>
- He, X.S., Xi, B.D., Pan, H.W., Li, X., Li, D., Cui, D.Y., Tang, W. Bin, Yuan, Y., 2014. Characterizing the heavy metal-complexing potential of fluorescent water-extractable organic matter from composted municipal solid wastes using fluorescence excitation-emission matrix spectra coupled with parallel factor analysis. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 7973–7984. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2751-9>
- Higa, T., Parr, J.F., 1994. Beneficial and effective microorganisms for a sustainable agriculture and environment.
- Hilkiah Igoni, A., Ayotamuno, M.J., Eze, C.L., Ogaji, S.O.T., Probert, S.D., 2008. Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste. *Appl Energy* 85, 430–438. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2007.07.013>

- Ho, T.T.K., Tra, V.T., Le, T.H., Nguyen, N.-K.-Q., Tran, C.-S., Nguyen, P.-T., Vo, T.-D.-H., Thai, V.-N., Bui, X.-T., 2022. Compost to improve sustainable soil cultivation and crop productivity. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 6, 100211. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100211>
- Hou, J., Li, M., Xia, T., Hao, Y., Ding, J., Liu, D., Xi, B., Liu, H., 2016. Simultaneous removal of ammonia and hydrogen sulfide gases using biofilter media from the biodehydration stage and curing stage of composting. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 20628–20636. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7238-4>
- Hsu, J.-H., Lo, S.-L., 1999. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure. *Environmental Pollution* 104, 189–196. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00193-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00193-6)
- Huang, G.F., Wong, J.W.C., Wu, Q.T., Nagar, B.B., 2004. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. *Waste Management* 24, 805–813. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.03.011>
- Huang, J., Han, L., Huang, G., 2019. Characterization of digestate composting stability using fluorescence EEM spectroscopy combining with PARAFAC. *Waste Management and Research* 37, 486–494. <https://doi.org/10.1177/0734242X19828181>
- Inbar, Y., Chen, Y., Hadar, Y., 1989. Solid-state Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopy of Composted Organic Matter. *Soil Science Society of America Journal* 53, 1695–1701. <https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300060014x>
- Inbar, Y., Hadar, Y., Chen, Y., 1992. Characterization of humic substances formed during the composting of solid wastes from wineries*, *The Science of the Total Environment*.
- Islam, M.A., Morton, D.W., Johnson, B.B., Angove, M.J., 2020. Adsorption of humic and fulvic acids onto a range of adsorbents in aqueous systems, and their effect on the adsorption of other species: A review. *Sep Purif Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116949>
- Kong, X., Luo, G., Yan, B., Su, N., Zeng, P., Kang, J., Zhang, Y., Xie, G., 2023. Dissolved organic matter evolution can reflect the maturity of compost: Insight into common composting technology and material composition. *J Environ Manage* 326, 116747. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116747>
- Kononova, M.M., 1966. *Soil organic matter; its nature, its role in soil formation and in soil fertility*. Pergamon Press Ltd., Oxford, NY.
- Kopeć, M., Gondek, K., Mierzwa-Hersztek, M., Zaleski, T., 2016. Effect of the composting process on physical and energetic changes in compost, *Acta Agroph.*
- Koul, B., Yakoob, M., Shah, M.P., 2022. Agricultural waste management strategies for environmental sustainability. *Environ Res* 206. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112285>

- Kučerík, J., Bursáková, P., Průšová, A., Grebíková, L., Schaumann, G.E., 2012. Hydration of humic and fulvic acids studied by DSC, in: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. pp. 451–459. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2178-1>
- Lazcano, C., Gómez-Brandón, M., Domínguez, J., 2008. Comparison of the effectiveness of composting and vermicomposting for the biological stabilization of cattle manure. *Chemosphere* 72, 1013–1019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.016>
- Li, D., He, X.S., Xi, B.D., Wei, Z.M., Pan, H.W., Cui, D.Y., 2014. Study on UV-Visible spectra characteristic of dissolved organic matter during municipal solid waste composting, in: *Advanced Materials Research*. pp. 840–849. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.878.840>
- Li, Z., Lu, H., Ren, L., He, L., 2013. Experimental and modeling approaches for food waste composting: A review. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.064>
- Lim, S.L., Wu, T.Y., 2015. Determination of maturity in the vermicompost produced from palm oil mill effluent using spectroscopy, structural characterization and thermogravimetric analysis. *Ecol Eng* 84, 515–519. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.09.050>
- Loffredo, E., Berloco, M., Casulli, F., Senesi, N., 2007. In vitro assessment of the inhibition of humic substances on the growth of two strains of *Fusarium oxysporum*. *Biol Fertil Soils* 43, 759–769. <https://doi.org/10.1007/s00374-006-0160-z>
- Loffredo, E., Senesi, N., 2009. In vitro and in vivo assessment of the potential of compost and its humic acid fraction to protect ornamental plants from soil-borne pathogenic fungi. *Sci Hortic* 122, 432–439. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2009.05.030>
- Lv, B., Xing, M., Zhao, C., Yang, J., Xiang, L., 2014. Towards understanding the stabilization process in vermicomposting using PARAFAC analysis of fluorescence spectra. *Chemosphere* 117, 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.089>
- Mahapatra, S., Ali, M.H., Samal, K., 2022. Assessment of compost maturity-stability indices and recent development of composting bin. *Energy Nexus*. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100062>
- Maillard, L.C., 1912. Action des acides amines sur les sucres; formation de melanoidines par voie méthodique [Action of amino acids on sugars. Formation of melanoidins in a methodical way]. *Comptes Rendus* 154, 66–68.
- Marhuenda-Egea, F.C., Martínez-Sabater, E., Jordá, J., Moral, R., Bustamante, M.A., Paredes, C., Pérez-Murcia, M.D., 2007. Dissolved organic matter fractions formed during composting of winery and distillery residues: Evaluation of the process by fluorescence excitation-emission matrix. *Chemosphere* 68, 301–309. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.075>
- Martín, A.P.S., Marhuenda-Egea, F.C., Bustamante, M.A., Curaqueo, G., 2023. Spectroscopy Techniques for Monitoring the Composting Process: A Review. *Agronomy*. <https://doi.org/10.3390/agronomy13092245>

- Martínez-Sabater, E., Bustamante, M.A., Marhuenda-Egea, F.C., El-Khattabi, M., Moral, R., Lorenzo, E., Paredes, C., Gálvez, L.N., Jordá, J.D., 2009. Study of the evolution of organic matter during composting of winery and distillery residues by classical and chemometric analysis. *J Agric Food Chem* 57, 9613–9623. <https://doi.org/10.1021/jf901027v>
- Mattson, S., Koutler Andersson, E., 1943. The acid-base condition in vegetation, litter and humus. The acid-base equilibrium in vegetation, litter, and humus. VI. NH_3 fixation and humus Nitrogen. *Lantbruks-Hogskol. Ann* 11, 107–134.
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol Oceanogr* 46, 38–48. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.1.0038>
- Michalska, J., Turek-Szytow, J., Dudło, A., Kowalska, K., Surmacz-Górska, J., 2023. Evaluation of the applicability of selected analytical techniques for determining the characteristics of humic substances sourced from by-products of the wastewater treatment process. *Science of the Total Environment* 888. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164237>
- Monago-Maraña, O., Muñoz de la Peña, A., Galeano-Díaz, T., 2016. Isocratic LC–DAD–FLD method for the determination of flavonoids in paprika samples by using a rapid resolution column and post-column pH change. *Talanta* 152, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.01.041>
- Morán Vieyra, F.E., Palazzi, V.I., Sanchez de Pinto, M.I., Borsarelli, C.D., 2009. Combined UV-Vis absorbance and fluorescence properties of extracted humic substances-like for characterization of composting evolution of domestic solid wastes. *Geoderma* 151, 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.03.006>
- Motta, F.L., Melo, B.A.G., Santana, M.H.A., 2016. Deprotonation and protonation of humic acids as a strategy for the technological development of pH-responsive nanoparticles with fungicidal potential. *N Biotechnol* 33, 773–780. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2016.07.003>
- Mouloubou, O.R., Prudent, P., Mounier, S., Boudenne, J.L., Abaker, M.G., Théraulaz, F., 2016. An adapted sequential chemical fractionation coupled with UV and fluorescence spectroscopy for calcareous soil organic matter study after compost amendment. *Microchemical Journal* 124, 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.08.007>
- Mounier, S., Patel, N., Quilici, L., Benaim, J.Y., Benamou, C., 1999. Fluorescence 3D de la matière organique dissoute du fleuve Amazone (Three-Dimensional Fluorescence of the dissolved organic carbon in the Amazon river), *Wat. Res.*
- Muhlack, R.A., Potumarthi, R., Jeffery, D.W., 2018. Sustainable wineries through waste valorisation: A review of grape marc utilisation for value-added products. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.011>

- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Graeber, D., Bro, R., 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. *PARAFAC. Analytical Methods*. <https://doi.org/10.1039/c3ay41160e>
- Nakasaki, K., Tran, L.T.H., Idemoto, Y., Abe, M., Rollon, A.P., 2009. Comparison of organic matter degradation and microbial community during thermophilic composting of two different types of anaerobic sludge. *Bioresour Technol* 100, 676–682. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.046>
- Nardi, S., Pizzeghello, D., Gessa, C., Ferrarese, L., Trainotti, L., Casadoro, D., 2000. A low molecular weight humic fraction on nitrate uptake and protein synthesis in maize seedlings. *Soil Biol Biochem* 32, 415–419. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(99\)00168-6](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(99)00168-6)
- Nhouchi, Z., Karoui, R., 2018. Application of Fourier-transform mid infrared spectroscopy for the monitoring of pound cakes quality during storage. *Food Chem* 252, 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.122>
- Ogner, G., Schnitzer, M., 1971. Chemistry of Fulvic Acid, a Soil Humic Fraction, and its Relation to Lignin. *Can J Chem* 49.
- Olivieri, L.M., Arfò, S., Matarazzo, A., D’Urso, D., Chiacchio, F., 2023. Improving the composting process of a treatment facility via an Industry 4.0 monitoring and control solution: Performance and economic feasibility assessment. *J Environ Manage* 345. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118776>
- Onwosi, C.O., Igbokwe, V.C., Odimba, J.N., Eke, I.E., Nwankwoala, M.O., Iroh, I.N., Ezeogu, L.I., 2017. Composting technology in waste stabilization: On the methods, challenges and future prospects. *J Environ Manage*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.051>
- Ouatmane, A., Provenzano, M.R., Hafidi, M., Senesi, N., 2000. Compost Maturity Assessment Using Calorimetry, Spectroscopy and Chemical Analysis. *Compost Sci Util* 8, 124–134. <https://doi.org/10.1080/1065657X.2000.10701758>
- Pearce, D.W., Turner, R.K., 1989. *Economics of Natural Resources and the Environment*. The John Hopkins University Press, Baltimore.
- Pedras, B.M., Regalín, G., Sá-Nogueira, I., Simões, P., Paiva, A., Barreiros, S., 2020. Fractionation of red wine grape pomace by subcritical water extraction/hydrolysis. *Journal of Supercritical Fluids* 160. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104793>
- Petric, I., Helić, A., Avdić, E.A., 2012. Evolution of process parameters and determination of kinetics for co-composting of organic fraction of municipal solid waste with poultry manure. *Bioresour Technol* 117, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.046>
- Petrov, D., Tunega, D., Gerzabek, M.H., Oostenbrink, C., 2017. Molecular Dynamics Simulations of the Standard Leonardite Humic Acid: Microscopic Analysis of the Structure and Dynamics. *Environ Sci Technol* 51, 5414–5424. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00266>

- Provenzano, M.R., De Oliveira, S.C., Santiago Silva, M.R., Senesi, N., 2001. Assessment of maturity degree of composts from domestic solid wastes by fluorescence and Fourier transform infrared spectroscopies. *J Agric Food Chem* 49, 5874–5879.
<https://doi.org/10.1021/jf0106796>
- Prozil, S.O., Evtuguin, D. V., Lopes, L.P.C., 2012. Chemical composition of grape stalks of *Vitis vinifera* L. from red grape pomaces. *Ind Crops Prod* 35, 178–184.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.06.035>
- Qi, H., Zhao, Y., Zhao, X., Yang, T., Dang, Q., Wu, J., Lv, P., Wang, H., Wei, Z., 2020. Effect of manganese dioxide on the formation of humin during different agricultural organic wastes compostable environments: It is meaningful carbon sequestration. *Bioresour Technol* 299. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122596>
- Román, P., Martínez, M.M., Pantoja, A., 2015. Farmer's compost handbook Experiences in Latin America.
- Rovira, P.A.S., Brunetti, G., Polo, A., Senesi, N., 2003. Effects of Amendment with Composted Sludge On Soil Humic Acid Properties. *Compost Sci Util* 11, 176–184.
<https://doi.org/10.1080/1065657X.2003.10702123>
- Saar, R.A., Weber, J.A., 1982. Fulvic acid: modifier of metal-ion chemistry. *Environ Sci Technol* 16.
- Schnitzer, M., 1978. Humic substances: chemistry and reactions, in: Schnitzer, M., Khan, S.U. (Eds.), *Soil Organic Matter*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1–64.
- Schnitzer, M., Khan, S.U., 1972. *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Schnitzer, M.I., Skinner, S.I.M., 1968. Alkali versus acid extraction of soil organic matter. *Soil Sci* 105, 392–396.
- Sellami, F., Hachicha, S., Chtourou, M., Medhioub, K., Ammar, E., 2008. Maturity assessment of composted olive mill wastes using UV spectra and humification parameters. *Bioresour Technol* 99, 6900–6907. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.055>
- Sen, B., Chandra, T.S., 2007. Chemolytic and solid-state spectroscopic evaluation of organic matter transformation during vermicomposting of sugar industry wastes. *Bioresour Technol* 98, 1680–1683. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.06.007>
- Senesi, N., Brunetti, G., 1996. Chemical and Physico-Chemical Parameters for Quality Evaluation of Humic Substances Produced during Composting, in: *The Science of Composting*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 195–212.
https://doi.org/10.1007/978-94-009-1569-5_20
- Senesi, N., Miano, T.M., Provenzano, M.R., Brunetti, G., 1991. Characterization, Differentiation and Classification of Humic Substances by Fluorescence Spectroscopy. *Soil Sci* 152, 259–271.
<https://doi.org/10.1097/00010694-199110000-00004>

- Shao, Z.H., He, P.J., Zhang, D.Q., Shao, L.M., 2009. Characterization of water-extractable organic matter during the biostabilization of municipal solid waste. *J Hazard Mater* 164, 1191–1197. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.035>
- Shard, A.G., 2020. Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: Quantitative XPS. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 38. <https://doi.org/10.1116/1.5141395>
- Sharif, M., Khattak, R.A., Sarir, M.S., 2002. Effect of different levels of lignitic coal derived humic acid on growth of maize plants. *Commun Soil Sci Plant Anal* 33, 3567–3580. <https://doi.org/10.1081/CSS-120015906>
- Singla, R.K., Dubey, A.K., Garg, A., Sharma, R.K., Fiorino, M., Ameen, S.M., Haddad, M.A., Al-Hiary, M., 2019. Natural polyphenols: Chemical classification, definition of classes, subcategories, and structures. *J AOAC Int* 102, 1397–1400. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.19-0133>
- Skoog, D., West, D., Holler, F., 2014. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9th ed. Saunders College Publishing.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2007. *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed. Brooks Cole, Belmont.
- Smith, B.C., 2011. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b10777>
- Song, C., Li, M., Xi, B., Wei, Z., Zhao, Y., Jia, X., Qi, H., Zhu, C., 2015. Characterisation of dissolved organic matter extracted from the bio-oxidative phase of co-composting of biogas residues and livestock manure using spectroscopic techniques. *Int Biodeterior Biodegradation* 103, 38–50. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.032>
- Stevenson, F.J., 1982. *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons, New York.
- Stuart, B.H., 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
- Su, B., Heshmati, A., Geng, Y., Yu, X., 2013. A review of the circular economy in China: Moving from rhetoric to implementation. *J Clean Prod* 42, 215–227. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.11.020>
- Subramanian, A., Harper, W.J., Rodriguez-Saona, L.E., 2009. Cheddar cheese classification based on flavor quality using a novel extraction method and Fourier transform infrared spectroscopy. *J Dairy Sci* 92, 87–94. <https://doi.org/10.3168/jds.2008-1449>
- Sun, S., Abdellah, Y.A.Y., Miao, L., Wu, B., Ma, T., Wang, Y., Zang, H., Zhao, X., Li, C., 2022. Impact of microbial inoculants combined with humic acid on the fate of estrogens during pig manure composting under low-temperature conditions. *J Hazard Mater* 424. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127713>

- Tahir, M.M., Khurshid, M., Khan, M.Z., Abbasi, M.K., Kazmi, M.H., And Kashmir, J., Rawalakot, A., Jammu, K., 2011. Lignite-Derived Humic Acid Effect on Growth of Wheat Plants in Different Soils * 1, *Pedosphere*.
- Tang, Z., Yu, G., Liu, D., Xu, D., Shen, Q., 2011. Different analysis techniques for fluorescence excitation–emission matrix spectroscopy to assess compost maturity. *Chemosphere* 82, 1202–1208. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.032>
- Teixeira, A., Baenas, N., Dominguez-Perles, R., Barros, A., Rosa, E., Moreno, D.A., Garcia-Viguera, C., 2014. Natural bioactive compounds from winery by-products as health promoters: A review. *Int J Mol Sci*. <https://doi.org/10.3390/ijms150915638>
- Tiwari, J., Ramanathan, A.L., Baudhh, K., Kordstad, J., 2023. Humic substances: Structure, function and benefits for agroecosystems—a review. *Pedosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.pedsph.2022.07.008>
- Trautmann, N.M., Kransy, M.E., 1997. Composting in the classroom. Nature Science Foundation, Cornell Waste Management Institute and Cornell Center for the Environment, New York.
- Troilo, M., Difonzo, G., Paradiso, V.M., Summo, C., Caponio, F., 2021. Bioactive compounds from vine shoots, grape stalks, and wine lees: Their potential use in agro-food chains. *Foods*. <https://doi.org/10.3390/foods10020342>
- Tukker, A., 2015. Product services for a resource-efficient and circular economy – a review. *J Clean Prod* 97, 76–91. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.11.049>
- Turan, N.G., 2008. The effects of natural zeolite on salinity level of poultry litter compost. *Bioresour Technol* 99, 2097–2101. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.061>
- Van Zandvoort, I., Koers, E.J., Weingarh, M., Bruijnincx, P.C.A., Baldus, M., Weckhuysen, B.M., 2015. Structural characterization of ¹³C-enriched humins and alkali-treated ¹³C humins by 2D solid-state NMR. *Green Chemistry* 17, 4383–4392. <https://doi.org/10.1039/c5gc00327j>
- Waksman, S.A., 1936. Humus; Origin, chemical composition and importance in nature. The Williams and Wilkins Company, Baltimore.
- Walling, E., Trémier, A., Vaneekhaute, C., 2020. A review of mathematical models for composting. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.06.018>
- Wang, C., Tu, Q., Dong, D., Strong, P.J., Wang, H., Sun, B., Wu, W., 2014. Spectroscopic evidence for biochar amendment promoting humic acid synthesis and intensifying humification during composting. *J Hazard Mater* 280, 409–416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.030>
- Wang, K., Li, W., Gong, X.J., Li, Y., Wu, C., Ren, N., 2013. Spectral study of dissolved organic matter in biosolid during the composting process using inorganic bulking agent: UV-vis,

GPC, FTIR and EEM. *Int Biodeterior Biodegradation* 85, 617–623.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.03.033>

Wang, R., Tao, S., Ciais, P., Shen, H.Z., Huang, Y., Chen, H., Shen, G.F., Wang, B., Li, W., Zhang, Y.Y., Lu, Y., Zhu, D., Chen, Y.C., Liu, X.P., Wang, W.T., Wang, X.L., Liu, W.X., Li, B.G., Piao, S.L., 2013. High-resolution mapping of combustion processes and implications for CO₂ emissions. *Atmos Chem Phys* 13, 5189–5203.
<https://doi.org/10.5194/acp-13-5189-2013>

Wei, S., Li, Zichen, Sun, Y., Zhang, J., Ge, Y., Li, Zhili, 2022. A comprehensive review on biomass humification: Recent advances in pathways, challenges, new applications, and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112984>

Willard, H.H., Merritt, Jr.L.L., Dean, J.A., Settle, Jr.F.A., 1988. Instrumental methods of analysis, 7th ed. Wadsworth Publishing, Florence, KY (US).

Wu, H., Zhao, Y., Long, Y., Zhu, Y., Wang, H., Lu, W., 2011. Evaluation of the biological stability of waste during landfill stabilization by thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresour Technol* 102, 9403–9408.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.029>

Xie, S., Tran, H.T., Pu, M., Zhang, T., 2023. Transformation characteristics of organic matter and phosphorus in composting processes of agricultural organic waste: Research trends. *Mater Sci Energy Technol* 6, 331–342. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2023.02.006>

Xu, C., Zhang, S., Ho, Y.-F., Miller, E.J., Roberts, K.A., Li, H.-P., Schwehr, K.A., Otosaka, S., Kaplan, D.I., Brinkmeyer, R., Yeager, C.M., Santschi, P.H., 2011. Is soil natural organic matter a sink or source for mobile radioiodine (129I) at the Savannah River Site? *Geochim Cosmochim Acta* 75, 5716–5735. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.07.011>

Yang, F., Li, G., Shi, H., Wang, Y., 2015. Effects of phosphogypsum and superphosphate on compost maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting. *Waste Management* 36, 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.012>

Yu, G.H., Luo, Y.H., Wu, M.J., Tang, Z., Liu, D.Y., Yang, X.M., Shen, Q.R., 2010. PARAFAC modeling of fluorescence excitation-emission spectra for rapid assessment of compost maturity. *Bioresour Technol* 101, 8244–8251.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.007>

Yu, T., Sun, H., Chen, Z., Wang, Y.-H., Huo, Z.-Y., Ikuno, N., Ishii, K., Jin, Y., Hu, H.-Y., Wu, Y.-H., Lu, Y., 2018. Different bacterial species and their extracellular polymeric substances (EPSs) significantly affected reverse osmosis (RO) membrane fouling potentials in wastewater reclamation. *Science of The Total Environment* 644, 486–493.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.286>

- Yuan, J., Chadwick, D., Zhang, D., Li, G., Chen, S., Luo, W., Du, L., He, S., Peng, S., 2016. Effects of aeration rate on maturity and gaseous emissions during sewage sludge composting. *Waste Management* 56, 403–410. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.07.017>
- Zahra El Ouaquoudi, F., El Fels, L., Lemée, L., Amblès, A., Hafidi, M., 2015. Evaluation of lignocelullose compost stability and maturity using spectroscopic (FTIR) and thermal (TGA/TDA) analysis. *Ecol Eng* 75, 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.12.004>
- Zavarzina, A.G., Danchenko, N.N., Demin, V. V., Artemyeva, Z.S., Kogut, B.M., 2021. Humic Substances: Hypotheses and Reality (a Review). *Eurasian Soil Science*. <https://doi.org/10.1134/S1064229321120164>
- Zbytniewski, R., Buszewski, B., 2005. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1: chemical and spectroscopic properties. *Bioresour Technol* 96, 471–478. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.05.018>
- Zhang, L., Sun, X., 2016. Improving green waste composting by addition of sugarcane bagasse and exhausted grape marc. *Bioresour Technol* 218, 335–343. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.097>
- Zhang, L., Sun, X., 2014. Changes in physical, chemical, and microbiological properties during the two-stage co-composting of green waste with spent mushroom compost and biochar. *Bioresour Technol* 171, 274–284. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.079>
- Zhijing, Y., Shavandi, A., Harrison, R., Bekhit, A.E.D.A., 2018. Characterization of phenolic compounds in wine lees. *Antioxidants* 7. <https://doi.org/10.3390/antiox7040048>
- Zhou, S., Chen, S., Yuan, Y., Lu, Q., 2015. Influence of Humic Acid Complexation with Metal Ions on Extracellular Electron Transfer Activity. *Sci Rep* 5, 17067. <https://doi.org/10.1038/srep17067>
- Zhou, Y., Hu, J., Gao, Y., Song, Y., Pang, S.-Y., Jiang, J., 2022. Unrecognized role of humic acid as a reductant in accelerating fluoroquinolones oxidation by aqueous permanganate. *Chinese Chemical Letters* 33, 447–451. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.06.036>
- Αρβανιτογιάννης, Ι.Σ., Βαρζάκας, Θ.Χ., Τζίφα, Κ., 2008. Έλεγχος ποιότητας τροφίμων. Σταμούλη Α.Ε.
- Δρόσος, Μ., 2009. Απομόνωση και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός χουμικών και φουλβικών οξέων από ελληνικά εδάφη-λιγνίτες-κομπόστ. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Μαλάμης, Δ.-Κ., 2011. Σχεδιασμός, κατασκευή και λειτουργία βιοαντιδραστήρα για την επεξεργασία οργανικών αποβλήτων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Μπεκιάρης, Β., 2022. Συγκριτική αξιολόγηση των διαθέσιμων τεχνικών κομποστοποίησης. Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής.

Τσιόδρα, Χ., 2019. Δυναμικό μοντέλο συγκομποστοποίησης υγρών αποβλήτων με στερεά γεωργικά παραπροϊόντα. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.