



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ:
ΑΓΡΟΧΗΜΕΙΑ- ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΖΩΙΚΗ ΚΑΙ ΦΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ/
ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΑ ΦΥΤΑ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ
ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΟΥ ΜΕΤΡΙΒΟΥΖΙΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΩΝ ΤΟΥ ΣΕ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ- ΕΛΑΦΟΥΣ**

ΧΑΣΚΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ
Μηχανικός Περιβάλλοντος

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2020

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ
ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΟΥ METRIBUZIN ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΩΝ ΤΟΥ ΣΕ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ- ΕΔΑΦΟΥΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΧΑΣΚΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1. Κωνσταντίνου Ιωάννης (Επιβλέπων) | Καθηγητής,
Τμήμα Χημείας,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων |
| 2. Αλμπάνης Τριαντάφυλλος | Καθηγητής,
Τμήμα Χημείας,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων |
| 3. Βαϊμάκης Τιβέριος | Καθηγητής,
Τμήμα Χημείας,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων |

*Αφιερώνεται στους γονείς μου,
στις αδερφές μου,
στον παππού μου*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «Μελέτη της φωτοδιάσπασης και της κινητικότητας του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του σε συστήματα βιοεξανθρακώματος- εδάφους» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Ένα μέρος των πειραμάτων εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσιολογίας Φυτών- Φυτοπροστασίας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του τμήματος Γεωπονίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της φωτοδιάσπασης και της κινητικότητας του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του σε υπόστρωμα εδάφους και βιοεξανθρακώματος- εδάφους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το βιοεξανθράκωμα εμφανίζει μεγάλη προσροφητική ικανότητα για το ζιζανιοκτόνο metribuzin και τους μεταβολίτες του και η εφαρμογή του μπορεί να συμβάλλει θετικά στην μείωση των διάχυτων πηγών ρύπανσης.

Το θέμα της διατριβής υποδείχθηκε από τον Καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Κωνσταντίνου Ιωάννη, ο οποίος είχε και την επίβλεψή της. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος διότι μου δόθηκε η ευκαιρία να μελετήσω ένα σύγχρονο αγροπεριβαλλοντικό θέμα το οποίο συσχετίζεται με την ρύπανση των εδαφών και των επιφανειακών- υπόγειων υδάτων ως αποτέλεσμα της εφαρμογής ζιζανιοκτόνων σε καλλιέργειες. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης διατριβής θέτουν τις βάσεις ώστε να αξιοποιηθούν τα κατάλληλα δεδομένα και να συμβάλουν σε περαιτέρω έρευνες για πιθανές 'πράσινες λύσεις' στο τομέα της ρύπανσης από οργανικούς ρύπους. Τον ευχαριστώ θερμά για την συνεχομένη καθοδήγηση, την άριστη συνεργασία, την επιστημονική βοήθεια, την εξέλιξη και μεταμπαλάδευση γνώσεων από τις προπτυχιακές μου σπουδές έως τώρα, την ηθική υποστήριξη και τις υποδείξεις πάνω στο θέμα.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Νικόλαο Μάντζο μέλος ΕΔΙΠ του τμήματος Γεωπονίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, ο οποίος με βοήθησε σημαντικά στην εκπλήρωση της παρούσας Διατριβής δημιουργώντας ένα φιλικό κλίμα στο εργαστήριο Φυσιολογίας Φυτών - Φυτοπροστασίας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του τμήματος Γεωπονίας. Οι χρήσιμες συμβουλές, οι γνώσεις του, η υπομονή του καθώς και η ηθική συμπαράσταση με βοήθησαν στην ολοκλήρωση της Διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Αλμπάνη Τριαντάφυλλο, Πρύτανη του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και διευθυντή του Δ.Π.Μ.Σ Αγροχημεία- Εφαρμογές στη Ζωική και Φυτική Παραγωγή/ Φαρμακευτικά Φυτά, ο οποίος ήταν και καθηγητής στο εν λόγω μεταπτυχιακό και είχα την τιμή να παρακολουθήσω τις διαλέξεις του. Ακόμη θερμές ευχαριστίες στον κ. Βαϊμάκη Τιβέριο καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την τιμή να είναι μέλος της εξεταστικής επιτροπής του μεταπτυχιακού μου.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη των εργαστηρίων της Βιομηχανικής Χημείας και της Ανόργανης Χημείας για την άψογη συνεργασία και συναδελφικότητα.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Γιώργο και Δήμητρα και φυσικά τις αδερφές μου Ζωή και Χριστίνα για την συμπαράσταση τους και την συνεχή ηθική υποστήριξη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση των υδάτινων οικοσυστημάτων και του εδάφους με οργανικούς ρύπους αποτελεί ένα σύγχρονο περιβαλλοντικό πρόβλημα που καθιστά απαραίτητη την μελέτη των παραγόντων που επιδρούν στην ανθεκτικότητα των ρύπων, στην διάσπαση τους καθώς και στην μεταφορά τους στο περιβάλλον.

Τα βιοεξανθρακώματα (biochars) είναι στερεά, πορώδη υλικά με μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα τα οποία παράγονται από την πυρόλυση βιομάζας. Έχουν προταθεί ως βελτιωτικά εδάφους με στόχο τόσο την βελτίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και της γονιμότητας των εδαφών, όσο και για την παρακράτηση παρασιτοκτόνων και άλλων περιβαλλοντικών οργανικών ρύπων.

Στην παρούσα εργασία ερευνήθηκε η διάσπαση του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του desamino- (DA), desamino diketo- (DADK) και desamino diketo- (DK) σε συνθήκες προσομοιωμένου ηλιακού φωτός και σκοταδιού καθώς και η κινητικότητα τους τόσο σε έδαφος, όσο και σε μίγματα εδάφους-βιοεξανθρακώματος (1% και 5% β/β) που επιστρώθηκαν σε πλάκες λεπτής στιβάδας TLC. Το βιοεξανθράκωμα χαρακτηρίστηκε με χρήση περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction), μέτρησης της ειδικής επιφάνειας με ποροσιμετρία αζώτου (N_2 porosimetry), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) καθώς και με φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Η απομείωση των παραπάνω οργανικών ενώσεων υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία ακολούθησε διφασική κινητική. Το διεκθετικό μοντέλο κινητικής (αρχικό ταχύ στάδιο αποδόμησης ακολουθούμενο από βραδύ στάδιο αποδόμησης) προσαρμόσθηκε καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα για το υπόστρωμα του εδάφους, ενώ το μοντέλο Gustafson-Holden βρέθηκε καταλληλότερο για την περιγραφή της κινητικής απομείωσης για το υπόστρωμα του μίγματος εδάφους-βιοεξανθρακώματος 1%. Στο έδαφος το DA παρουσίασε τον μικρότερο ρυθμό αποδόμησης (DT_{50} : 440.9 h), ακολουθούμενο από το metribuzin (DT_{50} : 208.0 h), το DADK (DT_{50} : 110.8 h) και το DK (DT_{50} : 106.5 h) λαμβάνοντας υπόψη μόνο το ταχύ αρχικό στάδιο της αποδόμησης. Η προσθήκη του βιοεξανθρακώματος βρέθηκε να μειώνει δραστικά την αποδόμηση. Ο συντελεστής κινητικότητας (R_f) στο έδαφος κυμάνθηκε από 0.49 για το metribuzin έως το 0.63 για το DADK. Η προσθήκη του βιοεξανθρακώματος ουσιαστικά ακινητοποίησε το ζιζανιοκτόνο metribuzin και τους μεταβολίτες του στο επιφανειακό στρώμα καθώς ο

συντελεστής κινητικότητας (R_f) κυμάνθηκε από 0.14 έως 0.10 για το metribuzin και από 0.23 έως 0.16 για το DADK στα μίγματα εδάφους/βιοεξανθρακώματος 1% και 5%, αντίστοιχα.

Συμπερασματικά η προσθήκη βιοεξανθρακώματος μείωσε δραματικά τους ρυθμούς φωτολυτικής αποδόμησης καθώς και την κινητικότητα του metribuzin και των μεταβολιτών του κυρίως λόγω της αύξησης της προσρόφησης στο υπόστρωμα.

ABSTRACT

Pollution of the aquatic ecosystems and soil with organic pollutants is a contemporary environmental problem that makes it necessary to study the factors that affect the fate of pollutants, their decomposition and their transport to the environment.

Biochars are solid, porous materials with a high content of organic carbon produced by biomass pyrolysis. They have been proposed as soil amendment with the aim of improving both the physicochemical characteristics and soil fertility, as well as the retention of pesticides and other environmental organic pollutants.

The present study investigates the degradation of the metribuzin herbicide and its metabolites desamino-(DA), desamino diketo-(DADK) and desamino diketo- (DK) under simulated solar light and dark conditions as well as their mobility both in soil and in soil–biochar mixture (1% and 5% w/w) coated in thin-layer chromatography (TLC) plates. Biochar was characterized by X-Ray diffraction (XRD), the nitrogen porosimetry, Scanning Electron Microscopy (SEM), as well as infrared spectroscopy with Fourier transform (FT IR). The dissipation of the above organic compounds under simulated solar light conditions followed biphasic kinetics. The bi-exponential kinetics model (initial rapid decomposition stage followed by a late decomposition stage) was better fitted to the experimental data for soil substrate while the Gustafson-Holden model was found more appropriate to describe degradation kinetics in 1% soil/biochar mixture. In soil substrate, DA showed the lowest degradation rate (DT_{50} : 440.9 h), followed by metribuzin (DT_{50} : 208.0 h), DADK (DT_{50} : 110.8 h) and DK (DT_{50} : 106.5 h) considering only the initial fast step of degradation. The addition of biochar has been found to reduce drastically the degradation. The mobility retention factor (R_f) in soil ranged from 0.49 for metribuzin to 0.63 for DADK. The addition of biochar practically immobilizes the compounds in the surface layer as R_f ranged from 0.14 to 0.10 for metribuzin and from 0.23 to 0.16 for DADK in soil/biochar mixtures 1% and 5%, respectively.

In conclusion, the addition of biochar reduced dramatically the photodegradation rates as well as the mobility of metribuzin and its metabolites mainly due to the increase in adsorption on the substrate.

Περιεχόμενα	
Α.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
1.1 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα	2
1.2 Προβλήματα από τη χρήση των παρασιτοκτόνων	3
1.3 Ζιζανιοκτόνα	4
1.3.1 Ταξινόμηση των ζιζανιοκτόνων	5
1.4 Ζιζανιοκτόνα και έδαφος	6
1.4.1 Παράγοντες που επιδρούν στην απομείωση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος	7
1.5 Διεργασίες μεταφοράς και αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων	11
1.6 Διεργασίες αποδόμησης	13
1.6.1 Φωτοδιάσπαση	13
1.6.2 Υδρόλυση και οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις	15
1.6.3 Μικροβιακή Διάσπαση (Βιοδιάσπαση)	16
1.7 Διεργασίες μεταφοράς	19
1.7.1 Προσρόφηση	19
1.7.2 Εξάτμιση- Εξάχνωση	20
1.7.3 Έκπλυση (leaching)	21
1.7.4 Επιφανειακή απορροή (runoff)	22
1.7.5 Απορρόφηση από τα φυτά	22
1.8 Ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου Metribuzin και οι κύριοι μεταβολίτες του στο έδαφος	23
1.9 Επιπτώσεις ζιζανιοκτόνων	26
1.9.1 Ρύπανση εδαφών από φυτοπροστατευτικά προϊόντα	26
1.9.2 Ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων από ζιζανιοκτόνα	28
1.9.3 Η αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης από φυτοφάρμακα	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΑ	33
2.1 Γενικά περί βιοεξανθρακωμάτων	33
2.2 Ιδιότητες βιοεξανθρακωμάτων	34
2.3 Βιομάζα για παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων	36
2.4 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος με πυρόλυση	38
2.5 Εφαρμογές βιοεξανθρακωμάτων	41
2.6 Πλεονεκτήματα των εφαρμογών βιοεξανθρακωμάτων για το περιβάλλον	43
ΣΚΟΠΟΣ, ΑΚΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	46

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	48
3.1 Όργανα – Υλικά – Αντιδραστήρια	48
3.1.1 Πρότυπες ουσίες και βιοεξανθράκωμα	48
3.1.2 Διαλύτες.....	48
3.1.3 Αντιδραστήρια.....	49
3.1.4 Υλικά – Σκεύη	49
3.1.5 Συσκευές- Όργανα.....	49
3.1.6 Προέλευση των εδαφικών υποστρωμάτων.....	50
3.2 Μέθοδοι.....	51
3.2.1 Δειγματοληψία και προκατεργασία εδαφικών δειγμάτων.....	51
3.2.2 Μηχανική ανάλυση εδάφους (μέθοδος Bouyococ)	52
3.2.3 Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας του εδάφους (κατά Walkley – Black)	53
3.2.4 Προσδιορισμός του εδαφικού pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.....	54
3.2.5 Μεθοδολογία προσδιορισμού του ζιζανιοκτόνου Metribuzin και των μεταβολιτών του	55
3.3. Επικύρωση μεθόδων ανάλυσης, κινητικά μοντέλα και στατιστική ανάλυση	57
3.3.1 Γραμμικότητα καμπύλης βαθμονόμησης (αναφοράς)	58
3.3.2 Ανάκτηση και επαναληψιμότητα	58
3.3.3 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού.....	59
3.3.4 Κινητικά μοντέλα απομείωσης.....	59
3.4 Τεχνικές χαρακτηρισμού βιοεξανθρακώματος	63
3.4.1 Περίθλαση Ακτινών X (X-Ray Diffraction, XRD)	63
3.4.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT –IR).....	64
3.4.3 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας – Ποροσιμετρία αζώτου (N ₂ porosimetry) ...	64
3.4.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	65
3.5 Πειράματα φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του σε φυσικό έδαφος και σε μίγματα με βιοεξανθρακώματα υπό τεχνητή ηλιακή ακτινοβολία.....	65
3.6 Πειράματα μεταφοράς (έκπλυσης) του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του με την τεχνική της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC).68	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	72
4.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του βιοεξανθρακώματος	72
4.1.1 Περίθλαση Ακτινών X (X-Ray Diffraction, XRD)	72
4.1.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT –IR).....	73
4.1.3 Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου N ₂ (μέθοδος BET).....	74
4.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	75
4.2 Μελέτη της φωτολυτικής αποδόμησης και μεταφοράς του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του σε συστήματα εδάφους-βιοεξανθρακώματος.	76
4.2.1 Μεθοδολογία προσδιορισμού των υπολειμμάτων του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του σε μίγματα εδάφους και μειγμάτων εδάφους-βιοεξανθρακώματος.....	78
4.2.2 Φωτολυτική διάσπαση και μοντέλα κινητικής της απομείωσης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του.....	82
4.2.3 Μελέτη της κινητικότητας του metribuzin και των μεταβολιτών του με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC).....	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	93
ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	95
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	108
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	110

Α.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα

Σύμφωνα με την Οδηγία 1107/09 της ΕΕ τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα αποτελούν μια ευρεία κατηγορία αγροχημικών που χρησιμοποιούνται στην γεωργία με σκοπό την εξασφάλιση υψηλών αποδόσεων στις καλλιεργειες και προορίζονται για μία από τις ακόλουθες χρήσεις:

α) να προστατεύουν τα φυτά ή τα φυτικά προϊόντα από κάθε είδους επιβλαβείς οργανισμούς ή να προλαμβάνουν τη δράση των οργανισμών αυτών, εκτός αν τα προϊόντα αυτά θεωρείται ότι χρησιμοποιούνται για λόγους υγιεινής και όχι για την προστασία των φυτών ή των φυτικών προϊόντων

β) να επηρεάζουν τις φυσιολογικές διεργασίες των φυτών, όπως τις ουσίες που επηρεάζουν την ανάπτυξή τους, εκτός αν πρόκειται για θρεπτικά στοιχεία

γ) να διατηρούν τα φυτικά προϊόντα, εκτός εάν πρόκειται για ουσίες ή προϊόντα που υπόκεινται σε ειδικές κοινοτικές διατάξεις σχετικά με τα συντηρητικά

δ) να καταστρέφουν ανεπιθύμητα φυτά ή μέρη φυτών, εκτός από τα φύκη, εκτός αν τα προϊόντα χρησιμοποιούνται στο έδαφος ή το νερό για να προστατεύουν τα φυτά

ε) να επιβραδύνουν ή να προλαμβάνουν την ανεπιθύμητη ανάπτυξη φυτών, εκτός από τα φύκη, εκτός αν τα προϊόντα χρησιμοποιούνται στο έδαφος ή το νερό για να προστατεύουν τα φυτά».

Ως παρασιτοκτόνα χαρακτηρίζονται (Δημόπουλος, 2010): οι χημικές ουσίες ή μίγματα ουσιών που απαντώνται στη φύση ή συντίθενται τεχνητά και έχουν την ιδιότητα να επιδρούν σε συγκεκριμένα βιολογικά υποστρώματα (φυτικά ή ζωικά) μεταβάλλοντας τη βιολογική τους συμπεριφορά. Αποτέλεσμα της δράσης τους μπορεί να είναι ο θάνατος ή η αναστολή της ανάπτυξης ή η παρεμπόδιση της αναπαραγωγής του οργανισμού στόχου. Ανάλογα με τον οργανισμό τον οποίο καταπολεμούν τα παρασιτοκτόνα χαρακτηρίζονται ως ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα (περιλαμβάνονται και τα εντομοελκυστικά και οι ρυθμιστές ανάπτυξης εντόμων), μυκητοκτόνα, νηματοδοκτόνα, ακαρεοκτόνα, βακτηριοκτόνα, κοχλιολεϊματοκτόνα, τρωκτικοκτόνα.

Η δεύτερη γεωργική επανάσταση ξεκίνησε στα τέλη του 19ου και τις αρχές του 20ου αιώνα και εξαπλώθηκε μετά τον 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο σε όλες τις

ανεπτυγμένες χώρες. Η μηχανοποίηση αποτέλεσε το εργαλείο ώστε να καλυφθούν οι διατροφικές ανάγκες του αυξανόμενου παγκόσμιου πληθυσμού, καθώς δόθηκε μεγάλη σημασία στην επιλογή νέων ποικιλιών και στη χρήση χημικών σκευασμάτων (λιπάσματα και φυτοπροστατευτικά προϊόντα) (Mazoyer and Roudart, 2009).

Χημικές ουσίες, αρχικά ανόργανες (θείο, αρσενικό, υδράργυρος, μόλυβδος κ.ά.), χρησιμοποιούνταν για την προστασία της φυτικής παραγωγής από τα αρχαία χρόνια. Με την ανακάλυψη του διχλωροδιφαινυλτριχλωροαιθανίου (DDT) το 1939, η καταπολέμηση των παρασίτων και η φυτοπροστασία πέρασε σε μια νέα εποχή με τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα και ιδιαίτερα τα παρασιτοκτόνα, να παίζουν έναν πολύ σημαντικό ρόλο στη σύγχρονη γεωργία. Σήμερα, παρόλο που έχει σημειωθεί κάποια πρόοδος στο βιολογικό έλεγχο των παρασίτων, τα παρασιτοκτόνα εξακολουθούν να είναι αναντικατάστατα στην προσπάθεια για την εξασφάλιση προϊόντων διατροφής του παγκόσμιου πληθυσμού. Εκτιμάται ότι τουλάχιστον το ένα τρίτο της παγκόσμιας γεωργικής παραγωγής θα μπορούσε να χάνεται χωρίς την εφαρμογή παρασιτοκτόνων (Tadeo et al., 2008).

1.2 Προβλήματα από τη χρήση των παρασιτοκτόνων

Η εκτεταμένη χρήση των παρασιτοκτόνων και συχνά κατάχρησή τους είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αρκετών σοβαρών προβλημάτων τόσο στην ίδια τη φυτική παραγωγή (π.χ. ανάπτυξη ανθεκτικότητας, θανάτωση ωφέλιμων οργανισμών), όσο και γενικότερα στο περιβάλλον (Pedigo, 2002). Η δράση των παρασιτοκτόνων δεν περιορίζεται στους φυτικούς οργανισμούς αλλά επεκτείνεται σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς και στον άνθρωπο. Η συνεχής και αλόγιστη χρήση των παρασιτοκτόνων είχε σαν αποτέλεσμα την διαταραχή των ισορροπιών στα φυσικά οικοσυστήματα, την ρύπανση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων και συνολικά τη μείωση της βιοποικιλότητας. Τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο εφαρμογής και έχουν ανιχνευθεί σχεδόν παντού στον πλανήτη: στην ατμόσφαιρα (Shen et al., 2005, Coscollà et al., 2010), στις θάλασσες (Scheringer, 2009) στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (Konstantinou et al., 2006, Guzzella et al., 2006), στο πόσιμο νερό (Bartram, 2002), στα εδάφη (Gu et al., 2008), στα εκτρεφόμενα (MacLachlan and Bhula, 2007) και στα άγρια ζώα

(Grove et al., 2008, Christensen et al., 2013), στον άνθρωπο (Vukanic et al., 2013), ακόμη και στους πάγους και στα ζώα των πόλων (Scheringer, 2009).

Η διασπορά των παρασιτοκτόνων σε υδατικούς πόρους και τα διάφορα προβλήματα που προέκυψαν στην ανθρώπινη υγεία οδήγησε τις ανεπτυγμένες χώρες στην θέσπιση νόμων σχετικά με τις επιπτώσεις των παρασιτοκτόνων.

Στα μέτρα αυτά περιλαμβάνονται η απαγόρευση κυκλοφορίας συγκεκριμένων παρασιτοκτόνων (π.χ. των οργανοχλωριωμένων), η θέσπιση αυστηρών κανόνων που διέπουν τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα και τις δραστικές ουσίες που αυτά περιέχουν και η θέσπιση ανώτατων ορίων υπολειμμάτων των παρασιτοκτόνων (Maximum Residue Levels, MRLs) στα τρόφιμα και στα νερά. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση και στην Ελλάδα η κυκλοφορία των παρασιτοκτόνων διέπεται από την Οδηγία 1107/2009, η επικινδυνότητα των δραστικών ουσιών έχει καθοριστεί με τον Κανονισμό 1272/2008/EK και τα MRLs έχουν οριστεί με τον Κανονισμό 396/2005/EK.

1.3 Ζιζανιοκτόνα

Τα ζιζάνια αποτελούν ίσως τον σοβαρότερο ανταγωνιστικό παράγοντα σε κάθε αγρο-οικοσύστημα της συμβατικής γεωργίας καθώς επηρεάζουν την οικονομική βιωσιμότητα μιας αγροτικής επιχείρησης. Συνεπώς, είναι αναγκαία η αντιμετώπιση των ζιζανίων με χρήση χημικών σκευασμάτων που ονομάζονται ζιζανιοκτόνα. Πρόκειται για προϊόντα που χρησιμοποιούνται στον πρωτογενή τομέα με σκοπό την προστασία των καλλιεργειών και την εξασφάλιση υψηλών αποδόσεων.

Με τον όρο «ζιζάνια» νοούνται τα φυτά της αυτοφυούς χλωρίδας που βλαστάνουν και αναπτύσσονται ανάμεσα στα φυτά μιας καλλιέργειας. Τα φυτά αυτά έχουν συνήθως υψηλότερους ρυθμούς πολλαπλασιασμού και ανάπτυξης από τα καλλιεργούμενα, καθώς και μεγάλη προσαρμοστικότητα σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι να ανταγωνίζονται ισχυρά τα καλλιεργούμενα φυτά για πόρους (θρεπτικά, νερό, φως) και ζωτικό χώρο και να περιορίζουν έτσι τις αποδόσεις των τελευταίων (Δημόπουλος, 2010).

Για τον έλεγχο των ζιζανίων στα καλλιεργούμενα εδάφη χρησιμοποιούνται καλλιεργητικές τεχνικές, βιολογικές μέθοδοι και η εφαρμογή χημικών ουσιών που είναι γνωστές ως ζιζανιοκτόνα.

Τα ζιζανιοκτόνα περιλαμβάνουν ένα μεγάλο αριθμό χημικών ουσιών, ένα μεγαλύτερο αριθμό δραστικών ουσιών και αποτελούν το 40% της παγκόσμιας κατανάλωσης παρασιτοκτόνων, με αποτέλεσμα το ενδιαφέρον για τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον να είναι αυξημένο. Η δράση των ζιζανιοκτόνων παρεμποδίζει εξειδικευμένα σημαντικές κυτταρικές λειτουργίες ή μεταβολικές διεργασίες των ζιζανίων όπως: τη φωτοσύνθεση, τη βιοσύνθεση των αμινοξέων, τη βιοσύνθεση λιπαρών οξέων, τη βιοσύνθεση συστατικών του κυτταρικού τοιχώματος, τη βιοσύνθεση βιταμινών, το φυτοορμονικό σύστημα και τη διαίρεση και αύξηση των κυττάρων (Ζιώγας και Μαρκόγλου, 2010).

Στην Ελλάδα το 2010 είχαν αποκτήσει έγκριση κυκλοφορίας 93 δραστικές ουσίες σε περισσότερα από 350 σκευάσματα (Ζιώγας και Μαρκόγλου, 2010) και το 2006 αποτελούσαν σχεδόν το 24% της συνολικής κατανάλωσης παρασιτοκτόνων (FAOSTAT, 2013). Σύμφωνα με το υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων το έτος 2020 κυκλοφορούν στην Ελλάδα 484 διαφορετικά σκευάσματα ζιζανιοκτόνων. Τα ζιζανιοκτόνα αποτελούν την πιο κοινή κατηγορία αγροχημικών στον κόσμο (48% των συνολικών δαπανών) και στην Ευρώπη (43%) ξεπερνώντας τα μυκητοκτόνα (35%) και τα εντομοκτόνα (14%) (Blasioli et al., 2011).

1.3.1 Ταξινόμηση των ζιζανιοκτόνων

Τα ζιζανιοκτόνα μπορεί να διακριθούν και να ταξινομηθούν σε διάφορες κατηγορίες (Δημόπουλος, 2010, Ζιώγας και Μαρκόγλου, 2010):

α) Με βάση τον τρόπο και το χρόνο εφαρμογής, όπου διακρίνονται σε: εδάφους (εφαρμόζονται ή και ενσωματώνονται στο έδαφος), φυλλώματος (εφαρμόζονται στο φύλλωμα), προσπαρτικά ή προφυτευτικά (εφαρμόζονται πριν τη σπορά ή τη φύτευση της καλλιέργειας) και προφυτρωτικά ή μεταφυτρωτικά (εφαρμόζονται πριν ή μετά τη βλάστηση της καλλιέργειας).

β) Με βάση τον τρόπο πρόσληψης και μετακίνησής τους στα φυτά μπορούν να χαρακτηριστούν ως: επαφής (εφαρμόζονται στο φύλλωμα και ασκούν τοπική δράση) και διασυστηματικά (εφαρμόζονται στο φύλλωμα ή στο έδαφος, απορροφώνται από τους ιστούς των φυτών και μετακινούνται εντός των φυτών συμπλαστικά και/ή αποπλασματικά).

γ) Με βάση το εύρος των φυτών στα οποία δρουν διακρίνονται σε: καθολικά (είναι εξίσου τοξικά σε όλα τα φυτά, καλλιεργούμενα ή αυτοφυή) και εκλεκτικά (είναι τοξικά σε ορισμένες κατηγορίες φυτών π.χ. των αγρωστωδών).

δ) Ανάλογα με τον τρόπο δράσης τα ζιζανιοκτόνα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν: σε παρεμποδιστές της φωτοσύνθεσης και σχετικών με τη φωτοσύνθεση λειτουργιών, σε παρεμποδιστές της βιοσύνθεσης αμινοξέων, λιπαρών οξέων, συστατικών του κυτταρικού τοιχώματος και βιταμινών, σε ζιζανιοκτόνα που δρουν στο φυτοορμονικό σύστημα και σε αυτά που επηρεάζουν τη διαίρεση και την αύξηση των κυττάρων.

ε) Ανάλογα με τη χημική ομάδα που ανήκει η δραστική ουσία. Οι κυριότερες χημικές ομάδες είναι τα αμίδια, τα βενζοϊκά οξέα, τα νιτρίλια, οι νιτρο-ανιλίνες, τα φαινοξυ-οξέα, οι πυριδίνες, οι τριαζίνες και οι υποκατεστημένες ουρίες.

1.4 Ζιζανιοκτόνα και έδαφος

Μετά την εφαρμογή ενός ζιζανιοκτόνου στα φυτά ή στο έδαφος αρχίζουν να δημιουργούνται μια σειρά από **φυσικές**, **χημικές** και **βιολογικές** διεργασίες οι οποίες επηρεάζουν άμεσα την δράση του και την παραμονή του στο περιβάλλον. Οι χημικές και βιολογικές διεργασίες αποδόμησης και οι διεργασίες μεταφοράς ευθύνονται για την απομείωση των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον. Μέσω των διεργασιών μεταφοράς μπορούν να ρυπαίνουν το έδαφος, τα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα, ενώ επηρεάζουν και την παρουσία των φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα.

Οι διεργασίες αποδόμησης φυτοφαρμάκων είναι:

- I. Φωτοδιάσπαση
- II. Υδρόλυση
- III. Μικροβιακή διάσπαση
- IV. Οξειδωση- Αναγωγή

Οι διεργασίες μεταφοράς φυτοφαρμάκων είναι:

- I. Προσρόφηση
- II. Εξάτμιση- Εξάχνωση
- III. Έκπλυση

- IV. Επιφανειακή απορροή
- V. Απορρόφηση από τα φυτά

1.4.1 Παράγοντες που επιδρούν στην απομείωση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος

Οι συγκεκριμένοι παράγοντες συσχετίζονται με την πρόβλεψη της υπολειμματικής διάρκειας ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζονται από (Ελευθεροχωρίνος, 2014):

A. Τις ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου

- I. **Φυσικές και χημικές ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου.** Η τύχη και η συμπεριφορά ενός ζιζανιοκτόνου εκτός από τις ιδιότητες των εδαφικών κολλοειδών σωματιδίων εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου όπως: Διαλυτότητα (solubility): Η διαλυτότητα ενός ζιζανιοκτόνου έχει μεγάλη σημασία για την πρόβλεψη της κινητικότητας του στο έδαφος και στο νερό. Παράμετροι όπως η θερμοκρασία, το pH, ικανότητα ανταλλαγής ιόντων η παρουσία οργανικών ουσιών όπως η διαλυμένη οργανική ύλη (DOM), καθορίζουν την έκταση της διαλυτότητας ενός ζιζανιοκτόνου σε υδατικά υποστρώματα (Pierzynsky et al., 2000). Ανθεκτικότητα (Persistence): Η εμμονή ενός ζιζανιοκτόνου ορίζεται ως ο χρόνος κατά τον οποίο η ένωση παραμένει στο έδαφος και συνήθως εκφράζεται με τον χρόνο ημιπεριόδου ζωής δηλαδή τον χρόνο που απαιτείται για να μειωθεί η συγκέντρωση του οργανικού μορίου της κατά το ήμισυ σε σύγκριση με το αρχικό επίπεδο της (Blasioli et al., 2011). Πτητικότητα (Volatility): Η ικανότητα μετάβασης (τάση ατμών) των οργανικών μορίων ενός ζιζανιοκτόνου από το έδαφος και το υδάτινο περιβάλλον στην αέρια φάση (Blasioli et al., 2011). Οι διεργασίες της πτητικότητας έχουν σαν συνέπεια την μείωση της αποτελεσματικότητας των ζιζανιοκτόνων καθώς ένα μέρος του φυτοφαρμάκου μεταφέρεται σε γειτονικές καλλιέργειες και στην ατμόσφαιρα.
- II. **Μορφή σκευάσματος.** του μορίου του. Η μορφή των σκευασμάτων ζιζανιοκτόνων και ο τρόπος με τον οποίο εφαρμόζονται επηρεάζει επίσης την τύχη τους στο περιβάλλον. Η μορφοποίηση σε κοκκώδη μορφή ή αιωρήματα μικροκαψουλών γενικά αυξάνει την υπολειμματική τους διάρκεια στο έδαφος. Ο βραδύτερος ρυθμός αποδέσμευσης της δραστικής ουσίας έχει σαν

αποτέλεσμα να απαιτείται και περισσότερος χρόνος για την διάσπαση του ζιζανιοκτόνου. Γενικότερα τα κοκκώδη σκευάσματα που χρησιμοποιούνται με στόχο την σταδιακή απελευθέρωση της δραστικής ουσίας και την διατήρηση της δράσης για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα, είναι συνήθως τα πιο ανθεκτικά σκευάσματα ενώ αντίθετα τα σκευάσματα υπό μορφής σκόνης ή γαλακτωμάτων είναι λιγότερο ανθεκτικά.

- III. Δόση εφαρμογής ζιζανιοκτόνου.** Το έδαφος έχει συγκεκριμένες επιφανειακές θέσεις που συμμετέχουν στην αποδόμηση ή την αδρανοποίηση (ενσωμάτωση) των μορίων των ζιζανιοκτόνων με αποτέλεσμα όταν η δόση του ζιζανιοκτόνου αυξηθεί πολλά μόρια να παραμένουν στο έδαφος και να δρουν για μεγάλο διάστημα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι μικροοργανισμοί του εδάφους να μην μπορούν διασπάσουν τα μόρια με γρηγορότερο ρυθμό και έτσι τα ζιζανιοκτόνα να παραμένουν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στο έδαφος. Η μεγαλύτερη παραμονή των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της υπολειμματικής τους δράσης, λόγω τοξικότητας του εδάφους η οποία επηρεάζει τον πληθυσμό των μικροοργανισμών που αποδομούν τα ζιζανιοκτόνα και έχει αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου παραμονής των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος.
- IV. Μέθοδος εφαρμογής.** Η εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων στην περιοχή σποράς και όχι σε ολόκληρη την επιφάνεια μειώνει την ποσότητα και τον χρόνο παραμονής τους στο έδαφος.
- V. Επαναλαμβανόμενη χρήση.** Η επαναλαμβανόμενη χρήση ενός ζιζανιοκτόνου στο ίδιο έδαφος, στην επιτρεπτή δόση για αρκετά χρόνια συνήθως δεν επηρεάζει τον χρόνο παραμονής του στο έδαφος. Αυτό συμβαίνει για τα ζιζανιοκτόνα των οποίων η απομάκρυνση τους από το έδαφος δεν οφείλεται σε επαγόμενη μικροβιακή αποδόμηση, αντίθετα η συνεχής χρήση του ίδιου ζιζανιοκτόνου έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του χρόνου παραμονής του στο έδαφος.
- VI. Παρουσία άλλου φυτοπροστατευτικού προϊόντος.** Όταν υπάρχουν δυο ζιζανιοκτόνα στο έδαφος τότε ο χρόνος παραμονής αυξάνεται καθώς οι θέσεις προσρόφησης είναι συγκεκριμένες όπως και οι μικροοργανισμοί που συμβάλουν στην αποδόμηση τους. Σε περίπτωση που κάποιο από τα δυο ζιζανιοκτόνα ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών, δηλαδή υπάρχει συμμεταβολισμός τότε η διάρκεια παραμονής του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος μειώνεται.

B. Τα χαρακτηριστικά του εδάφους

- I. Θερμοκρασία και υγρασία.** Η αύξηση της θερμοκρασίας σε συνδυασμό με την αύξηση της υγρασίας του εδάφους μειώνει τον χρόνο παραμονής σχεδόν όλων των ζιζανιοκτόνων, καθώς ευνοείται η χημική τους διάσπαση (υδρόλυση) και η μικροβιακή τους αποδόμηση.
- II. Τύπος εδάφους.** Η μηχανική σύσταση του εδάφους και συγκεκριμένα η περιεκτικότητα σε άργιλο, άμμο και ιλύ μπορεί να επηρεάσει τον χρόνο παραμονής των περισσότερων ζιζανιοκτόνων στο έδαφος λόγω της διαφορετικής ικανότητας συγκράτησης υγρασίας και προσρόφησης. Η άργιλος και η οργανική ύλη είναι τα πιο σημαντικά συστατικά του εδάφους όσο αφορά την συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων και συνήθως η ποσότητα των φυτοφαρμάκων που εφαρμόζεται αυξάνεται σε οργανικά- αργιλικά εδάφη λόγω της μεγαλύτερης αδρανοποίησης τους με την προσρόφηση τους στο έδαφος (McEwen και Stephenson 1979). Τα αμμώδη εδάφη παρουσιάζουν μεγαλύτερη δραστηριότητα έναντι των αργιλωδών (Αλμπάνης, 1987) ενώ όταν η θερμοκρασίες είναι υψηλές τα ζιζανιοκτόνα παρουσιάζουν αυξημένη υπολειμματικότητα (Αλμπάνης, 1987).
- III. Κλίση εδάφους.** Η κλίση του εδάφους επηρεάζει θετικά την μετακίνηση των ζιζανιοκτόνων όταν μετά την εφαρμογή υπάρξει βροχόπτωση ή άρδευση.
- IV. Οργανική ουσία.** Η αύξηση της οργανικής ουσίας στο έδαφος μπορεί να σημαίνει την αύξηση του αριθμού των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για την αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων, ωστόσο δεν μειώνει πάντοτε τον χρόνο παραμονής τους στο έδαφος. Αυτό συμβαίνει επειδή η αύξηση της οργανικής ουσίας εκτός από την αύξηση των μικροοργανισμών αποδόμησης αυξάνει και την προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων, με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωση των μικροοργανισμών στο εδαφικό διάλυμα.
- V. pH εδάφους.** Το pH του εδάφους μαζί με την οργανική ουσία επηρεάζουν την απομάκρυνση των ζιζανιοκτόνων με πολύπλοκο τρόπο. Πιο συγκεκριμένα το pH του εδάφους επηρεάζει ταυτόχρονα την χημική διάσπαση των ιονιζόμενων ζιζανιοκτόνων (υδρόλυση ασθενών βάσεων και ασθενών οξέων), την προσρόφηση τους από τα κολλοειδή του εδάφους καθώς και το είδος και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για την αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων. Όταν η χημική υδρόλυση καταλύεται από τις θέσεις

προσρόφησης τότε η μείωση του pH μειώνει τον χρόνο παραμονής του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος επειδή αυξάνει την υδρόλυση τους. Εάν η χημική διάσπαση του ζιζανιοκτόνου γίνεται μέσω οξείδωσης, τότε ο ρυθμός διάσπασης επιταχύνεται με την μείωση του pH επειδή αυτό ευνοεί την παραγωγή των απαραίτητων ενεργών μορφών οξυγόνου (ρίζες υδροξυλίου $\text{OH}\cdot$) που καταλύουν την αντίδραση αυτή. Αντίθετα όταν η μείωση του pH αυξάνει την προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων από τα κολλοειδή του εδάφους χωρίς όμως οι θέσεις προσρόφησης να καταλύουν τη χημική τους διάσπαση (υδρόλυση), τότε ο χρόνος παραμονής τους στο έδαφος αυξάνεται διότι η προσρόφηση προστατεύει τα ζιζανιοκτόνα από τις διεργασίες διάσπασης-αποδόμησης. Το pH του εδάφους καθορίζει τα είδη και την αφθονία των μικροοργανισμών που θα αναπτυχθούν και στην συνέχεια θα υποδομηθούν από μικροβιακούς οργανισμούς, τότε κάθε αυξομείωση της μικροβιακής δράσης από την επίδραση του pH συνοδεύεται συνήθως από αντιστρόφως ανάλογη μεταβολή του χρόνου παραμονής του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος.

- VI. Μικροβιακή χλωρίδα.** Η αύξηση του πληθυσμού και των ειδών της μικροβιακής χλωρίδας μειώνει τον χρόνο παραμονής των ζιζανιοκτόνων εδάφους, καθώς οι μικροοργανισμοί συμβάλουν στην αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου από το έδαφος.
- VII. Βελτιωτικά εδάφους.** Η προσθήκη ουσιών στο έδαφος ευνοεί την ανάπτυξη των μικροοργανισμών αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων άρα και την μείωση του χρόνου παραμονής τους χωρίς όμως αυτό να συμβαίνει πάντα.

Γ. Τους κλιματολογικούς παράγοντες

- I. Βροχόπτωση.** Η βροχόπτωσή είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν τον χρόνο παραμονής των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος. Επηρεάζει την μετακίνηση των ζιζανιοκτόνων (Εκπλυση και επιφανειακή μεταφορά) στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα αντίστοιχα και συμβάλει στην κατακόρυφη μετακίνηση των ζιζανιοκτόνων στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους.
- II. Θερμοκρασία και σχετική υγρασία.** Η άνοδος της θερμοκρασίας σε συνδυασμό με την αύξηση της σχετικής υγρασίας μειώνει τον χρόνο παραμονής των ζιζανιοκτόνων που βρίσκονται στην επιφάνεια του εδάφους

καθώς μειώνουν την προσρόφηση και ευνοούν την μετακίνηση στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα.

III. **Φώς.** Η υψηλή ένταση και διάρκεια του ηλιακού φωτός μειώνει την υπολειμματική δράση των ζιζανιοκτόνων λόγω φωτοαποδόμησης.

Δ. Τα χαρακτηριστικά του φυτού

Τα φυτά έχουν την ικανότητα να απορροφούν και στην συνέχεια να μεταβολίζουν ή να αδρανοποιούν ορισμένα ζιζανιοκτόνα. Τα διαφορετικά χαρακτηριστικά του κάθε φυτού και το μικρό περιβάλλον που δημιουργείται κάτω από την κάθε καλλιέργεια επηρεάζουν την αποδόμηση και την μετακίνηση του κάθε ζιζανιοκτόνου κυρίως λόγω των διαφοροποίησης της θερμοκρασίας και της υγρασίας που συμβαίνει.

Ο μηχανισμός απορρόφησης και διείσδυσης ενός ζιζανιοκτόνου σε ένα φυτό μπορεί να συμβεί μέσω :

- Απορρόφησης στη ρίζα (root absorption) δια μέσω της ενδοδερμίδας (εσωτερική δομή της ρίζας)
- Απορρόφησης στα φύλλα (foliar absorption) δια μέσω της εφυμενίδας (λιπώδη μεμβράνη)
- Απορρόφησης στο βλαστό (όπως στα φύλλα)
- Απορρόφησης στο κορμό δια μέσω της περιδερμίδας (μικρή διαπερατότητα)
- Απορρόφησης στους σπόρους (Κωνσταντίνου, 2017)

1.5 Διεργασίες μεταφοράς και αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων

Η πρόβλεψη της κινητικότητας και της τύχης των ζιζανιοκτόνων στα εδάφη αποτελεί σημαντική στρατηγική για τον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Πίνακας 1.1). Οι διαδικασίες μεταφοράς και διάσπασης των ζιζανιοκτόνων που επηρεάζουν την τύχη και στην συμπεριφορά τους στο περιβάλλον παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1.1: Διεργασίες μεταφοράς και διάσπασης των ζιζανιοκτόνων στο περιβάλλον (Pierzynski pieret al., 2000).

Διεργασία	Αποτέλεσμα	Παράγοντες
Κινητικότητα (Διεργασίες που μεταφέρουν τα αγροχημικά χωρίς να αλλάζουν τη χημική δομή)		
Αερομεταφορά (Drift)	Κινητικότητα λόγω της δράσης ανέμου	Κινητικότητα του ανέμου, μεγέθη πτώσης/ σταγονιδίων (Drop sizes)
Μεταφορά στην αέρια φάση (Volatilization)	Απώλεια εξαιτίας της εξάτμισης ή εξάχνωσης από εδάφη, φυτά και υγρά	Τάση ατμών, ταχύτητα ανέμου, θερμοκρασία
Προσρόφηση	Ακίνητοποίηση εξαιτίας της αλληλεπίδρασης με εδάφη και ιζήματα	Αργιλώδες περιεχόμενο, οργανική ύλη, υγρασία, pH, διαλυτότητα, λιποφιλία
Απορρόφηση	Πρόσληψη από τις ρίζες ή τα φύλλα των φυτών ή πρόσληψη μέσω της τροφής των ζώων	Μεταφορά μέσω κυτταρικής μεμβράνης, χρόνος επαφής, μέγεθος μορίου, διαλυτότητα, λιποφιλία
Επιφανειακή απορροή και Έκπλυση	Οριζόντια και κάθετη μεταφορά	Περιεκτικότητα νερού, υφή του εδάφους, περιεκτικότητα αργίλου και οργανικής ύλης
Μεταφορά στην προσροφημένη φάση (Διάβρωση)	Δράση ανέμου και νερού/υδάτων	Βροχόπτωση, ταχύτητα ανέμου, μεγέθη αργίλου και οργανικής ύλης
Αποδόμηση (Διεργασίες που τροποποιούν τη χημική δομή)		
Φωτοχημικές	Απορρόφηση του ηλιακού φωτός(υπεριώδης – ορατή ακτινοβολία)	Χημική δομή, ένταση ακτινοβολίας και διάρκεια έκθεσης
Μικροβιακές	Αποδόμηση από μικροοργανισμούς	Περιβαλλοντικοί παράγοντες (pH, υγρασία, θερμοκρασία, περιεκτικότητα οργανικής ύλης, θρεπτικών συστατικών

Χημικές	Υδρόλυση οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις	και	pH, υγρασία, θερμοκρασία, οξειδωτικά ή αναγωγικά είδη
Μεταβολισμός	Απορρόφηση από φυτά ή ζώα		Ικανότητα απορρόφησης, μεταβολισμός, αλληλεπιδράσεις με μικροοργανισμούς

1.6 Διεργασίες αποδόμησης

1.6.1 Φωτοδιάσπαση

Η φωτοχημική αποδόμηση οργανικών ρύπων είναι μια πολύ σημαντική διεργασία για τα υδατικά συστήματα αλλά και σε επιφάνειες εδαφών. Οι φωτολυτικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του εδάφους με επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, συχνά επικρατούν άλλων χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην κύρια εδαφική μάζα (Smith et al., 1978).

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της φωτολυτικής αποδόμησης στο έδαφος είναι: α) το βάθος της φωτόλυσης, β) οι αντιδράσεις φώτοευαισθητοποίησης και γ) οι διεργασίες μεταφοράς (Heiz et al, 1994, Choudhry and Webster, 1985). Η διεισδυτικότητα της ηλιακής ακτινοβολίας στο έδαφος περιορίζεται σημαντικά, εξαιτίας της παρουσίας ισχυρών χρωμοφόρων ομάδων του εδάφους όπως οι χουμικές και φουλβικές ενώσεις. Στα εδάφη, οι φωτοχημικές αντιδράσεις περιορίζονται μόνο σε μία λεπτή επιφανειακή ζώνη, και το βάθος αυτής της ζώνης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του εδάφους και το μηχανισμό της φωτοαντίδρασης.

Η φωτοδιάσπαση των παρασιτοκτόνων στο έδαφος μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο μηχανισμούς: την άμεση και την έμμεση φωτόλυση (Κωνσταντίνου, 2000):

Η άμεση φωτόλυση συνίσταται στην απ' ευθείας απορρόφηση του ηλιακού φωτός ($\lambda > 290 \text{ nm}$) από τα μόρια του παρασιτοκτόνου, την διέγερση τους σε απλές ή τριπλές διεγερμένες καταστάσεις και εν συνεχεία την διάσπαση του μορίου μέσω

φωτοχημικών αντιδράσεων. Η ζώνη στην οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η άμεση φωτόλυση έχει βάθος περίπου 0,2- 0,4mm ή και βαθύτερα (Hebert και Miller, 1990).

Στην έμμεση φωτόλυση η ηλιακή ακτινοβολία απορροφάται από συστατικά του εδάφους (ή του νερού) όπως χουμικές ενώσεις ή διάφορα οξείδια τα οποία ονομάζονται φωτοευαισθητοποιητές. Τα συστατικά αυτά είτε μεταφέρουν την ενέργεια στο διάλυμα οπότε αυτή είναι διαθέσιμη για την διάσπαση του φυτοφαρμάκου, είτε παράγουν κάποια δραστικά ενδιάμεσα όπως ρίζες, ιόντα ή δραστικές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species) που οξειδώνουν και στην συνέχεια διασπούν το φυτοφάρμακο. Άλλες κατηγορίες φωτοευαισθητοποιητών αποτελούν οι χρωστικές, τα μέταλλα ή ημιαγωγοί όπως τα οξείδια TiO_2 , ZnO , Fe_xO_y .

Η φωτόλυση εξαρτάται άμεσα από την δυνατότητα διείσδυσης του φωτός στο έδαφος ή στο νερό. Έτσι η φωτοδιάσπαση των φυτοφαρμάκων στο έδαφος συμβαίνει μόνο στην επιφάνεια του ενώ στα επιφανειακά νερά φτάνει συνήθως τουλάχιστον έως τα 6 μέτρα (Holland και Sinclair, 2004). Οι φυσικοχημικοί παράγοντες που επιδρούν άμεσα στην φωτοχημική συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων είναι η θολερότητα, η περιεχόμενη οργανική ύλη, η αλατότητα κ.α. Η περιεχόμενη οργανική ύλη είναι ίσως ο σημαντικότερος από τους παράγοντες και ανάλογα με την προέλευση του εδάφους ή του νερού και άρα την σύσταση της μπορεί να επιταχύνει ή να επιβραδύνει την φωτοδιάσπαση.

Όπως αναφέρθηκε τα χουμικά οξέα μπορούν να δράσουν ως ευαισθητοποιητές, παράγοντας δραστικά ενδιάμεσα, όπως οξυγόνο απλής κατάστασης (1O_2), υπεροξυ-ανιόντα (O_2^-), υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2), υπεροξυρίζες ($ROO^\cdot$), ρίζες υδροξυλίου ($HO^\cdot$) και ενυδατωμένα ηλεκτρόνια (e^-_{aq}), τα οποία μάλιστα είναι δυνατό να μεταφερθούν σε βάθη μεγαλύτερα του 1 mm, ανάλογα με την υγρασία και το πορώδες του εδάφους. Στην συνέχεια τα παραπάνω δραστικά ενδιάμεσα είναι δυνατόν να αλληλεπιδράσουν με ουσίες που βρίσκονται κατανεμημένες στην οργανική ύλη, όπως είναι οι υδρόφοβοι οργανικοί ρύποι και να προκαλέσουν κατ' επέκταση την έμμεση φωτοδιάσπαση τους (Zepp et al., 1985, Lartiges and Carrigues, 1995). Το σκούρο καφέ χρώμα των εδαφών είναι ενδεικτικό της μεγάλης απορρόφησης του φωτός, η οποία είναι μεγαλύτερη στα μικρότερα μήκη κύματος, ενώ μειώνεται στα μεγαλύτερα μήκη κύματος. Γενικά οι χουμικές ενώσεις εμφανίζουν συνεχές φάσμα απορρόφησης, χωρίς μέγιστα ή ελάχιστα, τόσο στην περιοχή του ορατού (400 - 800 nm) όσο και στην υπεριώδη περιοχή (200 - 400 nm),

ενώ η απορρόφηση μειώνεται, καθώς αυξάνεται το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (Schnitzer, 1979).

1.6.2 Υδρόλυση και οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Χημική διάσπαση είναι η αποδόμηση ενός ζιζανιοκτόνου με καθαρά χημικές αντιδράσεις χωρίς την επίδραση των μικροοργανισμών του εδάφους. Η υδρόλυση, η οξείδωση και η αναγωγή θεωρούνται οι σπουδαιότερες αντιδράσεις απομάκρυνσης ορισμένων ζιζανιοκτόνων από το έδαφος. Η υδρόλυση αποτελεί την σημαντικότερη αντίδραση χημικής διάσπασης στο περιβάλλον, είτε στα επιφανειακά νερά είτε στο έδαφος (Λόλας, 2007). Σχεδόν όλες οι χημικές κατηγορίες φυτοφαρμάκων υφίστανται υδρολυτική διάσπαση με χρόνους ημιπεριόδου ζωής που ποικίλουν από μερικά λεπτά (εστέρες του φωσφορικού οξέος) μέχρι πολλούς μήνες (αμίδια). Κατά την υδρόλυση το ζιζανιοκτόνο αντιδρά με μόρια νερού (ουδέτερη υδρόλυση) ή με ιόντα H^+ (όξινη υδρόλυση) και OH^- (βασική υδρόλυση). Η υδρολυτική διάσπαση των φυτοφαρμάκων εξαρτάται από το pH, την θερμοκρασία, την παρουσία καταλυτικών επιφανειών στο έδαφος, την περιεχόμενη οργανική ύλη και τα μεταλλικά ιόντα. Ο ρυθμός υδρόλυσης αυξάνεται με την παρουσία οργανικής ύλης στο νερό ή στο έδαφος και σε ορισμένες κατηγορίες φυτοφαρμάκων όπως οι τριαζίνες μέσω αλληλεπίδρασης τους με τις ομάδες $-COOH$ των χουμικών μορίων. Αντίθετα σε άλλες ομάδες φυτοφαρμάκων όπως το 2, 4 -D η διαλυμένη οργανική ύλη επιβραδύνει την βασική υδρόλυση (Κωνσταντίνου, 2000).

Ως αντίδραση οξείδωσης θεωρείται η απώλεια ηλεκτρονίων έπειτα από αντιδράσεις με οξυγόνο (O^2) ή άλλα οξειδωτικά μέσα (όπως O_3 , H_2O_2 , SO_4^{2-} , NO_3^- , Fe^{3+} , οργανικά μέταλλα, χουμικές ενώσεις), ενώ ως αντίδραση αναγωγής θεωρείται η πρόσληψη ηλεκτρονίων (όπως H_2S , SO_3^{2-} , NO_2^- , Fe^{2+} , οργανικά). Όπως όμως εύκολα μπορεί να γίνει αντιληπτό δεν μπορεί να υπάρξει αντίδραση οξείδωσης χωρίς ταυτόχρονα αντίδραση αναγωγής αφού τα ηλεκτρόνια που θα ελευθερωθούν από το ένα σώμα θα προσληφθούν από το άλλο, το οποίο και θα αναχθεί. Στον μεταβολισμό των φυτοφαρμάκων συμβαίνουν όλες οι βιοχημικές αντιδράσεις, δηλαδή οι ενζυματικές αλλαγές στη χημική σύσταση των μορίων των φυτοφαρμάκων μέσα στο φυτό σαν αποτέλεσμα της επίδρασης των λειτουργιών του φυτού στο φυτοφάρμακο. Στην κατηγορία της Οξείδωσης περιλαμβάνονται οι παρακάτω αντιδράσεις :

- i. N-Αποαλκυλίωση,
- ii. O-Αποαλκυλίωση,
- iii. Αρωματική υδροξυλίωση,
- iv. Οξειδώσεις αλκυλίου
- v. Εποξείδωση
- vi. Αποθείωση
- vii. Θειοοξειδωση
- viii. Απαλογόνωση

Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσω ενζύμων όπως είναι το κυτόχρωμα P-450, η οξειδάση, η υπεροξειδάση, η οξυζενάση κ.α.. (Κωνσταντίνου, 2017). Η αναγωγή είναι λιγότερο εκτεταμένη διαδικασία διάσπασης από την οξείδωση στο μεταβολισμό των φυτοφαρμάκων από τα φυτά. Στην κατηγορία της Αναγωγής περιλαμβάνονται οι παρακάτω αντιδράσεις :

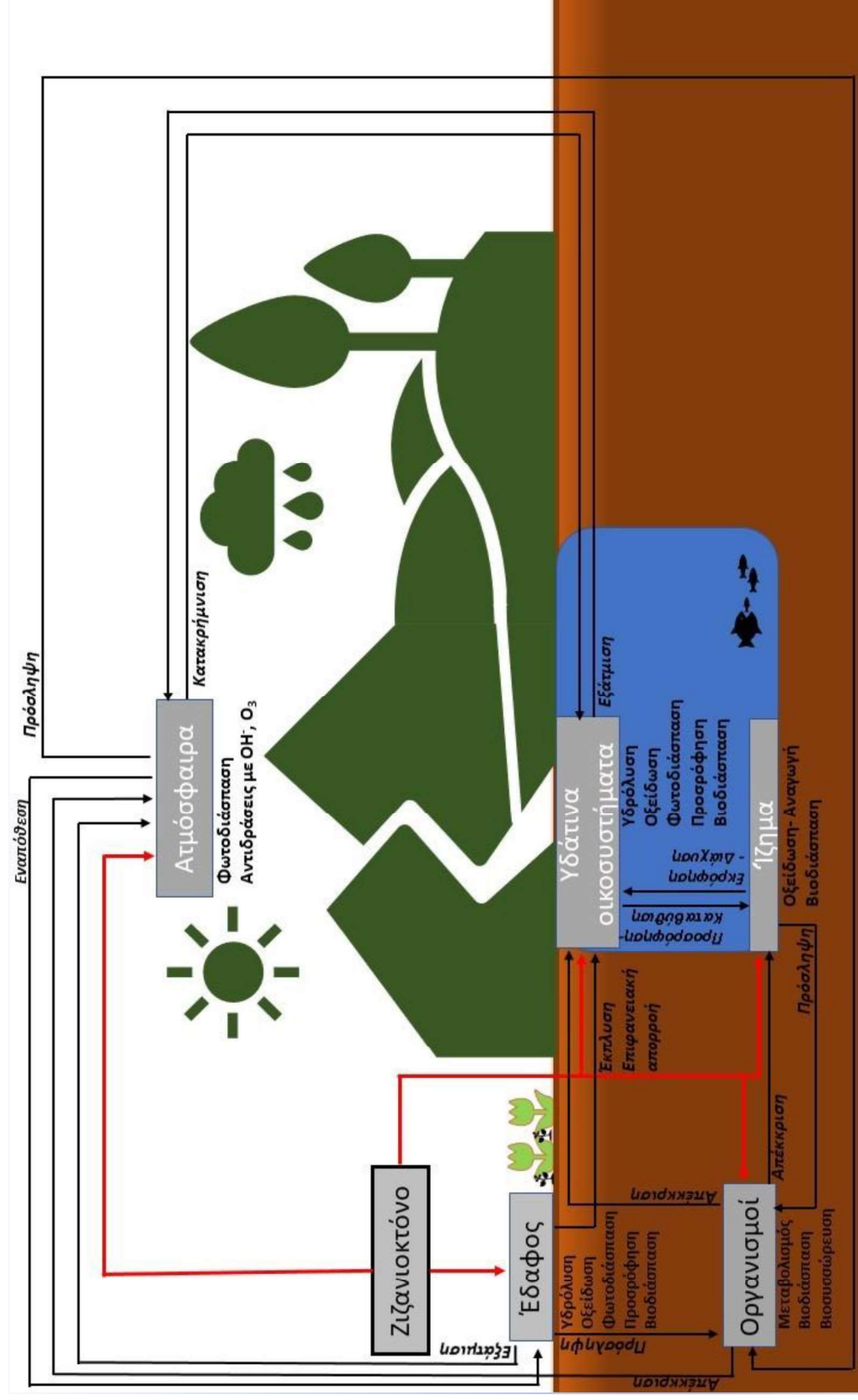
- i. Αποαλογόνωση
- ii. Κυκλοποίηση
- iii. Αναγωγή νιτροενώσεων σε άμινο-ενώσεις
- iv. Αναγωγή σουλφοξειδίου σε σουλφίδιο

1.6.3 Μικροβιακή Διάσπαση (Βιοδιάσπαση)

Στο έδαφος αναπτύσσεται πλήθος μικροοργανισμών κυρίως μυκήτων και βακτηρίων όπου επηρεάζουν σημαντικά την τύχη των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος. Την μικροβιακή αποσύνθεση προκαλεί η καταλυτική δράση των ενζύμων που παράγουν οι παραπάνω μικροοργανισμοί. Για να εμφανίσουν οι μικροοργανισμοί την μέγιστη ενεργότητα, θα πρέπει να επικρατούν και οι κατάλληλες εδαφικές συνθήκες όπως είναι η υψηλότερη θερμοκρασία και υγρασία, ο αερισμός, το pH και τα οργανικά-ανόργανα συστατικά του εδάφους (Κωνσταντίνου, 2017).

Η βιολογική αποικοδόμηση των φυτοφαρμάκων στο νερό και το έδαφος μπορεί να προκληθεί είτε από καταβολικές διεργασίες δηλαδή ο ρύπος να χρησιμοποιείται ως η κύρια πηγή ενέργειας ή C (πρωτογενές υπόστρωμα) και τελικά παράγεται ενέργεια, είτε σαν διεργασίες μεταβολισμού δηλαδή να απαιτείται η

παρουσία άλλου πρωτογενούς υποστρώματος ενώ ο ρύπος διασπάται ταυτόχρονα (δευτερογενές υπόστρωμα) από τα ένζυμα που παράγονται, ενώ τελικά δεν παράγεται ενέργεια. Η υψηλή θερμοκρασία η αυξημένη υγρασία και ένα πλούσιο υπόστρωμα σε οργανικά συστατικά ευνοούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών δηλαδή την βιοδιάσπαση, αντίθετα η μείωση της θερμοκρασίας ή του pH επιβραδύνει τον ρυθμό αποσύνθεσης καθώς έτσι μειώνεται η μικροβιακή δραστηριότητα. Η οργανική ύλη (Organic Matter, OM) θεωρείται το πιο σημαντικό κλάσμα στα εδάφη λόγω της αυξημένης συγκράτησης υγρασίας θρεπτικών και της συγκέντρωσης οργανικού C και συνεπώς αποτελεί κύριο υπόστρωμα για την μικροβιακή δραστηριότητα (Mc Gill et al., 1986). Αποτελεί, επίσης, σημαντική πηγή N, S και P και μπορεί να συμβάλει σημαντικά στη διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών και στην ανακύκλωση των συστατικών αυτών.



Σχήμα 1.1: Τύχη και συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων στο περιβάλλον (τροποποίηση από Κωνσταντίνου, 2000).

1.7 Διεργασίες μεταφοράς

1.7.1 Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι το φυσικοχημικό φαινόμενο κατά το οποίο μόρια και ιόντα των διαλυμένων οργανικών και ανόργανων ουσιών προσελκύονται και συγκρατούνται με τη βοήθεια ελκτικών δυνάμεων πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού. Η δέσμευση των προσροφούμενων ειδών οφείλεται είτε σε φυσικές είτε σε χημικές δυνάμεις οπότε αντίστοιχα αναφερόμαστε σε φυσική ή χημική δέσμευσή (Κωνσταντίνου, 2000). Η προσρόφηση χαρακτηρίζεται χημική όταν οι δεσμοί που δημιουργούνται είναι ισχυροί χημικοί δεσμοί και κυμαίνονται μεταξύ 200-400 KJ/ mole (π.χ ιονικοί ομοιοπολικοί). Αντίθετα χαρακτηρίζεται φυσική προσρόφηση όταν οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals οι οποίες συμβάλουν σημαντικά στην προσρόφηση των μη ιονιζόμενων ζιζανιοκτόνων από τα κολλοειδή του εδάφους και κυμαίνονται μεταξύ 20-50 KJ/ mole. Στην φυσική προσρόφηση σημαντικό ρόλο έχουν οι μηχανισμοί όπως η πρωτονίωση, οι δεσμοί υδρογόνου και ο σχηματισμός συμπλόκων ενώσεων και η μεταφορά φορτίου. Ο βαθμός προσρόφησης των ζιζανιοκτόνων περιγράφεται με τις ισόθερμες προσρόφησης που εκφράζουν την συνάρτηση της προσροφημένης ποσότητας του ζιζανιοκτόνου ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού ως προς την συγκέντρωση ισορροπίας στο υδατικό διάλυμα (Πατακιούτας, 2000).

Η προσρόφηση είναι μια από τις πιο σημαντικές φυσικοχημικές διεργασίες που επηρεάζουν την συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος (Gaston et al., 1996). Η επίδραση της εξαρτάται από το είδος των ανόργανων κολλοειδών, την οργανική ουσία, το pH του εδάφους, την υγρασία και την θερμοκρασία του εδάφους. Οι ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου επηρεάζουν επίσης την προσρόφηση του στο έδαφος και συγκεκριμένα ο χημικός χαρακτήρας, η στερεοχημική δομή, η δυνατότητα ιονισμού, η κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου, η υδατοδιαλυτότητα, το μέγεθος του μορίου, η πολικότητα και η μορφή σκευάσματος (Κωνσταντίνου, 2000). Σε συστήματα υδατικών αιωρημάτων προσροφητικών υποστρωμάτων παράλληλα με την προσρόφηση των οργανικών μορίων συμβαίνει και η εκρόφηση των μορίων που έχουν ήδη προσροφήσει με αποτέλεσμα το σύστημα να οδηγείται σε μια ισορροπία.

Η ισορροπία προσρόφησης είναι μια ισορροπία που υφίσταται μεταξύ της υγρής και στερεής φάσης :

Προσροφημένη ποσότητα $\longleftrightarrow$ Μη προσροφημένη ποσότητα

Η δυναμική αυτή ισορροπία εξαρτάται από τρεις παράγοντες:

- την θερμοκρασία T του συστήματος
- την συγκέντρωση C της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί
- την μάζα M της ουσίας που προσροφήθηκε (Κωνσταντίνου, 2000).

Η χημική προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα με τέσσερις διαφορετικούς μηχανισμούς: Η ανταλλαγή ιόντων είναι ο μηχανισμός κατά τον οποίο η προσρόφηση των κατιόντων των οργανικών ενώσεων με τα συστατικά του εδάφους βασίζεται στην ανταλλαγή ιόντων. Η ανταλλαγή συμβαίνει με μεγαλύτερη ένταση όταν τα συστατικά του εδάφους είναι τα κολλοειδή σωματίδια της αργίλου και τα χουμικά οξέα τα οποία συνήθως έχουν αρνητικό φορτίο. Στην πρωτονίωση τα μόρια των ζιζανιοκτόνων αποκτούν θετικά φορτία με πρωτονίωση και προσροφούνται ισχυρά με ιονική ανταλλαγή, ιδιαίτερα εάν πρόκειται για βασικές ενώσεις όπως οι τριαζίνες κ.ά. Οι δεσμοί υδρογόνου Είναι ηλεκτροστατικοί δεσμοί που σχηματίζονται ανάμεσα σε ένα άτομο υδρογόνου το οποίο είναι συνδεδεμένο με ένα ηλεκτραρνητικό άτομο και σε ένα άλλο ηλεκτραρνητικό άτομο ή ομάδα ατόμων ενός άλλου μορίου. Ο δεσμός υδρογόνου λαμβάνει χώρα στις επιφάνειες των σωματιδίων των προσροφούμενων μορίων, όπως του νερού. Ο τελευταίος μηχανισμός προσρόφησης είναι ο σχηματισμός συμπλόκων ενώσεων με ανταλλαγή υποκατάστατη που περιλαμβάνει το σχηματισμό συμπλόκων ενώσεων μεταξύ των φυτοφαρμάκων και των ανταλλάξιμων κατιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων της αργίλου (Πατακιούτας, 2000).

1.7.2 Εξάτμιση- Εξάχνωση

Η μεταφορά ενός φυτοφαρμάκου από το έδαφος, τα φύλλα των φυτών και το νερό, στον αέρα γίνεται κατά κύριο λόγο μέσω της εξάτμισης ή εξάχνωσης. Η τάση ατμών δείχνει την δυνατότητα εξάτμισης ενός υγρού ή στερεού ζιζανιοκτόνου. Ως πτητικά χαρακτηρίζονται τα ζιζανιοκτόνα που εξατμίζονται ταχύτερα λόγω υψηλής

τάσης ατμών. Η υψηλή θερμοκρασία προκαλεί αύξηση της ταχύτητας εξάτμισης στα πτητικά ζιζανιοκτόνα, όχι όμως στον βαθμό που γίνεται η εξάτμιση του εδαφικού νερού, καθώς με την μείωση της υγρασίας ελευθερώνονται θέσεις προσρόφησης στις οποίες προσροφούνται μόρια του πτητικού ζιζανιοκτόνου. Οι απώλειες λόγω εξάτμισης- εξάχνωσης των πτητικών ζιζανιοκτόνων συχνά ανέρχονται στο 20-50% της αρχικής δόσης τους.

Για την μείωση των απωλειών από την εξάτμιση, προτείνεται η χρησιμοποίηση ζιζανιοκτόνων σε κοκκώδη μορφή ή σε αιωρήματα μικροκαψουλών, η εφαρμογή τους με ενσωμάτωση στο έδαφος και η εφαρμογή τους υπό ευνοϊκές κλιματολογικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, η ταχύτητα του αέρα, η υγρασία και ο τύπος του εδάφους (Ελευθεροχωρίνος, 2014).

1.7.3 Έκπλυση (leaching)

Έκπλυση ονομάζεται η μετακίνηση ενός ζιζανιοκτόνου από την ροή του νερού από την επιφάνεια του εδάφους προς τα βαθύτερα στρώματα. Η καθοδική έκπλυση, είναι η πιο συνηθισμένη μορφή έκπλυσης των ζιζανιοκτόνων, η οποία συμβαίνει ταυτόχρονα με την κίνηση- διήθηση του νερού στο έδαφος μετά από βροχόπτωση ή άρδευση. Η έκπλυση μπορεί να είναι και ανοδική δηλαδή ζιζανιοκτόνα που έχουν εκπλυθεί να επανέρχονται σε ανώτερα στρώματα του εδάφους μέσω της τριχοειδούς κίνησης του νερού, η οποία συμβαίνει όταν επικρατούν συνθήκες ξηρασίας. Οι σπουδαιότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την έκπλυση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος είναι η διαλυτότητα στο νερό, η έκταση της προσρόφησης στα κολλοειδή του εδάφους, το pH, η οργανική ουσία, ο τύπος του εδάφους, η μορφή σκευάσματος και η ένταση της βροχόπτωσης ή άρδευσης. Έτσι τα υδατοδιαλυτά ζιζανιοκτόνα εκπλένονται ευκολότερα, ενώ η έκπλυση είναι μεγαλύτερη όταν το έδαφος είναι αμμώδες καθώς έχει χαλαρή δομή και μεγάλη διαπερατότητα στο νερό σε αντίθεση με τα αργιλοπηλώδη (Gavrilescu, 2005). Η έκπλυση των μη ιονιζόμενων ζιζανιοκτόνων γίνεται δυσκολότερα σε εδάφη με μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, ενώ εάν το ζιζανιοκτόνο ανήκει στα ασθενή οξέα και στις ασθενείς βάσεις η έκπλυση μειώνεται σε εδάφη με όξινο pH λόγω αύξησης της προσρόφησης. Με βάση τον συντελεστή GUS (Groundwater ubiquity score, $GUS = \log DT_{50} \times (4 - \log K_{oc})$) τα ζιζανιοκτόνα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως προς το δυναμικό έκπλυσης τους σε μικρής έκπλυσης ($< 1,8$),

ενδιάμεσης (1,8 - 2,8) και μεγάλης (> 2,8) ενώ σύμφωνα με τις τιμές K_{oc} η αύξουσα σειρά έκλυσης είναι **κατιοικά < μη ιονιζόμενα < ασθενείς βάσεις < ασθενή οξέα** και βρίσκονται σε αντίθετη σειρά από την αύξουσα σειρά προσρόφησης στα κολλοειδή του εδάφους (Ελευθεροχωρίνος, 2014).

Η υπερβολική έκπλυση των ζιζανιοκτόνων κυρίως μετά από επεισόδια έντονης βροχόπτωσης δεν επιφέρει την καταπολέμηση των ζιζανίων αλλά προκαλεί κινδύνους ρύπανσης του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων (Blasioli et al., 2011).

1.7.4 Επιφανειακή απορροή (runoff)

Εκτός από την μετακίνηση στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους τα ζιζανιοκτόνα μπορούν να μεταφερθούν και με επιφανειακή απορροή. Η τάση των οργανικών ενώσεων να μεταφέρονται από τα εδάφη με τις επιφανειακές απορροές είναι στενά συνδεδεμένη με τη διαλυτότητα τους στο νερό και το δυναμικό προσρόφησης (Weil and Brady, 2017). Η επιφανειακή μεταφορά λαμβάνει χώρα κυρίως μετά από βροχοπτώσεις που δημιουργούν άμεσες απορροές, αποτελούμενη από την υδατική φάση και την φάση των μικρό- σωματιδίων και κολλοειδών καταλήγοντας σε κοντινούς υδάτινους αποδέκτες. Στις πιο έντονες βροχοπτώσεις λαμβάνει χώρα μεγαλύτερη μεταφορά σωματιδιακής ύλης από την διάβρωση του εδάφους που συνοδεύεται από την μεγαλύτερη μεταφορά των ζιζανιοκτόνων στην προσροφημένη φάση.

Το μέγεθος της απορροής εξαρτάται από τον χρονική διάρκεια, το ύψος, την διάρκεια της βροχόπτωσης, την μορφολογία, τον τύπο και την υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους (Πατακιούτας, 2000), την διαλυτότητα του ζιζανιοκτόνου, το είδος της καλλιέργειας και τον χρόνο εφαρμογής του ζιζανιοκτόνου.

1.7.5 Απορρόφηση από τα φυτά

Κατά την εφαρμογή ενός ζιζανιοκτόνου αρχίζει και η αποδόμηση του από διεργασίες που συμβαίνουν στο έδαφος και στα φυτά. Έτσι λοιπόν ένα ζιζανιοκτόνο:

α) Μπορεί να εξατμιστεί και να χαθεί στην ατμόσφαιρα (π.χ. 2,4-D, 2,4,5-T, κ.α.)

β) Μπορεί να παραμείνει στην εξωτερική επιφάνεια των φυτών και να κρυσταλλωθεί ή να βρεθεί με την μορφή παχύρρευστου υγρού (μεγάλο ιξώδες) (π.χ. Άλατα του 2,4-D, Endothall και άλλα πολικά).

γ) Μπορεί να διαπεράσει την εφυμενίδα και να παραμείνει εκεί εν διαλύσει στην λιπώδη στιβάδα του φλοιού (Σκευάσματα με ελαιώδη μορφή, αλειφατικά ή αρωματικά κ.α.).

δ) Μπορεί να διαπεράσει την εφυμενίδα και ένα μέρος του να περάσει στην υδατική φάση του συστήματος του αποπλάστη από το οποίο μπορεί ελεύθερα να διαχυθεί στην εσωτερική δομή του φύλλου (Simazine, monuron, και ζιζανιοκτόνα της ομάδας της ουρακίλης, κ.α.).

ε) Μπορεί να ακολουθήσει την παραπάνω οδό προς το μεσόφυλλο, να απορροφηθεί από τον συμπλάστη και να μεταφερθεί στο φλοίωμα και εν τέλει να αφομοιωθεί (Amitrole, Dalapon, picloram κ.α) (Κωνσταντίνου, 2017).

Η έκταση της απορρόφησης στα φυτά μπορεί να υπολογιστεί με βάση την ποσότητα του διαπνεόμενου νερού από μια καλλιέργεια και την δυνατότητα προσρόφησης του από το έδαφος και κυμαίνεται μεταξύ 2,5 % έως 25 % της αρχικής δόσης του ζιζανιοκτόνου (Λόλας, 2007).

Η άμεση επίδραση της παρουσίας της καλλιέργειας στην απομάκρυνση ενός ζιζανιοκτόνου από το έδαφος είναι δύσκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια. Αυτό οφείλεται στην δυσκολία προσδιορισμού έμμεσων επιδράσεων των φυτών στην θερμοκρασία, στην υγρασία και στη μικροχλωρίδα του εδάφους και γενικότερα στους παράγοντες διάσπασης και αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου.

1.8 Ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου Metribuzin και οι κύριοι μεταβολίτες του στο έδαφος

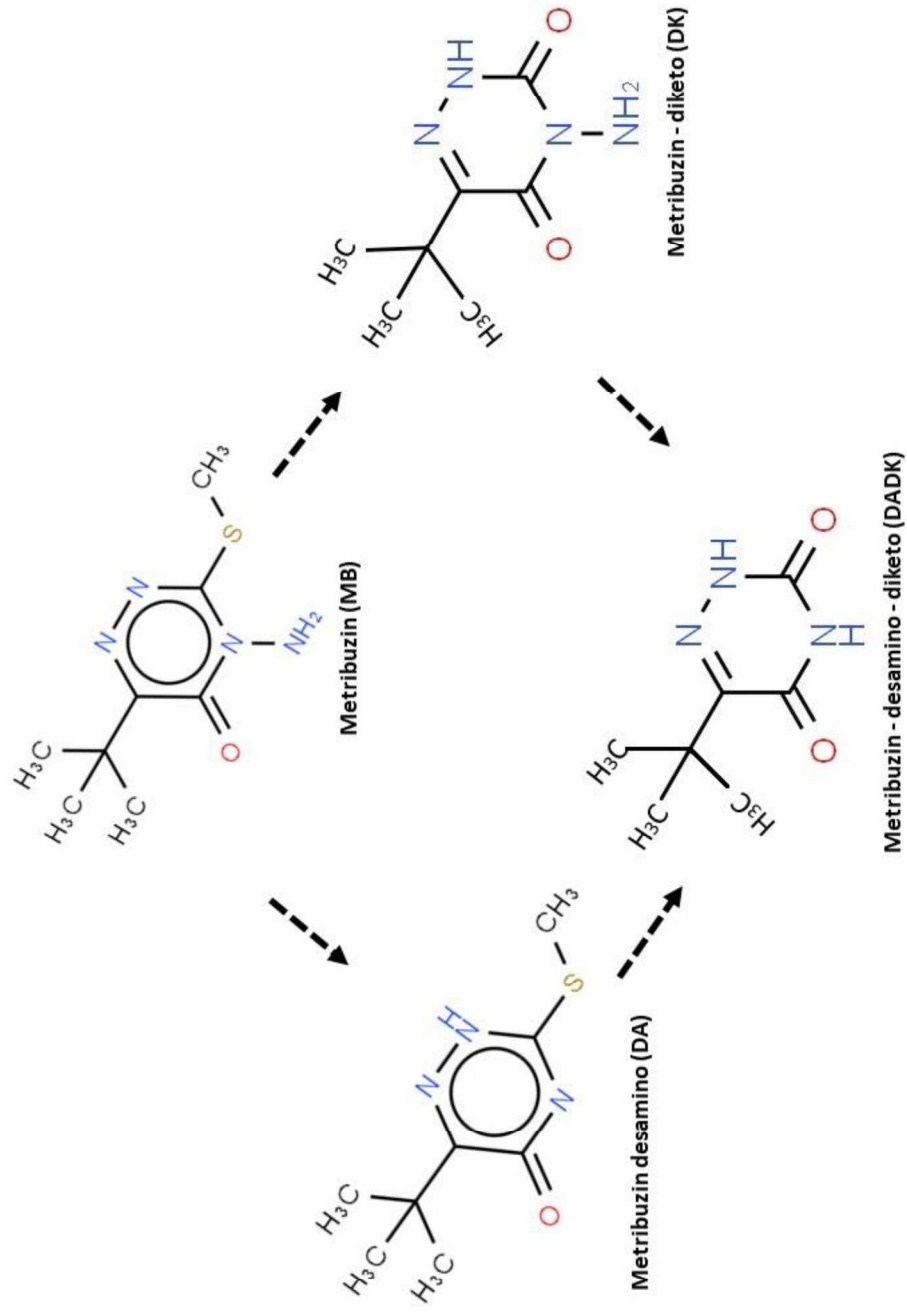
Εμπορική ονομασία: Sencor

Χημική ονομασία: (4-amino-6-tert-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-one)

Το Metribuzin, είναι ένα ασύμμετρο εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο τριαζινόνης, που χρησιμοποιείται ευρέως είτε σαν προφυτρωτικό είτε σαν μεταφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο για την καταπολέμηση ετήσιων αγρωστωδών ζιζανίων και πλατύφυλλων ζιζανίων,

καθώς και σε αρκετές αγροτικές καλλιέργειες (σόγια, ζαχαροκάλαμο, πατάτες, τομάτες, καλαμπόκι, δημητριακά) (Huertas et al., 2006).

Έχει μεγάλη υδατοδιαλυτότητα ($1,165 \text{ mg L}^{-1}$ στους 20°C), χαμηλή τάση ατμών ($0,121 \text{ mPa}$ στους 25°C), χαμηλό συντελεστή κατανομής οκτανόλης/ νερού ($K_{ow} = 44,7$) και συντελεστή κατανομής/ προσρόφησης στον οργανικό άνθρακα του εδάφους ($K_{oc} = 3.14-81.5 \text{ mL g}^{-1}$). Το metribuzin στο έδαφος, υπό αερόβιες συνθήκες παρουσιάζει χαμηλή έως μέτρια ανθεκτικότητα με χρόνο ημιπεριόδου ζωής (χρόνος αποδόμησης 50%, DT_{50}) από 5.3 έως 17.7 ημέρες, είναι επιρρεπές στη φωτοδιάσπαση και έχει μέτρια δυναμικότητα έκλυσης (leaching) με δείκτη $GUS = 2.57$ (EFSA, 2008). Παρουσιάζει ασθενή προσρόφηση στο έδαφος (Bouchard et al., 1982), η οποία εξαρτάται, από την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία (Henriksen et al., 2002). Η διαλυτότητα στο νερό είναι μεγάλη ενώ παρουσιάζει ανθεκτικότητα στην υδρόλυση σε μια περιοχή τιμών pH από 4 έως 9 σε θερμοκρασία 25°C (Αντωνοπούλου, 2013). Η ανίχνευση του σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα σε συνδυασμό με την σχετικά υψηλή κινητικότητα σε εδαφικά και υδάτινα συστήματα αποτελεί σημαντικό αντικείμενο έρευνας. Στο περιβάλλον το Metribuzin (σχήμα 1.2) διασπάται μέσω χημικών, φωτοχημικών και βιοχημικών διεργασιών σε τρεις κύριους μεταβολίτες το Metribuzin- desamino (DA) με χημική ονομασία (6-(1,1-dimethylethyl)-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5-(4H)-one), το Metribuzin-diketo (DK) με χημική ονομασία (4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3,5-(diketo)-1,2,4-triazin-5-(2H,4H)-dione) το Metribuzin-desamino-diketo (DADK) με χημική ονομασία (6-(1,1-dimethylethyl)-3,5-(diketo)-1,2,4-triazin-5-(2H,4H)-dione).



Σχήμα 1.2: Κύριες πορείες αποδόμησης και μεταβολισμού του metribuzin και δομές των κύριων μεταβολιτών του DA, DK και DADK σε υδάτινα και εδαφικά συστήματα.

1.9 Επιπτώσεις ζιζανιοκτόνων

1.9.1 Ρύπανση εδαφών από φυτοπροστατευτικά προϊόντα

Το έδαφος αποτελεί ένα πολύ σημαντικό μη ανανεώσιμο φυσικό πόρο εξίσου σημαντικό για τα περιβαλλοντικά συστήματα και τον άνθρωπο. Αποτελεί τη βάση για την παραγωγή 90 % των τροφίμων, ζωοτροφών και των καυσίμων, και συνεισφέρει στο καθαρισμό των υπόγειων υδάτων και του αέρα (E.E., 2012). Σε σχέση με το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής, αποτελεί μία τεράστια φυσική δεξαμενή άνθρακα (περίπου 1550 δισεκατομμύρια τόνοι οργανικού άνθρακα) και δεσμεύει περίπου το 20% του CO₂ που εκπέμπεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Παράλληλα το έδαφος αποτελεί σημαντική συνιστώσα των οικοσυστημάτων και ταυτοχρόνως ενδιαίτημα χιλιάδων οργανισμών (π.χ. σε ένα εκτάριο εδάφους είναι πιθανό να ζουν μέχρι και 5 τόνοι πανίδας (Coskun et al., 2006, Yao et al., 2012). Αποτελεί άκρως περίπλοκο και ευμετάβλητο υπόστρωμα, και οι μεταβολές στην δομή του εδάφους είναι ικανές να επιφέρουν αρνητικές επιπτώσεις σε άλλα περιβαλλοντικά συστήματα. Ως μη ανανεώσιμος φυσικός πόρος, (για τη δημιουργία 2 cm επιφανειακού εδάφους με τις φυσικές διεργασίες απαιτούνται περίπου 500 έτη), απαιτεί προστασία και διαχείριση στα πλαίσια της αειφορίας. Επιπροσθέτως, τα καλλιεργήσιμα εδάφη αντιπροσωπεύουν μόνο το 10 % της συνολικής εδαφικής επιφάνειας (π.χ. τα υπόλοιπα βρίσκονται σε άνυδρες περιοχές, δασικές περιοχές ή σε περιοχές με διαρκείς παγετούς ή παρουσιάζουν περιορισμένη γονιμότητα). Παρόλα αυτά η προστασία και η αειφορική διαχείριση των εδαφικών πόρων δεν έχουν τύχει του ίδιου ενδιαφέροντος σε σχέση με την προστασία και διαχείριση υδατικών πόρων και του αέρα.

Η υποβάθμιση του εδάφους είναι η διαδικασία με την οποία αλλοιώνονται ή χάνονται φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του, μειώνεται σε ποιότητα και ποσότητα, ενώ γίνεται ακατάλληλο για καλλιέργειες. Η υποβάθμιση του εδάφους μπορεί να προκύψει μέσα από μια σειρά διεργασιών όπως: η διάβρωση, η ερημοποίηση, η αλάτωση, η οξίνιση, η ρύπανση με τοξικές ενώσεις, η εξάντληση οργανικών και θρεπτικών ουσιών, η μείωση της βιοποικιλότητας και η συμπίεση. Αυτές οι διαδικασίες είναι μερικώς αλληλοσυνδεόμενες και συλλογικά προκαλούν την υποβάθμιση του εδάφους.

Τα αίτια της υποβάθμισης του εδάφους μπορεί να είναι φυσικά κυρίως όμως οφείλονται σε πλήθος ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Για παράδειγμα το έδαφος αποτελεί αποδέκτη μεγάλων ποσοτήτων χημικών τοξικών ενώσεων βιομηχανικών αποβλήτων, ρύπων της ατμόσφαιρας και των υδάτων, φυτοπροστατευτικών προϊόντων και θρεπτικών συστατικών λόγω ενταντικοποίησης των καλλιεργητικών πρακτικών με αποτέλεσμα την δημιουργία σημαντικών προβλημάτων ρύπανσης. Επιπρόσθετες ανθρωπογενείς αιτίες υποβάθμισης του εδάφους αποτελούν οι ακατάλληλες γεωργικές, κτηνοτροφικές και δασοκομικές πρακτικές, ο τουρισμός, η αστική και βιομηχανική επέκταση και τα κατασκευαστικά έργα (E.C., 2007, EEK, 2006). Επιπλέον, η απομείωση της οργανικής ουσίας συντελεί έμμεσα σε αυξημένους ρυθμούς διάβρωσης, καθώς με τη μείωσή της μειώνεται η ικανότητα συγκράτησης νερού από το έδαφος και ευνοείται η απορροή, μειώνεται ο ρυθμός διήθησης και ελαττώνεται η μηχανική αντοχή του εδάφους στους διαβρωτικούς παράγοντες.

Η αγροτική πρακτική στοχεύει στην μεγιστοποίηση της παραγωγής των αγροτικών προϊόντων χρησιμοποιώντας εντατικά παρασιτοκτόνα που συμβάλλουν στην εκδήλωση εμφάνισης της ρύπανσης, η οποία έχει συχνά σαν αποτέλεσμα την αναστολή ή την μείωση των φυσικών λειτουργιών του εδάφους και την πρόκληση δευτερογενούς ρύπανσης στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (Aqeel et al., 2014, Christopher et al., 2016)

Η υποβάθμιση του εδάφους έχει άμεση επίπτωση στην ποιότητα του νερού και του αέρα, στη βιοποικιλότητα και στις κλιματικές αλλαγές (EEK, 2006) καθώς διαταράσσονται οι ισορροπίες στην ανταλλαγή αερίων, υδάτων και ενέργειας (E.C., 2007, EEK, 2006). Ειδικότερα, η ρύπανση του εδάφους επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις όπως:

(α) Στην ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Η ρύπανση του εδάφους οδηγεί μέσω της διεργασίας της κατείδυσης σε αλλοίωση φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υπόγειων και των επιφανειακών υδάτων (μέσω της επιφανειακής απορροής), επηρεάζοντας έτσι το σύνολο των χημικών και βιολογικών ισορροπιών. Άμεσες συνέπειες είναι η διαταραχή της ισορροπίας των θρεπτικών στοιχείων όπως το άζωτο και ο φώσφορος με αποτέλεσμα την εμφάνιση φαινομένων ευτροφισμού, τοξικών επιπτώσεων στην υδατική πανίδα και χλωρίδα. (β) Στην ανθρώπινη υγεία. Το ρυπασμένο έδαφος σε μια περιοχή αποτελεί άμεσο κίνδυνο για τον άνθρωπο καθώς οι χημικές ουσίες βρίσκονται σε συγκέντρωση ικανή να προκαλέσει βλάβη. Οι αρνητικές επιδράσεις μπορεί να προκληθούν, είτε με άμεση

επαφή του ανθρώπου με τη χημική ουσία (απορρόφηση από το δέρμα, εισπνοή σκόνης που προέρχεται από το ρυπασμένο έδαφος και εισπνοή από εξάτμιση ρυπαντών στην ατμόσφαιρα), είτε έμμεσα μέσω της κατανάλωσης φυτικών και ζωικών τροφών και νερού που έχουν εκτεθεί στη ρύπανση (και γενικότερα μέσω της τροφικής αλυσίδας). (γ) αισθητική ρύπανση. Η γενική εικόνα που εμφανίζεται σε ένα ρυπασμένο πεδίο συμβάλει σημαντικά στην υποβάθμιση της αισθητικής της ευρύτερης περιοχής. Δυσοσμίες από πτητικές οργανικές ουσίες που βρίσκονται σε ρυπασμένα εδάφη ή επιφανειακά νερά, ή προέρχονται από προϊόντα φυσικής βιοαποικοδόμησης (μεθάνιο, υδρόθειο) μπορούν να προκαλέσουν την πλήρη απαξίωση της ίδιας της ρυπασμένης περιοχής όπως και γειτονικών περιοχών. (δ) Στην υποβάθμιση της ανάπτυξης της περιοχής. Το ρυπασμένο έδαφος μια περιοχής δεν μπορεί να αξιοποιηθεί, με αποτέλεσμα την απώλεια εκτάσεων και πιθανών χρήσεων όπως καλλιέργεια, κατασκευές, χώρων αναψυχής και πρασίνου.

1.9.2 Ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων από ζιζανιοκτόνα

Η εφαρμογή ζιζανιοκτόνων στα εδάφη έχει ως αποτέλεσμα την ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Στην διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές αναφορές στην ύπαρξη υπολειμματικών συγκεντρώσεων στα υδάτινα οικοσυστήματα (Lekkas et al., 2003, Lacorte et al., 1998, Papadopoulou and Mourkidou et al., 2004). Οι τρόποι ρύπανσης των επιφανειακών υδάτων διαφέρουν από εκείνους των υπόγειων. Όπως περιγράφεται παρακάτω τα επιφανειακά νερά επιβαρύνονται με περισσότερους τρόπους σε σχέση με τα υπόγεια νερά (Λόλας, 2007) :

α. Επιφανειακά νερά

1. Απορροή ζιζανιοκτόνου

Μπορεί να αφορά και να γίνεται από ψεκασμένα φυτά (Wahoff) ή εδάφη (Runoff). Στα ζιζανιοκτόνα με μέτρια έως μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και μέτρια προσρόφηση στα εδαφικά κolloειδή ή άλλες επιφάνειες, η επιφανειακή μετακίνηση γίνεται με το νερό. Οι συγκεντρώσεις ζιζανιοκτόνων στα επιφανειακά νερά ως αποτέλεσμα της επιφανειακής μετακίνησης τους, συνήθως είναι πολύ μεγαλύτερες συγκριτικά με εκείνες στα υπόγεια νερά εξαιτίας του γρηγορότερου χρόνου έκπλυσης και της μεταφοράς με τα σωματίδια του εδάφους. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την επιφανειακή μετακίνηση ενός ζιζανιοκτόνου είναι η υδατοδιαλυτότητα, η μορφή

σκευάσματος, η ανθεκτικότητα του, η προσρόφησή, οι διεργασίες αποδόμησης, η πρόσληψη από τα φυτά, η κλίση εδάφους και οι κλιματολογικές συνθήκες.

2. Διάβρωση εδάφους (soil erosion)

Αποτελεί παράγοντα επιβάρυνσης επιφανειακών νερών σε εκείνες τις περιπτώσεις που ένα ζιζανιοκτόνο συγκρατείται ισχυρά με προσρόφηση στα εδαφικά κολλοειδή μπορεί να μετακινηθεί σε περιπτώσεις διάβρωσης του εδάφους λόγω αυξημένης βροχόπτωσης.

3. Μετακίνηση ψεκαστικού διαλύματος (spray drift)

Η μετακίνηση του ψεκαστικού διαλύματος σε ορισμένες περιπτώσεις όταν δεν λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα μπορεί να επιβαρύνουν τα επιφανειακά νερά περισσότερο από ότι η επιφανειακή απορροή ή η έκπλυση. Οι άνεμοι μπορούν και παρασέρνουν τα σταγονίδια του ψεκαστικού διαλύματος αρκετά μακριά από την θέση εφαρμογής του ζιζανιοκτόνου.

4. Παράπλευρη στράγγιση εδαφών

5. Απευθείας εφαρμογή στο νερό (για έλεγχο ζιζανίων)

Η έκταση των εφαρμογών ζιζανιοκτόνων απευθείας στα νερά είναι πολύ μικρή, όμως σε αυτές τις περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων στα νερά κυμαίνονται σε επίπεδα με τοξικές επιδράσεις για πολλές μορφές ζωής.

6. Ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις

Τα ζιζανιοκτόνα και οι τυχόν μεταβολίτες τους στην ατμόσφαιρα σε πολλές περιπτώσεις επιστρέφουν και εναποτίθενται στο έδαφος και στα επιφανειακά νερά με τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα.

7. Τυχαία ή εν γνώσει απόρριψη ζιζανιοκτόνων σε νερά

Ζιζανιοκτόνα καταλήγουν στα επιφανειακά νερά κατά το γέμισμα των βυτίων και ψεκαστικών με νερό ή κατά το άδειασμα- πλύσιμο τους σε υδατοδεξαμενές, ρυάκια, ποτάμια ή λίμνες ή κατά την απόρριψη κενών συσκευασιών φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων.

β. Υπόγεια νερά

Τα ζιζανιοκτόνα μπορούν να ρυπάνουν τα υπόγεια νερά είτε μέσω της έκπλυσης από την εδαφική πύλη είτε μέσω μεταφοράς τους με την υδατική φάση σε φυσικά ανοίγματα (ρωγματώσεις).

1. Έκπλυση (leaching)

Ένα ζιζανιοκτόνο πάνω στα φυτά και στο έδαφος μπορεί να εκπλυθεί, δηλαδή να μετακινηθεί με το νερό μέσα στο έδαφος προς βαθύτερα στρώματα. Οι σπουδαιότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την έκπλυση είναι:

A. Εδαφικοί

- i. Φυσικοχημική σύσταση (τύπος εδάφους, οργανική ουσία, Ορυκτά αργίλου κτλ.)
- ii. Φυσικοχημικές ιδιότητες (Πορώδες, υγρασία, θερμοκρασία, pH κτλ.)
- iii. Βιολογικές ιδιότητες (Μικροοργανισμοί, ένζυμα)

B. Μη εδαφικοί

- i. Κλιματολογικοί παράγοντες
- ii. Φυσικοχημικές ιδιότητες ζιζανιοκτόνου
- iii. Τρόπος εφαρμογής
- iv. Καλλιεργητικές πρακτικές

2. Φυσικά ανοίγματα

Σε ορισμένες περιπτώσεις σημαντικές ποσότητες ζιζανιοκτόνων μπορεί να φθάνουν στα υπόγεια νερά μέσω των μακροπόρων και από φυσικά ανοίγματα στο έδαφος. Τέτοια ανοίγματα δημιουργούνται από διάφορα αίτια όπως από ρίζες φυτών, από τρωκτικά εδάφους, γαιοσκώληκες καθώς και μηχανικά αίτια διατάραξης του εδάφους (ρωγμές).

1.9.3 Η αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης από φυτοφάρμακα

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ο τελικός αποδέκτης της ρύπανσης από τα φυτοφάρμακα είναι τα επιφανειακά και τα υπόγεια νερά. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων (Fielding et al., 1992) δημιουργεί την ανάγκη χρησιμοποίησης κατάλληλων μεθόδων απορρύπανσης για την καταπολέμηση των ρυπογόνων ουσιών τόσο στο νερό, όσο και στα υγρά απόβλητα. Οι μέθοδοι που συνήθως εφαρμόζονται, μπορούν να κατανεμηθούν ανάλογα με τον μηχανισμό δράσης τους, σε φυσικές μεθόδους επεξεργασίας, βιολογικές μεθόδους και χημικές μεθόδους οξείδωσης καθώς και σε συνδυαστικές φυσικοχημικές μεθόδους (Κωνσταντίνου, 2000).

Οι φυσικές μεθόδους απορρύπανσης στηρίζονται σε διεργασίες όπου δεν λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις, όπως φιλτράρισμα, διαβίβαση αέρα για την απομάκρυνση των πτητικών ρύπων και προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και άλλα προσροφητικά υλικά (Polard et al., 1992) για την απομάκρυνση τόσο των πτητικών όσο και των μην πτητικών ρύπων. Η χρήση των φυσικών μεθόδων είναι ιδιαίτερα σημαντική (Adams and Watson, 1996) αλλά πολλές φορές κρίνεται ανεπαρκής διότι η ρύπανση μεταφέρεται από την υδατική φάση στον προφητικό υλικό για το οποίο δεν έχουν αναπτυχθεί πλήρως συμπληρωματικές τεχνικές επαναχρησιμοποίησής. Ωστόσο η αναγέννηση των προσροφητικών υλικών δεν επιτυγχάνεται πάντα και δεν οδηγεί όλες τις φορές σε πλήρη καταστροφή των προσροφημένων ρυπαντών αλλά αρκετές φορές οδηγεί στον σχηματισμό τοξικών ουσιών (Κωνσταντίνου, 2000).

Οι βιολογικές μέθοδοι αντιρρύπανσης, οι οποίες εφαρμόζονται ευρέως σήμερα για την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων είναι σχετικά αργές διαδικασίες, απαιτείται κατάλληλη διάθεση της λάσπης που προκύπτει και χρειάζονται συνεχή παρακολούθηση των παραμέτρων λειτουργίας όπως το pH και η θερμοκρασία. Αρκετές άλλες μέθοδοι διάσπασης έχουν προταθεί για την διαχείριση τοξικών ουσιών όπως η πυρόλυση και η θερμική οξείδωση, οι οποίες όμως δεν έχουν πρακτική εφαρμογή για την διάσπαση τοξικών ουσιών σε χαμηλές συγκεντρώσεις (επίπεδα ppm,ppb). Η υδρόλυση είναι μια πολύ αργή διαδικασία για να εφαρμοστεί ως μέθοδος αντιρρύπανσης. Τα παραπάνω προβλήματα επιλύονται με την εφαρμογή χημικών μεθόδων οξείδωσης αν και στην περίπτωση αυτή απαιτούνται μεγάλες ποσότητες χημικών αντιδραστηρίων. Με την εφαρμογή χημικών οξειδωτικών επιτυγχάνεται πλήρης καταστροφή των ρυπογόνων ουσιών αλλά πολλές φορές εμφανίζονται καινούργια προβλήματα. Τα τελευταία χρόνια, παρά την εντατική χρήση ορισμένων από τις παραπάνω διεργασίες μελετάται εναλλακτικά η χρήση ορισμένων προχωρημένων οξειδωτικών διεργασιών. Η χρήση της υπερϊώδους και ηλιακής ακτινοβολίας έχει βρει ήδη εφαρμογή με διάφορες τεχνικές όπως η άμεση φωτοδιάσπαση των ρύπων, η ακτινοβόληση παρουσία οξειδωτικών μέσων όπως το όζον και το υπεροξείδιο του υδρογόνου αλλά και παρουσία καταλυτών σε διεργασίες ετερογενούς κατάλυσης (Κωνσταντίνου, 2000).

Στις παραπάνω μεθόδους τα τελευταία χρόνια μελετώνται οι εφαρμογές των βιοεξανθρακώματων (α) σε εδάφη για τον περιορισμό της απορροής των ζιζανιοκτόνων προς τους υδάτινους αποδέκτες και την αύξηση της βιοδιάσπασης τους λόγω της συγκράτησής των θρεπτικών και υγρασίας που είναι ευνοϊκοί παράγοντες για

την ανάπτυξη των μικροοργανισμών του εδάφους και (β) σε τεχνολογίες επεξεργασίας νερών και αποβλήτων ως προσρογητικό μέσο ή ως καταλύτης για την ενεργοποίηση υπερθεικών προς ρίζες SO_4^- σε προηγμένες οξειδωτικές διεργασίες.

ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΑ**2.1 Γενικά περί βιοξανθρακωμάτων**

Το βιοξανθράκωμα (biochar) είναι προϊόν της θερμικής αποσύνθεσης (πυρόλυσης) της βιομάζας υπό συνθήκες περιορισμένης παρουσίας ή πλήρους απουσίας οξυγόνου (Saeed et al., 2005) και βρίσκουν εφαρμογές σε εδάφη με σκοπό την δέσμευση του άνθρακα, την βελτίωση της ποιότητας του εδάφους ή την απορρύπανση-αποκατάσταση από τοξικούς ρύπους (Lehmann et al, 2009). Τα κύρια χαρακτηριστικά των βιοξανθρακωμάτων είναι (Beesley and Marmiroli, 2011) :

- Η πορώδης δομή και κατά συνέπεια η μεγάλη ειδική επιφάνεια τους
- Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων
- Το μεγάλο ποσοστό οργανικού άνθρακα
- Η παρουσία διαφορετικών χαρακτηριστικών χημικών ομάδων στην επιφάνεια του υλικού (κυρίως καρβοξυλικές, υδροξυλικές και φαινολικές λειτουργικές ομάδες) αλλά και διαφόρων άλλων στοιχείων όπως ο φώσφορος, το άζωτο κτλ.

Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά παρέχουν τη δυνατότητα δέσμευσης διαφορετικών ενώσεων και στοιχείων και καθιστούν τα βιοξανθρακώματα ικανά να προσροφούν οργανικούς και ανόργανους ρύπους του εδάφους και έτσι να βρίσκουν πολύ σημαντικές εφαρμογές σε προβλήματα αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών (Beesley and Marmiroli, 2011), άμεσα μέσω μηχανισμών ρόφησης και έμμεσα με επιδράσεις-μεταβολές που επιφέρουν στις φυσικοχημικές παραμέτρους του εδάφους (Rajapaksha et al., 2015, Wang et al., 2015). Η εφαρμογή των βιοξανθρακωμάτων ως προσροφητικών υλικών απομάκρυνσης ρύπων είναι αυτό που τα διαφοροποιεί αναμεσα σε άλλα υλικά, όπως για παράδειγμα ο ξυλάνθρακας.

Εκτός από τα βιομηχανικά βιοξανθρακώματα υπάρχουν και τα φυσικά βιοξανθρακώματα τα οποία προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (καύσεις) ή ατυχήματα σε καλλιεργούμενες εκτάσεις ή δάση όπου οι πυρκαγιές (Cheng et al., 2008, Doan et al., 2015, Kambo and Dutta, 2015).

Οι Pessenda et al., (2004) πραγματοποίησαν πάλαιοπεριβαλλοντική μελέτη της βλάστησης και του κλίματος τα τελευταία είκοσι χιλιάδες χρόνια σε μερικές πόλεις της Βραζιλίας. Οι ισοτοπικές αναλύσεις της οργανικής ύλης του εδάφους και η

ραδιοχρονολόγηση των φυσικών βιοεξανθρακωμάτων σε πειράματα από εννέα διαφορετικά προφίλ εδάφους, αποκάλυψε ότι ο σχηματισμός των βιοεξανθρακωμάτων οφειλόταν σε πυρκαγιές κατά τη διάρκεια της περιόδου του ολόκαινου. Οι ίδιοι συγγραφείς επιβεβαίωσαν ότι η χημική σύνθεση των φυσικών βιοεξανθρακωμάτων προέρχονταν από βιομάζα κυτταρίνης ή βλάστηση.

2.2 Ιδιότητες βιοεξανθρακωμάτων

Η πρώτη ύλη σε συνδυασμό με τις συνθήκες πυρόλυσης είναι εκείνες οι οποίες καθορίζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των βιοεξανθρακωμάτων. Η ποσότητα των βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί από την πυρόλυση μαζί με τις φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες του, εξαρτώνται από την προέλευση της αρχικής βιομάζας και τις διάφορες παραμέτρους πυρόλυσης όπως είναι η θερμοκρασία, ο ρυθμός με τον οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής στο φούρνο της πυρόλυσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την διαδικασία της πυρόλυσης οδηγεί στην αύξηση της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων. Η σύσταση και οι ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων καθορίζεται επίσης από τις αναλογίες του άνθρακα, της πτητικής ύλης, των ανόργανων υλικών και της υγρασίας. Η ανθεκτικότητά των βιοεξανθρακωμάτων στην αποδόμηση αποτελεί μια βασική ιδιότητα που τα χαρακτηρίζει και αυτό εξαρτάται από την υψηλή περιεκτικότητά τους σε άνθρακα και από τον βαθμό αρωματικότητάς τους. Η χημική σύσταση και δομή των βιοεξανθρακωμάτων εξαρτάται από την περιεκτικότητα της βιομάζας σε κυτταρίνη, λιγνίνη, ημικυτταρίνη, ανόργανα συστατικά, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες. Βιομάζα υψηλής περιεκτικότητας σε λιγνίνη έχει μεγάλη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, ενώ η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη οδηγούν περισσότερο σε πτητικά κλάσματα της βιομάζας (Mohamed et al., 2010). Η βιομάζα υψηλής περιεκτικότητας σε ανόργανα συστατικά επηρεάζει σημαντικά την απόδοση σε βιοεξανθράκωμα και τη σύστασή του.

Τα βιοεξανθρακώματα περιλαμβάνουν καρβοξυλικές, υδροξυλικές και φαινολικές λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά τους, οι οποίες προσδίδουν μεγαλύτερη δυνατότητα δέσμευσης ρύπων στο έδαφος (Uchimiya et al., 2011). Η

δέσμευση οργανικών και ανόργανων ρύπων του εδάφους καθώς και του νερού χαρακτηρίζουν το βιοεξανθράκωμα ως ένα προσροφητικό υλικό.

Η προσθήκη βιοεξανθρακώματων στο έδαφος ως εδαφοβελτιωτικών, οδηγεί στην βελτίωση των ιδιοτήτων του εδάφους, στην ενίσχυση της γονιμότητας του εδάφους λόγω της υψηλής ικανότητας ρόφησης νερού και θρεπτικών συστατικών, (Lehmann et al., 2009, Chan et al., 2007), στην ρύθμιση της οξύτητας του εδάφους (Biederman και Harpole, 2013), στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, και στην μείωση των εκπομπών CO₂ (Novak et al., 2009, Hossain et al., 2010, Major et al., 2010). Όλα αυτά προσφέρουν ένα κατάλληλο υπόστρωμα για τους αρκετούς μικροοργανισμούς παρέχοντας όλες εκείνες τις συνθήκες για τις ανάγκες τους.

Το βιοεξανθράκωμα που παρασκευάζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες έχει χαμηλότερο pH και ηλεκτρική αγωγιμότητα, και υψηλότερες συγκεντρώσεις ασταθούς οργανικού άνθρακα και διαλυμένου οργανικού άνθρακα σε σύγκριση με αυτό που παράγεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Το βιοεξανθράκωμα που παράγεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες έχει υψηλότερο πορώδες, ειδική επιφάνεια, pH και χαμηλότερο επιφανειακό φορτίο. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης έχει ως αποτέλεσμα σημαντικές αλλαγές στην χημεία της επιφάνειας (Angin et al., 2013).

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων [Cation Exchange Capacity (CEC)], των βιοεξανθρακωμάτων ποικίλει από αμελητέα έως 40 cmol/g. Έχει παρατηρηθεί ότι βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά παράγει βιοεξανθράκωμα με υψηλότερη CEC. Αντιθέτως, υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης μειώνουν την CEC. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας σε θερμοκρασίες μέχρι και 600 °C, καθώς και στην απώλεια πτητικών συστατικών που μπορεί να φέρουν μέρος του αρνητικού φορτίου και της CEC με τη μορφή οργανικών οξέων.

Τα βιοεξανθρακώματα, είναι εξ' ορισμού, απανθρακωμένη οργανική ύλη, με μεγάλη σταθερότητα στο περιβάλλον, και μπορούν να συμβάλουν θετικά στη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος (Goldberg, 1985, Schmidt et al., 2000). Η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων και γενικότερα των φυτοφαρμάκων από το βιοεξανθράκωμα δύναται να περιορίσει σε μεγάλο βαθμό τον κίνδυνο περιβαλλοντικής ρύπανσης. Ωστόσο, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, καθώς υπάρχει περίπτωση να δεσμεύει τα φυτοφάρμακα σε τέτοιο βαθμό που να τα καθιστά αναποτελεσματικά. Το γεγονός

αυτό θα είχε σημαντικές αρνητικές συνέπειες, καθώς θα απαιτούνταν επιπλέον δόσεις χημικών για τις καλλιέργειες (Kookana et al., 2010, Tang et al., 2013).

2.3 Βιομάζα για παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων

Σύμφωνα με τον ορισμό της Οδηγίας 2001/77/EK η βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τη γεωργία, (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τις συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Με τον όρο βιομάζα καλείται οποιοδήποτε προϊόν ή υποπροϊόν ή υπόλειμμα οργανικής προέλευσης. Στην πράξη διακρίνονται δύο τύποι βιομάζας, οι υπολειμματικές μορφές και οι ενεργειακές καλλιέργειες (Βάμβουκα, 2009). Στις υπολειμματικές μορφές ανήκουν:

- τα αγροτικά απόβλητα (υπολείμματα καλλιεργειών και επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων)
- τα ζωικά απόβλητα (απόβλητα από πτηνοτροφεία, χοιροστάσια κ.ά.)
- τα δασικά υπολείμματα (καυσόξυλα, υπολείμματα υλοτομίας, υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου κ.ά.)
- τα βιομηχανικά απόβλητα (από αγροτοβιομηχανίες και βιομηχανίες προϊόντων ξύλου)
- τα δημοτικά απόβλητα (αστικά απορρίμματα, σκουπίδια, λύματα και ιλύς).

Οι ενεργειακές καλλιέργειες σύμφωνα με το Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΚΑΠΕ) είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή φυτά των οποίων το βασικό προϊόν είναι η βιομάζα και χρησιμοποιείται μετέπειτα για την παραγωγή ενέργειας (ηλεκτρική, θερμότητα κ.ά.) και βιοκαυσίμων (Sims et al., 2006).

Τα τελευταία χρόνια στα πλαίσια της αειφόρου ανάπτυξης προωθείται θεσμικά σε Ευρωπαϊκό επίπεδο η έννοια της “κυκλικής οικονομίας” η οποία εστιάζει στην επαναχρησιμοποίηση, ανανέωση και ανακύκλωση υφιστάμενων υλικών και προϊόντων. Τα συστήματα κυκλικής οικονομίας διατηρούν την προστιθέμενη αξία των προϊόντων για όσο το δυνατόν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και ελαχιστοποιούν τα απόβλητα που δεν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Ένα από τα μεγαλύτερα σε

ποσότητες κλάσματα αποβλήτων αποτελούν τα απόβλητα βιομάζας. Η αξιοποίηση αυτών των υλών, αποβλήτων ή παραπροϊόντων που συνήθως είναι χαμηλής ή και μηδενικής αξίας μπορεί να μειώσει το κόστος παραγωγής ανά μονάδα ενώ ταυτόχρονα να οδηγήσει στη δημιουργία νέων υλικών προστιθέμενης αξίας με διευρυμένες εφαρμογές σύμφωνα με την αρχή της κυκλικής οικονομίας.

Διάφορα είδη βιομάζας έχουν πυρολυθεί με σκοπό την παραγωγή βιοεξανθρακώματος. Οι βασικοί τύποι βιομάζας που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία είναι από αγροτικά απόβλητα όπως άχυρο καλαμποκιού (Chen et al., 2011a) και άχυρο σίτου (Junna et al., 2014, Mohanty et al., 2013), τα ζωικά απόβλητα, όπως κοπριά πουλερικών (Cantrell et al., 2012), χοίρων (Zhang et al., 2013a) και αγελάδων (Cao and Harris, 2010, Xu and Chen, 2013), καθώς επίσης και τα υπολείμματα βιομηχανιών επεξεργασίας ξύλου, όπως πριονίδια (Lin et al., 2012, Thomas et al., 2013) και ροκανίδια (Veksha et al., 2014). Οι Lu et al., 2013, και οι Yao et al., 2010 έχουν χρησιμοποιήσει λύματα από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων.

Η βιοχημική και η θερμοχημική επεξεργασία αποτελούν τις δύο σημαντικότερες μεθόδους μετατροπής της βιομάζας. Στη βιοχημική μέθοδο χρησιμοποιείται βιομάζα η οποία έχει υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα ή υδατάνθρακες και νερό (περιεκτικότητα υψηλότερη 40%). Μέσω της ενζυματικής δράσης μικροοργανισμών ή διάφορων χημικών διεργασιών, η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη μετατρέπονται σε σάκχαρα και ακολούθως ζυμώνονται σε βίο-αιθανόλη (Damartzis et al., 2011). Η αναερόβια χώνευση, η υδρόλυση και η ζύμωση αποτελούν διεργασίες της βιοχημικής μεθόδου επεξεργασίας της βιομάζας. Στη θερμοχημική μέθοδο επεξεργασίας χρησιμοποιείται συνήθως ξηρή βιομάζα (περιεχόμενη υγρασία < 10%) με μεγάλη περιεκτικότητα σε λιγνίνη. Στις διεργασίες θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας ανήκει η καύση, η αεριοποίηση, η υγροποίηση, η υδρογόνωση και η πυρόλυση (Goyal et al., 2008). Το κύριο πλεονεκτήματα των θερμοχημικών μεθόδων έναντι των βιοχημικών είναι ότι έχουν μεγαλύτερη παραγωγικότητα, κάνουν πλήρη χρήση της αρχικής βιομάζας, εφαρμόζονται για μία ευρεία γκάμα βιομαζών, είναι ανεξάρτητες των κλιματικών συνθηκών και παρέχουν τη δυνατότητα ελέγχου της διεργασίας (Bolan et al., 2013).

Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους. Η επιλογή της καταλληλότερης εξαρτάται άμεσα από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της βιομάζας, την ποσότητα που είναι διαθέσιμη, το επιθυμητό

προϊόν, καθώς επίσης και από ποικίλους τεχνικοοικονομικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες (Saxena et al., 2009).

2.4 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος με πυρόλυση

Όπως προαναφέρθηκε η πυρόλυση είναι μια διεργασία θερμικής αποσύνθεσης της βιομάζας σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου, κατά την οποία τα οργανικά συστατικά τους αποσυντίθενται, παράγοντας ένα μίγμα υδρογονανθράκων (αέρια και υγρά κλάσματα υδρογονανθράκων και πίσσας), καθώς και ένα στερεό υπόλειμμα πλούσιο σε άνθρακα (βιοεξανθράκωμα) (Encinar et al., 2008). Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της πυρόλυσης είναι ότι αποτελεί τη λιγότερο ρυπογόνα και τη φιλικότερη προς το περιβάλλον θερμοχημική διεργασία μετατροπής, συγκριτικά με τις υπόλοιπες, καθώς έχει πολύ λιγότερες εκπομπές NO_x, SO₂ και βαρέων μετάλλων (Li et al., 1999). Κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης η οργανική ύλη θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (περίπου 600 - 800 °C) απουσία οξυγόνου και οδηγεί στην μετατροπή της σε τρία διαφορετικά προϊόντα: το βιοέλαιο, το βιοεξανθράκωμα και το αέριο. Η κατανομή αυτών των προϊόντων είναι συνάρτηση ορισμένων λειτουργικών παραμέτρων, όπως είναι η σύσταση του προς επεξεργασία υλικού (είδος βιομάζας), οι συνθήκες θέρμανσης (ρυθμός θέρμανσης), η θερμοκρασία πυρόλυσης, η περιβάλλουσα ατμόσφαιρα και ο χρόνος αντίδρασης. Για να προκύψει το επιθυμητό αποτέλεσμα οι παράμετροι μπορούν να βελτιστοποιηθούν για την αύξηση παραγωγής των αερίων, των ελαίων και του βιοεξανθρακώματος.

Ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής του στερεού ή του αερίου στη μονάδα πυρόλυσης διακρίνονται τέσσερα είδη πυρόλυσης:

α) αργή πυρόλυση (slow pyrolysis).

Η αργή πυρόλυση είναι η θερμική μετατροπή της βιομάζας σε χαμηλές έως μέτριες θερμοκρασίες (450 έως 650 °C), απουσία οξυγόνου, με ταυτόχρονη παραλαβή του αερίου κλάσματος (syngas) (Sohi et al. 2009). Όπως φαίνεται και στον πίνακα 2.1 η αργή πυρόλυση, χαρακτηρίζεται από μεγάλο χρόνο παραμονής με αποτέλεσμα να ευνοείται η παραγωγή του βιοεξανθρακώματος, ενώ η παραγωγή του αερίου σύνθεσης συμβαίνει σε μερικά λεπτά. Το αέριο σύνθεσης (syngas) είναι ένα μείγμα CO, H₂, CO₂, C₂ H₄, C₃ H₆ και άλλων αερίων υδρογονανθράκων και μπορεί να

χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο φυσικού αερίου (Sohi et al., 2009). Το βιοεξανθράκωμα που παράγεται μέσω ταχείας πυρόλυσης έχει θερμογόνο δύναμη περίπου 30-35 MJkg⁻¹.

β) ενδιάμεση πυρόλυση (intermediate pyrolysis)

Η ενδιάμεση πυρόλυση σχεδιάστηκε για την παραγωγή βιο-ελαίου με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε πίσσα για πιθανή εφαρμογή ως καύσιμο κινητήρων. Ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της μέγιστης θερμοκρασίας της ενδοθερμικής διεργασίας είναι 10- 20 δευτερόλεπτα σε μέτρια θερμοκρασία (~ 500 °C), ενώ ο χρόνος που απαιτεί η ταχεία πυρόλυση είναι μόλις 1-2 δευτερόλεπτα (Sharon et al., 2011). Η ενδιάμεση πυρόλυση βιομάζας ξυλώδους ή μη ξυλώδους παράγει μεγαλύτερη ποσότητα και καλύτερης ποιότητας βιοεξανθράκωμα σε σχέση με την ταχεία πυρόλυση (Sohi et al., 2009).

γ) ταχεία πυρόλυση (fast pyrolysis)

Η ταχεία θέρμανση της πρώτης ύλης οδηγεί σε πολύ μεγαλύτερη αναλογία βιο-ελαίου και λιγότερο βιοεξανθρακώματος. Ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της μέγιστης θερμοκρασίας της ενδοθερμικής διεργασίας είναι λίγα δευτερόλεπτα (~ 2), αντί για λεπτά ή ώρες που απαιτεί η αργή πυρόλυση. Το μέγεθος των σωματιδίων της πρώτης ύλης είναι μικρότερο των 2 mm ενώ η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι περίπου $\leq 10 \%$ (Sohi et al., 2009). Οι συνθήκες αυτές επιτρέπουν την ταχεία μεταφορά της ενέργειας παρά τις σχετικά μέτριες θερμοκρασίες (~ 500 °C) που επικρατούν. Το βιο-έλαιο που προκύπτει είναι ένα χαμηλής ποιότητας προϊόν με χαμηλή θερμογόνο δύναμη, περίπου 55% σε σχέση με το πετρέλαιο (Sohi et al., 2009). Είναι ακατάλληλο ως κύριο καύσιμο αλλά μετά από επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο πετρελαίου. Εφόσον γίνει η επεξεργασία το νέο καύσιμο εκπέμπει μηδενικά επίπεδα οξειδίων του θείου SO_x και χαμηλά επίπεδα οξειδίων του αζώτου NO_x κατά την καύση του (Bridgewater, 2004). Το βιο-έλαιο εκτός από την καύση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να μετατραπεί και σε αέριο σύνθεσης για την παραγωγή καθαρότερων καυσίμων με την διαδικασία της αεριοποίησης (gasification). Το βιοεξανθράκωμα που παράγεται μέσω ταχείας πυρόλυσης, είναι κοκκώδες και έχει χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη (23 - 32 MJ kg⁻¹)

σε σχέση με το βιοεξανθράκωμα που παράγεται μέσω αργής πυρόλυσης (Demirbas, 2001).

δ) αεριοποίηση (gasification).

Η αεριοποίηση διαφέρει από την κλασική διεργασία της πυρόλυσης, καθώς κατά την αεριοποίηση η βιομάζα μετατρέπεται κυρίως σε αέριο μείγμα, που συνίσταται κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογόνο (H₂) και σε μικρότερες ποσότητες σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), αμμωνία (NH₃) και άζωτο (N₂) (Bridgwater, 2003). Έπειτα από επεξεργασία σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες υπό ελεγχόμενες συνθήκες οξυγόνου (ή και ατμού) το αέριο χρησιμοποιείται για την παραγωγή υγρών (μεθανόλη, βιοντίζελ (FT), βιο-διμεθυλαιθέρας (DME)) ή αερίων (μεθάνιο, υδρογόνο) καυσίμων (Sims et al., 2010, Cheng and Timilsima, 2011).

Πίνακας 2.1. Διεργασίες πυρόλυσης βιομάζας και απόδοση προϊόντων (εξανθράκωμα, έλαιο, αέριο σύνθεσης) (IEA, 2007).

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος Παραμονής	Προϊόν		
			Βιοέλαιο (Bio-oil)	Βιοεξανθράκωμα (Biochar)	Αέριο Σύνθεσης (Syngas)
Γρήγορη πυρόλυση	~500 °C	μικρός (~2s)	75%	12%	13%
Ενδιάμεση πυρόλυση	~500 °C	μέτριος (10-20 s)	50%	20%	30%
Αργή πυρόλυση	~400 °C	πολύ μεγάλος	30%	35%	35%
Αεριοποίηση	~800 °C	μεγάλος	5%	10%	85%

Από τις παραπάνω μεθόδους πυρόλυσης προκύπτει ότι εάν το επιθυμητό προϊόν είναι το βιοεξανθράκωμα τότε η πιο αποδοτική μέθοδος παραγωγής του είναι αυτή της αργής πυρόλυσης.



Εικόνα 2.1: Ο κύκλος παραγωγής βιοεξανθρακωμάτων μέσω της πυρόλυσης βιομάζας και χρήσεις στην προσρόφηση οργανικών και ανόργανων ρύπων και των θρεπτικών συστατικών για την προστασία-αποκατάσταση του εδάφους και την αύξηση της γονιμότητας του (τροποποίηση από Tan et al., 2015).

2.5 Εφαρμογές βιοεξανθρακωμάτων

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των βιοεξανθρακωμάτων έχουν μεγάλη σημασία καθώς είναι αυτά που καθορίζουν στην επικήμενη χρήση του. Κάποια βιοεξανθρακώματα λοιπόν έχουν τα κατάλληλα ποιοτικά χαρακτηριστικά ώστε να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικά σε καλλιέργειες ενώ κάποια άλλα είναι πιο κατάλληλα ώστε να εφαρμοστούν για την απομάκρυνση- δέσμευση ρύπων του εδάφους.

Υπάρχουν αρκετές μελέτες που αποδεικνύουν την ικανότητα της χρήσης του βιοεξανθρακώματος να απομακρύνει οργανικούς ρυπαντές, με το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας να επικεντρώνεται στους οργανικούς ρύπους, στα φυτοφάρμακα, τα αντιβιοτικά και λύματα βαφείων. Εκτός από τις μελέτες, σε αρκετούς τομείς η χρήση του βιοεξανθρακώματος εφαρμόζεται και σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας. Έτσι λοιπόν τα βιοεξανθρακώματα εφαρμόζονται:

- Στον τομέα της κτηνοτροφίας στην εκτροφή των ζώων ως μέσο ενσίρωσης, ως πρόσθετο ή συμπλήρωμα διατροφής, για την κομποστοποίηση της κοπριάς. Ακόμη χρησιμοποιείται και για την επεξεργασία νερού σε εκτροφές ψαριών. Όταν χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα διατροφής, η συχνότητα εμφάνισης διάρροιας των ζώων μειώνεται, η πρόσληψη τροφής βελτιώνεται, οι αλλεργίες περιορίζονται και τα ζώα γίνονται πιο ήρεμα (Schmidt, 2012).
- Στον τομέα της γεωργίας ως εδαφοβελτιωτικά με την εφαρμογή τους ως λιπάσματα άνθρακα, ως κομπόστ, σαν υποκατάστατα τύρφης σε γλάστρες, ως φυτοπροστατευτικά προϊόντα και σαν αντισταθμιστικά λιπάσματα ιχνοστοιχείων (Schmidt and Wilson, 2014). Επίσης χρησιμοποιείται περιμετρικά των χωραφιών ως ζώνη προστασίας (buffer zone) για την απορρόφηση των εκπλενόμενων φυτοφαρμάκων.
- Στον τομέα κατασκευών αξιοποιούνται στις μονώσεις, στον καθαρισμό του αέρα, στην ρύθμιση της υγρασία και στην προστασία από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (Khushnood et al., 2015).
- Στον τομέα της επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων ως μικρό / μεγάλο φίλτρα ενεργού άνθρακα, στην βελτίωση της επεξεργασίας λυμάτων και στην στις τουαλέτες κομποστοποίησης.
- Στον τομέα της ενέργειας μέσω της παραγωγής βιοαερίου, όπου προστίθεται βιοεξανθράκωμα στη βιομάζα προκειμένου να απομακρύνεται το εκλυόμενο υδρόθειο (H_2S), ενώ ταυτόχρονα μειώνεται το εκπεμπόμενο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) (Sahota et al., 2017).
- Στον τομέα της βιομηχανίας ένδυσης- υπόδησης με την εφαρμογή των βιοεξανθρακωμάτων ως πρόσθετο υφασμάτων για θερμομόνωση και για τις σόλες παπουτσιών. Στην Ιαπωνία και στην Κίνα ήδη έχουν χρησιμοποιήσει τα βιοεξανθρακώματα που προέρχονται από μπαμπού σε υφάσματα για να αποκτήσουν καλύτερες θερμικές ιδιότητες και μεγαλύτερη διαπνοή (Lin et al., 2008).

Η χρήση των βιοεξανθρακωμάτων με υψηλή αρωματικότητα που παράγονται από λυματολάσπη, ως τροποποιητικό εδαφών έδειξε ότι συνεισφέρει σημαντικά στην αύξηση του ποσοστού βλάστησης και γονιμότητας του εδάφους (Rosa et al., 2014). Ακόμη η εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων από πυρόλυση ιλύος (λυματολάσπης) ως

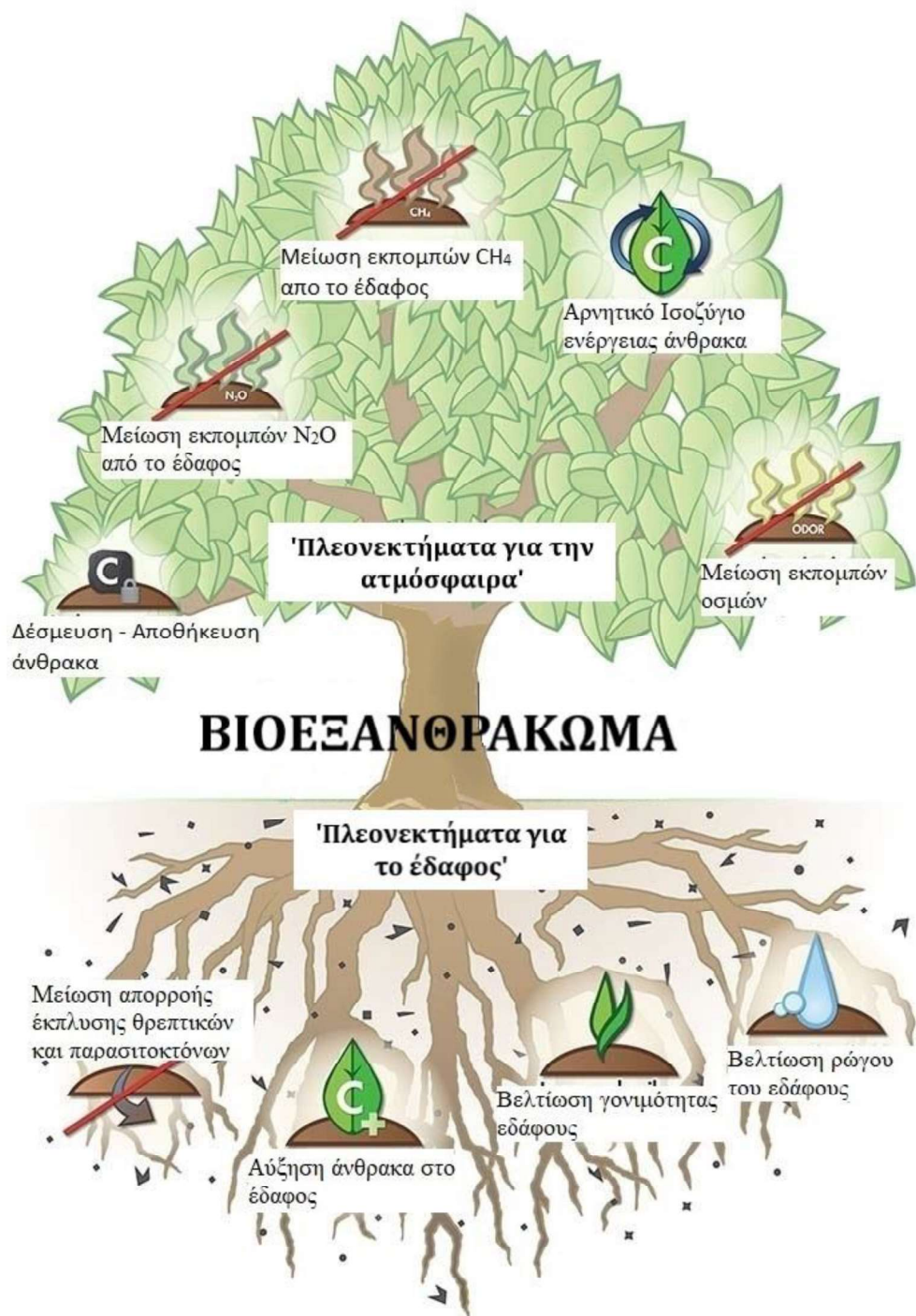
τροποποιητικά εδαφών για καλλιέργειες έδειξε ότι η συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στα φυτά μπορεί να ανασταλεί μέσω της κατάλληλης θερμοκρασίας πυρόλυσης (Song et al., 2014).

2.6 Πλεονεκτήματα των εφαρμογών βιοεξανθρακωμάτων για το περιβάλλον

Το βιοεξανθράκωμα είναι ένα ανθρακούχο υλικό που προκύπτει από την πυρόλυση διαφόρων υποστρωμάτων βιομάζας και αγροτικών υποπροϊόντων. Τα παραπάνω υποστρώματα συνήθως παραμένουν αναξιοποίητα ή η διαδικασία καταστροφής τους μέσω της απλής καύσης ή ταφής τους δεν αποδίδει τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν τα βιοεξανθρακώματα ενώ αντίθετα πολλές φορές μπορούν να δημιουργήσουν και αρνητικά αποτελέσματα για το περιβάλλον.

Λόγω των ιδιοτήτων τους να παραμένουν στο έδαφος σταθερά - χωρίς να αποσυντίθεται - για χιλιάδες χρόνια, αλλά και των ικανοτήτων τους να συγκρατούν θρεπτικά συστατικά και άλλες ενώσεις καλύτερα από την οργανική ύλη του εδάφους, τα βιοεξανθρακώματα παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα (Σχήμα 2.1) τα οποία μπορούν:

α) να συνεισφέρουν στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής (Lehmann et al., 2009, Sharon et al., 2011). Η πιο άμεση επίδραση του συνδυασμού πυρόλυσης και εφαρμογής βιοεξανθρακώματος στο έδαφος είναι η συνολική απομάκρυνση CO₂ από την ατμόσφαιρα. Τα φυτά ευθύνονται για την δέσμευση CO₂ μέσω της φωτοσύνθεσης, τα οποία στην συνέχεια πυρολύονται με αποτέλεσμα ένα μέρος του άνθρακα να μεταφέρεται στα παραγόμενα αέρια ενώ ένα άλλο να αποθηκεύεται στο βιοεξανθράκωμα το οποίο στην συνέχεια αποθηκεύεται στο έδαφος διαμέσου της εφαρμογής του. Με αυτόν τον τρόπο το διοξείδιο του άνθρακα παραμένει στο έδαφος ενώ η επανάληψη αυτής της διαδικασίας συμβάλει στην μείωση των εκπομπών CO₂ και άρα του φαινομένου του θερμοκηπίου και της κλιματικής αλλαγής. Σύμφωνα με τους Spokas και Reicosky, 2009 πειράματα έδειξαν ότι η παρουσία των βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος μπορούν να μειώσουν τις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου (NO_x) και του μεθανίου, αέρια τα οποία θεωρούνται πιο ισχυρά από το διοξείδιο του άνθρακα και συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.



Σχήμα 2.1: Πλεονεκτήματα των εφαρμογών βιοξανθρακωμάτων για το περιβάλλον (Τροποποίηση από international biochar <http://www.biochar-international.org/biochar>)

β) να βελτιώσουν τη γονιμότητα και τις ιδιότητες του εδάφους (Steiner et al., 2008) με αποτέλεσμα να αυξηθεί και η απόδοση των καλλιεργειών. Η εφαρμογή του βιοξανθρακώματος στο έδαφος δύναται να αυξήσει τη γονιμότητα του εδάφους

καθώς έχει την ικανότητα να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους, να αυξάνει την υγρασία του εδάφους και την αύξηση της μικροβιολογικής δραστηριότητας. Τυπικά, η ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί θρεπτικά συστατικά (κατιόντα), με τρόπο ώστε αυτά να είναι διαθέσιμα στα φυτά (CEC), εξαρτάται από την ποσότητα της οργανικής ύλης που αυτό διαθέτει. Ωστόσο, συγκριτικά με την οργανική ύλη του εδάφους, το βιοεξανθράκωμα έχει ακόμα μεγαλύτερη ικανότητα να προσροφά κατιόντα ανά μονάδα άνθρακα, λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, του μεγαλύτερου αρνητικού φορτίου επιφάνειας και της μεγαλύτερης πυκνότητας φορτίου. Οι ιδιότητές του αυτές το καθιστούν ικανό όχι μόνο να βοηθά την ανάπτυξη των καλλιεργειών, αλλά παράλληλα να μειώνει τις απαιτήσεις τους σε λιπάσματα και να περιορίζει ενδεχόμενη περιβαλλοντική ρύπανση από τη διήθηση των θρεπτικών (Αγραφιώτη, 2014). Η προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων έχει βρεθεί ότι αυξάνει την ικανότητα συγκράτησης νερού, την αύξηση του pH του εδάφους, ενώ παράλληλα επιδρά στο χρώμα και στη δομή του (Verheijen et al., 2010).

γ) να αποκαταστήσουν και να εξυγιάνουν ρυπασμένα εδάφη, καθώς την ιδιότητα να απορροφούν οργανικές και ανόργανες ρυπαντικές ουσίες (Beesley et al., 2011, Ahmed et al., 2015, Mohan et al., 2014). Η ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων να απορροφούν βαρέα μέταλλα αποδίδεται κυρίως στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειές άνθρακα και στα κατιόντα των μετάλλων καθώς και στην ιοανταλλαγή ανάμεσα στα επιφανειακά πρωτόνια και τα μεταλλικά κατιόντα.

ΣΚΟΠΟΣ, ΑΚΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Τα τελευταία χρόνια, προκύπτουν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα ως αποτέλεσμα της αλόγιστης χρήσης ζιζανιοκτόνων των προηγούμενων δεκαετιών, ένα από αυτά είναι η υποβάθμιση του εδάφους και η παρουσία παρασιτοκτόνων στα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Τα βιοεξανθρακώματα, προϊόντα πυρόλυσης βιομάζας και αγροτικών υποπροϊόντων, παρά την αρχική χρήση τους πολλά χρόνια πριν για τον εμπλουτισμό του εδάφους, βρίσκουν στην σύγχρονη εποχή ευρείες εφαρμογές λόγω της εξέλιξης της τεχνολογίας πυρόλυσης αποδίδοντας κατάλληλα προϊόντα ανάλογα με το πεδίο εφαρμογής. Τα βιοεξανθρακώματα αποκτούν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον εμπλουτισμό του εδάφους, την αποκατάσταση εδαφών και την μείωση των εκπομπών CO₂. Τα τελευταία χρόνια μελετάται διεξοδικά η συμπεριφορά και η ανθεκτικότητα των παρασιτοκτόνων σε εδάφη στα οποία προστίθεται βιοεξανθρακώματα.

Η ευρεία εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου Metribuzin, οι φυσικοχημικές ιδιότητες του (υψηλή διαλυτότητα, μέτριος συντελεστής προσρόφησης, ανθεκτικότητα στην υδρόλυση και φωτόλυση) καθώς και η ανίχνευση του σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα σε συνδυασμό με την σχετικά υψηλή κινητικότητα σε εδαφικά και υδάτινα συστήματα αποτέλεσαν σημαντικούς παράγοντες για την διερεύνηση της συμπεριφοράς του συγκεκριμένου ζιζανιοκτόνου και των μεταβολιτών του σε εδάφη στα οποία έχει πραγματοποιηθεί προσθήκη βιοεξανθρακώματος.

Στη διεθνή βιβλιογραφία αρκετές εργασίες αναφέρονται στην φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του σε επιφάνειες εδάφους ωστόσο δεν υπάρχουν στοιχεία για την μελέτη της φωτοδιάσπασης του σε επιφάνειες εξανθρακώματος ή μιγμάτων εδάφους - βιοεξανθρακώματος καθώς επίσης και για την κινητικότητα-μεταφορά του metribuzin και των μεταβολιτών του στο έδαφος και σε συστήματα εδάφους- βιοεξανθρακώματος.

Με στόχο την συμπλήρωση των παραπάνω κενών στην βιβλιογραφία και την διερεύνηση των ιδιοτήτων του βιοεξανθρακώματος, ενός υλικού που μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στην μείωση της ρύπανσης επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η εφαρμογή αναλυτικής μεθοδολογίας προσδιορισμού του metribuzin και των μεταβολιτών του σε εξανθρακώματα και σε μίγματα με έδαφος, η φωτοχημική αποδόμηση και η κινητικότητα-μεταφορά τους στα παραπάνω υποστρώματα με συστήματα χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC).

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ**3.1 Όργανα – Υλικά – Αντιδραστήρια****3.1.1 Πρότυπες ουσίες και βιοεξανθράκωμα**

Η προμήθεια των πρότυπων ουσιών υψηλής καθαρότητας των Metribuzin (MB) (99.5 %), Metribuzin-desamino (DA) (98 %), Metribuzin-desamino-diketo (DADK) (98.5 %), Metribuzin-diketo (DK) (99.5 %) πραγματοποιήθηκε από τον οίκο Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Γερμανία). Για την δημιουργία των υποστρωμάτων εδάφους- βιοεξανθρακώματος χρησιμοποιήθηκε βιοεξανθράκωμα (Biochar, BC) (0 - 5 mm) της εταιρίας EGoS (Gelsenkiechen, Γερμανία) με τα παρακάτω φυσικοχημικά χαρακτηριστικά: Πυκνότητα 360 kg/ m³, Περιεκτικότητα σε άνθρακα 90%, Περιεκτικότητα σε τέφρα 3-5 %, Φώσφορος (P) 1500 mg / kg, Μαγνήσιο (Mg) 2600 mg / kg, Ασβέστιο (Ca) 15000 mg / kg, Κάλιο (K) 14000 mg / kg, Νάτριο (Na) 1900 mg / kg, Σίδηρος (Fe) 400 mg / kg, Πυρίτιο (Si) 1600 mg / kg, Θείο (S) 180 mg / kg. Η αρχική κατανομή των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος πριν την επεξεργασία του ήταν : 65 % από 0,0 έως 2,0 mm , 20 % από 2,1 έως 3,0 mm, 10 % από 3,1 έως 4,0 mm, 5 % από 4,1 έως 5,0 mm.

3.1.2 Διαλύτες

Για την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων και την εκχύλιση των φυτοφαρμάκων από το έδαφος χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη (MeOH) βαθμού καθαρότητας HPLC grade της εταιρίας Sigma- Aldrich (Steinheim, Γερμανία). Στην υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκαν επίσης μεθανόλη και νερό βαθμού καθαρότητας HPLC grade της εταιρίας Sigma- Aldrich (Steinheim, Γερμανία). Για τον καθαρισμό των υάλινων σκευών χρησιμοποιήθηκε ακετόνη (technical grade).

3.1.3 Αντιδραστήρια

- Φθοριούχο νάτριο (NaF), pro analysi (Merck, Γερμανία)
- Δείκτης διφαινυλαμίνης (Riedel de Haen, Γερμανία)
- Υδατικό διάλυμα διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) 1N (Riedel de Haen, Γερμανία)
- Υδατικό διάλυμα θεικού σιδήρου ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,5 N (Riedel de Haen, Γερμανία)
- Υδατικό διάλυμα μεταφωσφορικού νατρίου ($NaPO_3$) 1% (Riedel de Haen, Γερμανία)
- Θεικό οξύ (H_2SO_4), 95 – 97% (Merck, Γερμανία)
- Φθοριούχο νάτριο (NaF), pro analysi (Merck, Γερμανία)

3.1.4 Υλικά – Σκεύη

- Φίλτρα HVLP 0,45 μm , διαμέτρου 47 mm (Millipore, Ιρλανδία)
- Κόσκινο 2 mm (Retsch, Γερμανία)
- Ποτήρια ζέσεως των 100, 250 και 500 mL
- Σωλήνες φυγοκέντρισης τύπου falcon των 50 mL (Sarstedt, Γερμανία)
- Υάλινα φιαλίδια των 2 mL με βιδωτά πώματα με septa
- Υάλινα φιαλίδια των 10mL με βιδωτά πώματα
- Υάλινοι βαθμονομημένοι σωλήνες των 15 mL (Hirschmann, Γερμανία)
- Σύριγγες πλαστικές 20 ml
- Μεταλλικές σπάτουλες διαφόρων μεγεθών
- Ιγδίο Πορσελάνης
- Ταινία parafilm
- Διηθητικό χαρτί

3.1.5 Συσκευές- Όργανα

- Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography) συζευγμένης με ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (diode array, HPLC/DAD), της εταιρείας Shimadzu (Kyoto, Japan). Η ανάλυση των δειγμάτων, τα οποία εισάγονταν μέσω αυτόματου δειγματολήπτη (auto sampler) SIL – 20A

της εταιρείας Shimadzu, (χρωματογραφική στήλη τύπου Discovery C18 (150 mm μήκος x 4.6 mm ID, πληρωμένη με σωματίδια μεγέθους 5μm) (Supelco, USA). Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων, έγινε με το λογισμικό LC solution

- Συσκευή επίστρωσης πλακών χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (Camag TLC coater Muttenez, Ελβετία)
- Προσομοιωτής ηλιακού φωτός Sunset CPS + της εταιρίας Atlas (Linsengericht, Γερμανία)
- Περιθλασίμετρο Bruker Advance D8 XRD instrument (Billerica, MA, Αμερική).
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol JSM 5600 (Tokyo, Ιαπωνία)
- Ποροσίμετρο Autosorb – 1 (Quantachrome, Bounton Beach, FL, Αμερική)
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών (Precisa 62 A, Ελβετία)
- Ζυγός ακριβείας τριών δεκαδικών (Kern RLS 510-3, Γερμανία)
- Ζυγός ακριβείας δύο δεκαδικών (Kern EW, Γερμανία)
- Φυγόκεντρος οίκου Thermo Scientific
- Οριζόντιος αναδευτήρας (Orto Alresa, Ισπανία)
- Περιστροφικός αναδευτήρας, vortex (Velp ZX3, Ιταλία)
- Λουτρό υπερήχων (Bandelin, Γερμανία)
- Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης UV-VIS (Jasco V-630, Αμερική)
- Γεννήτρια παραγωγής αζώτου (Peak scientific, Σκωτία)
- Μύλος λειοτρίβισης Retsch SK 100 (Hannoversch Münden, Γερμανία)
- Αυτόματες πιπέτες μεταβλητού όγκου 2 – 20 μL, 20 – 200 μL, 200 – 1000 μL και 1000 – 5000 μL (Hirschmann, Γερμανία)
- Καταψύκτες ελάχιστης θερμοκρασίας –20 °C

3.1.6 Προέλευση των εδαφικών υποστρωμάτων

Το δείγμα εδάφους που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση του πειράματος, προέρχεται από την πεδιάδα της Άρτας και συγκεκριμένα από το κτήμα του τμήματος Γεωπονίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων που βρίσκεται στους Κωστακιούς Άρτας. Το συγκεκριμένο σημείο επιλέχθηκε γιατί δεν υπήρχε ιστορικό προηγούμενης χρήσης φυτοφάρμακων ή χημικών.

3.2 Μέθοδοι

3.2.1 Δειγματοληψία και προκατεργασία εδαφικών δειγμάτων

Η δειγματοληψία του εδάφους, για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών του, πραγματοποιήθηκε με δειγματολήπτη τύπου πυρήνα (καρότου) διαμέτρου 3 cm, σε βάθος 20 cm. Μετά τη συλλογή το έδαφος ξηράνθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος και πέρασε από κόσκινο με οπές διαμέτρου 2 mm, ώστε να απομακρυνθούν τα σκελετικά και αδρανή υλικά με μεγαλύτερη διάμετρο. Στη συνέχεια τόσο το έδαφος όσο και το βιοεξανθράκωμα κονιοποιήθηκαν σε μύλο λειοτρίβισης και ομογενοποιήθηκαν περεταίρω σε πορσελάνινα ιγδία. Τα στάδια ξήρανσης, λειοτρίβισης και κοσκίνισης φαίνονται στην εικόνα 3.1 ενώ τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.



Εικόνα 3.1: Διαδικασία ξήρανσης, κοσκίνισης και λειοτρίβισης εδαφικών δειγμάτων.

3.2.2 Μηχανική ανάλυση εδάφους (μέθοδος Bouyoucos)

Η μηχανική ανάλυση εδάφους (ή αλλιώς κοκκομετρική ανάλυση εδάφους) είναι τεχνική με την οποία γίνεται ο προσδιορισμός της κοκκομετρικής σύστασης του, δηλαδή της επί τοις εκατό περιεκτικότητας του σε τρία κλάσματα, την άμμο, της ιλύος και της αργίλου.

Ο προσδιορισμός των τριών κλασμάτων στηρίζεται στην αρχή ότι η ταχύτητα καθίζησης των εδαφικών σωματιδίων σε ένα αιώρημα εδάφους- νερού είναι σταθερή και μπορεί να υπολογισθεί με την εξίσωση του Stokes. Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωσή τα σωματίδια κινούνται σε ένα ομογενές αιώρημα απεριόριστων διαστάσεων που περιέχει άλλα στερεά σωματίδια που μπορεί να παρεμποδίσουν την καθίζηση.

Πειραματική διαδικασία: Ζυγίζονται 50 g εδάφους, τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσης των 400 mL και προστίθενται 40 mL Na_3PO_3 1% για τον διαχωρισμό των συσσωματωμάτων σε διακριτές πρωτογενείς ομάδες. Το μίγμα αναδεύεται με μεταλλική ράβδο και τοποθετείται για 10 min σε αναδευτήρα εδάφους. Τέλος μεταφέρεται σε ογκομετρικό κύλινδρο μηχανικής ανάλυσης και αναδεύεται ξανά με τον αναδευτήρα ανατάραξης. Ο προσδιορισμός της κατανομής μεγέθους των εδαφικών σωματιδίων πραγματοποιείται με τη μέτρηση της πυκνότητας του αιωρήματος σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Υπολογισμός των αποτελεσμάτων: Ο προσδιορισμός των ποσοστών της άμμου, της ιλύος και της αργίλου έγινε με βάση τις παρακάτω εξισώσεις:

I. Προσδιορισμός του ποσοστού της άμμου

$$\% \text{ άμμος} = 100 - 2 (A \pm \Delta_1) \quad (3.1)$$

όπου: A η πρώτη ανάγνωση του πυκνομέτρου (40 sec μετά την τελευταία ανάδευση)
 Δ_1 συντελεστής διόρθωσης της πρώτης πυκνομέτρησης που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία της πυκνομέτρησης και βρίσκεται από ειδικούς πίνακες.

II. Προσδιορισμός του ποσοστού της αργίλου

$$\% \text{ άργιλος} = 100 - 2 (B \pm \Delta_2) \quad (3.2)$$

όπου: B η δεύτερη ανάγνωση του πυκνομέτρου (2 ώρες μετά την τελευταία ανάδευση)

Δ₂ συντελεστής διόρθωσης της δεύτερης πυκνομέτρησης που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία της πυκνομέτρησης και βρίσκεται από ειδικούς πίνακες.

III. Προσδιορισμός του ποσοστού της ιλύος

$$\% \text{ ιλύς} = 100 - (\text{άργιλος} + \text{άμμος}) \quad (3.3)$$

3.2.3 Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας του εδάφους (κατά Walkley – Black)

Η μέθοδος στηρίζεται στην οξείδωση του οργανικού άνθρακα από ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο, το διχρωμικό κάλιο.

Πειραματική διαδικασία: Ζυγίζεται δείγμα εδάφους 1 g και τοποθετείται σε κωνική φιάλη των 500 mL. Προστίθενται 10 mL διαλύματος διχρωμικού καλίου 1N και ακολουθεί ανάδευση. Στη συνέχεια προστίθενται γρήγορα 20 mL πυκνού θεικού οξέος (98% w/v) και ακολουθεί νέα ανάδευση για 50 sec. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται ξανά χωρίς την προσθήκη δείγματος εδάφους «τυφλό» δείγμα. Οι δύο φιάλες αφήνονται σε ηρεμία για 30 min. Στη συνέχεια προστίθενται 200 mL αποσταγμένου νερού, 10 mL πυκνού θεικού οξέος (98% w/v) και 0,2 g φθοριούχου νατρίου και τα δείγματα αφήνονται να ψυχθούν. Τέλος προστίθενται 2 mL δείκτη διφαινυλαμίνης. Η ογκομέτρηση γίνεται με διάλυμα θεικού σιδήρου 0,5 N, αρχίζοντας από τη φιάλη με το τυφλό δείγμα. Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης το διάλυμα από βαθύ μπλε γίνεται απότομα πράσινο.

Υπολογισμοί: Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανική ουσία υπολογίζεται πρώτα η περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα με τη σχέση:

$$\text{OC \%} = (T - T') \cdot N \cdot \frac{0.3}{B} \quad (3.4)$$

όπου: OC οργανικός άνθρακας (organic carbon).

T τα mL του διαλύματος FeSO₄ που καταναλώθηκαν για την τιτλοδότηση του δείγματος εδάφους

T' τα mL του διαλύματος FeSO₄ που καταναλώθηκαν για την τιτλοδότηση του «τυφλού» δείγματος

B το βάρος του δείγματος σε g

Ν η κανονικότητα του διαλύματος FeSO_4

Με την παραπάνω μέθοδο οξειδώνεται μόνο το 77% του άνθρακα του εδάφους. Για τη μετατροπή του άνθρακα που οξειδώθηκε σε ολικό πολλαπλασιάζεται η τιμή του οργανικού άνθρακα με το συντελεστή $1/0,77 = 1,3$ σύμφωνα με την εξίσωση 3.5:

$$\text{TOC \%} = \text{OC} \cdot 1,3 = (T - T') \cdot N \cdot \frac{0,39}{B} \quad (3.5)$$

όπου: TOC ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total organic carbon).

Η περιεκτικότητα της οργανικής ουσίας σε άνθρακα είναι 58%, οπότε για να εκφραστεί το αποτέλεσμα σε οργανική ουσία πολλαπλασιάζεται η τιμή του ολικού άνθρακα με το συντελεστή $1/0,58 = 1,72$ σύμφωνα με την εξίσωση 3.6:

$$\text{Οργανική ουσία \%} = \text{TOC} \cdot 1,72 = (T - T') \cdot N \cdot \frac{0,67}{B} \quad (3.6)$$

3.2.4 Προσδιορισμός του εδαφικού pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με πεχάμετρο σε αιώρημα εδάφους: νερού 1:2,5 και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) με αγωγιμόμετρο σε εκχύλισμα εδάφους: νερού 1:2,5.

Πίνακας 3.1: Τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους και του ιζήματος.

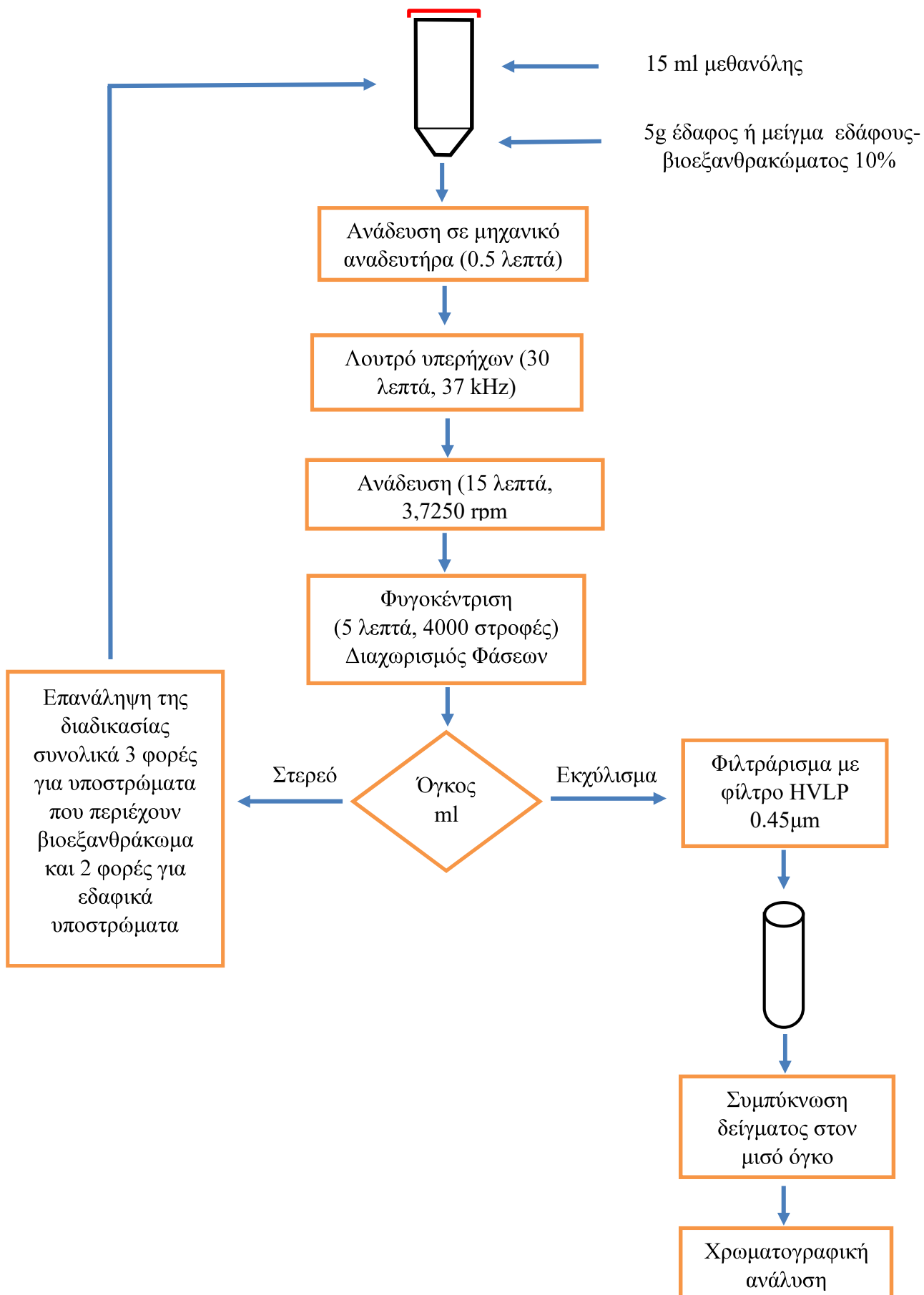
Βάθος (cm)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	pH	Άργιλος (%)	Ιλύς (%)	Άμμος (%)	OC (%)	CaCO ₃ (%)
0-20	0.4	7.9	46,1	39,0	14,9	2.8	11.6

3.2.5 Μεθοδολογία προσδιορισμού του ζιζανιοκτόνου Metribuzin και των μεταβολιτών του

3.2.5.1 Πειραματική διαδικασία εκχύλισης

Δείγματα εδάφους και εδάφους-βιοεξανθρακώματος εκχυλίστηκαν με την μέθοδο της ανάδευσης με υποβοήθηση υπερήχων με τη χρήση μεθανόλης ως διαλύτη εκχύλισης με αναλογία διαλύτη 2: 1 (v / w) για το έδαφος και 3 : 1 (v / w) για τα μίγματα εδάφους-βιοεξανθρακώματος.

Σε αναλυτικό ζυγό ζυγίζονται 5 g δείγματος όταν το υπόστρωμα ήταν έδαφος, ή μείγμα εδάφους/ βιοεξανθρακώματος (10%) και 2 g όταν το υπόστρωμα ήταν βιοεξανθράκωμα. Στη συνέχεια τοποθετούνταν σε σωλήνες πολυπροπυλενίου 50 ml τύπου falcon, προστίθονταν 15 ml μεθανόλης σε δείγματα που περιείχαν βιοεξανθράκωμα ή 10 ml μεθανόλης στα εδαφικά δείγματα και το μείγμα ανακινούνταν για 30 sec σε μηχανικό αναδευτήρα (vortex). Έπειτα οι σωλήνες κλείνονταν και τοποθετούνταν για 30 λεπτά σε λουτρό υπερήχων στα 37 kHz. Στην συνέχεια οι σωλήνες τοποθετούνταν σε τράπεζα ανάδευσης (shaking) για 15 λεπτά στις 250 rpm και ακολουθούσε φυγοκέντριση στις 4000 στροφές / λεπτό για 5 λεπτά ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των δύο φάσεων. Λαμβάνονταν όλο το υπερκείμενο διάλυμα ($\approx 14 \text{ mL}$), το οποίο φιλτραριζόταν σε φίλτρο HVLP 0,45 μm που ενσωματώνονταν σε ειδικό υποδοχέα φίλτρων σύριγγας. Το υπερκείμενο διάλυμα φιλτραριζόταν όσες φορές χρειαζόταν ώστε να μην περιέχει καθόλου αιρούμενα σωματίδια ενώ ταυτόχρονα μετριόταν ο εκχυλιζόμενος όγκος. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβανόταν 3 φορές για τα υποστρώματα που περιέχουν βιοεξανθράκωμα και 2 φορές για εδαφικά υποστρώματα. Ο τελικός όγκος εκχύλισης των δειγμάτων συμπυκνώνονταν στον μισό όγκο κάτω από ρεύμα αζώτου.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα πειραματικής διαδικασίας εκχύλισης δειγμάτων.

3.2.5.2 Προσδιορισμός του ζιζανιοκτόνου Metribuzin και των μεταβολιτών του.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC), της εταιρείας Shimadzu (Kyoto, Japan), μέσω αυτόματου δειγματολήπτη (auto sampler) SIL– 20A της εταιρείας Shimadzu. Για τον προσδιορισμό του metribuzin και των μεταβολιτών του χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική στήλη Dionex C18 (Acclaim 120, 4.6 x 250 mm, 5 μm μέγεθος σωματιδίων) με σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας 40 °C. Η κινητή φάση αποτελούνταν από μεθανόλη : νερό (50:50 v/v), η έκλουση ήταν ισοκρατική με ρυθμό ροής 0,8 mL min⁻¹ (Pepperman et al., 1992) Ο χρόνος ολοκλήρωσης του ήταν 6 λεπτά. Ο ανιχνευτής DAD ρυθμίστηκε στα 254 nm για την ανίχνευση των μεταβολιτών και στα 294 nm για το ζιζανιοκτόνο metribuzin.

3.2.5.3 Φασματοσκοπία απορρόφησης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του (UV- VIS)

Τα φάσματα απορρόφησης καταγράφηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο (UV-VIS Jasco 630) σε περιοχή σάρωσης του μήκους κύματος τα 200 - 400 nm. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεθανόλη ενώ η συγκέντρωση όλων των δειγμάτων ήταν 20 mg/L.

3.3. Επικύρωση μεθόδων ανάλυσης, κινητικά μοντέλα και στατιστική ανάλυση

Πριν την εφαρμογή των αναλυτικών μεθόδων για την ανάλυση των δειγμάτων εργασίας πραγματοποιήθηκε η επικύρωσή τους στις εργαστηριακές συνθήκες. Η τελευταία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση εμβολιασμένων δειγμάτων εδάφους και μειγμάτων εδάφους-βιοεξανθρακώματος σύμφωνα με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Υπηρεσίας SANCO (12495/ 2011) και περιλάμβανε τον έλεγχο της γραμμικότητας της καμπύλης αναφοράς (linearity), των ποσοστών ανάκτησης (recovery), της επαναληψιμότητας (repeatability), τον καθορισμό των ορίων ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ).

3.3.1 Γραμμικότητα καμπύλης βαθμονόμησης (αναφοράς)

Η γραμμικότητα της καμπύλης βαθμονόμησης είναι ουσιαστικά η γραμμικότητα της απόκρισης του ανιχνευτή (εμβασμό κορυφής) σε συνάρτηση των συγκεντρώσεων του κάθε αναλύτη σε μια σειρά δειγμάτων.

Για τον έλεγχο της γραμμικότητας της καμπύλης αναφοράς, εκχυλίσματα των υποστρωμάτων εδάφους (soil), βιοεξανθρακώματος (BC) και μείγματος περιεκτικότητας 10% βιοεξανθρακώματος (10%) εμβολιάστηκαν με πρότυπα διαλύματα του metribuzin και των μεταβολιτών του σε μεθανόλη, σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.05, 0.10, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 mg L⁻¹). Κάθε δείγμα αναλύονταν χρωματογραφικά έξι φορές, τρεις σε διαφορετικές μέρες και τρεις την ίδια μέρα.

3.3.2 Ανάκτηση και επαναληψιμότητα

Ο υπολογισμός των ανακτήσεων του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του από εμβολιασμένα υποστρώματα πραγματοποιήθηκε ως εξής: ζυγίζονταν 5 g εδάφους / 5 g μείγματος βιοεξανθρακώματος (5 % και 10 %) και εμβολιάζονταν με πρότυπα μίγματα διαλύματος metribuzin και των μεταβολιτών του σε συγκεντρώσεις 0,5, 1,0 και 2,0 μg g⁻¹ και στην συνέχεια μεταφερόταν σε σκοτεινό θάλαμο για 6 h για την εξάτμιση του διαλύτη και την κατανομή στο στερεό υπόστρωμα. Στην συνέχεια ακολουθούσε εκχύλιση των δειγμάτων όπως περιγράφεται στην παράγραφο 3.2.5.1. Για κάθε υπόστρωμα και κάθε συγκέντρωση πραγματοποιήθηκαν τρεις διαδοχικές επαναλήψεις εντός της ίδιας ημέρας και τρεις διαδοχικές σε τρεις διαφορετικές ημέρες. Η ανάκτηση υπολογίστηκε ως ποσοστό σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\text{Ποσοστό ανάκτησης \%} = 100 \times \frac{C_{\text{τελ.}}}{C_{\text{αρχ.}}} \quad (3.7)$$

Η ακρίβεια της μεθόδου εκφράστηκε από τα ποσοστά ανάκτησης σύμφωνα με τις κατευθυντήριες οδηγίες της SANCO. Η ανάκτηση θα πρέπει να κυμαίνεται από 60 έως 120% για τα επίπεδα συγκεντρώσεων που έχει πραγματοποιηθεί ο εμβολιασμός. Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων υπολογίστηκε ως το ποσοστό της σχετικής τυπικής απόκλισης (% Relative Standard Deviation, % RSD), για κάθε συγκέντρωση, των ανακτήσεων των δειγμάτων εντός της ίδιας ημέρας (RSDr) και στη διάρκεια των

τριών διαφορετικών ημερών (RSDr). Οι τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης που θεωρούνται αποδεκτές, σύμφωνα με τη SANCO είναι $\leq \pm 20\%$.

3.3.3 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού

Ως όριο ανίχνευσης (LOD) ορίζεται η ελάχιστη συγκέντρωση του αναλύτη που παράγει ένα επαναλήψιμο σήμα πάνω από τον θόρυβο του υποβάθρου και συνεπώς μπορεί να ανιχνευθεί αξιόπιστα, ενώ ως όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) ορίζεται η συγκέντρωση για την οποία ο αναλύτης μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά με αποδεκτή ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Η τιμή των δύο ορίων εξαρτάται από τον αναλύτη, τον ανιχνευτή, το υπόστρωμα και τη μέθοδο ανάλυσης.

Τα όρια ανίχνευσης (LODs) και ποσοτικοποίησης (LOQs) (εκφρασμένα σε mg g^{-1}) προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$\text{LOD} = 3.3(\text{Sy} / \text{S}) \quad (3.8)$$

$$\text{LOQ} = 10 (\text{Sy} / \text{S}) \quad (3.9)$$

Όπου Sy η τυπική απόκλιση της απόκρισης του ανιχνευτή και S η κλίσης της καμπύλης βαθμονόμησης.

3.3.4 Κινητικά μοντέλα απομείωσης

Για την περιγραφή της απομείωσης των οργανικών ενώσεων και τον υπολογισμό του χρόνου παραμονής τους στο περιβάλλον χρησιμοποιούνται μαθηματικές σχέσεις που είναι γνωστές ως κινητικά μοντέλα (kinetic models). Τα μοντέλα αυτά περιγράφουν τα πειραματικά δεδομένα και μέσω αυτών υπολογίζονται οι χρόνοι αποδόμησης DT_{50} δηλαδή ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής.

Μέχρι σήμερα, για την περιγραφή της απομείωσης των ζιζανιοκτόνων στο περιβάλλον γνικότερα, αλλά και στα εδάφη, έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί διάφορες μαθηματικές εξισώσεις. Από αυτές η πλέον χρησιμοποιούμενη είναι η εξίσωση ή κινητική πρώτης τάξης (Simple First-Order equation, SFO) τόσο λόγω της απλότητάς της (εμπεριέχει μόνο 2 παραμέτρους για υπολογισμό), αλλά και της γενικής παραδοχής ότι η διάσπαση των παρασιτοκτόνων στο έδαφος ακολουθεί συνήθως αυτού του είδους την κινητική (Sanchez et al., 2003, Diez and Barrado,

2010). Λόγω όμως της πολυπλοκότητας των περιβαλλοντικών και εδαφικών συστημάτων, η SFO δεν μπορεί να περιγράψει με ακρίβεια την κινητική αποδόμησης των παρασιτοκτόνων σε όλες τις περιπτώσεις. Συχνά μία αρχική φάση γρήγορης μείωσης της συγκέντρωσης του ζιζανιοκτόνου ακολουθείται από μία πιο αργή ή αντίστροφα μία αρχική φάση αργής μείωσης της συγκέντρωσης του παρασιτοκτόνου ακολουθείται από μία πιο γρήγορη φάση. Στις περιπτώσεις αυτές απαιτείται η χρήση πιο πολύπλοκων διφασικών κινητικών μοντέλων. Στη βιβλιογραφία υπάρχει ένας αξιόλογος αριθμός τέτοιων μοντέλων που έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στο παρελθόν (Hill and Schaalje, 1985, Gustafson and Holden, 1990, Grover et al., 1997, Sanchez et al., 2003, Sarmah and Close, 2009). Με την αύξηση της πολυπλοκότητας των κινητικών μοντέλων αυξάνεται και ο αριθμός των παραμέτρων που πρέπει να υπολογιστούν και συνεπώς ο αριθμός των σημείων μέτρησης που είναι απαραίτητος για την ασφαλή εκτίμηση των παραμέτρων.

Η ομάδα εργασίας FOCUS προτείνει το έτος 2011 (Forum for the Co-ordination of Pesticide Fate Models and their Use) για την περιγραφή της κινητικής αποδόμησης και του χρόνου αποδόμησης DT_{50} (ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής) των φυτοφαρμάκων στο έδαφος τη χρήση της κινητική πρώτης τάξης και άλλων τριών διφασικών μοντέλων: του διεκθετικού μοντέλου (bi-exponential) ή μοντέλου δύο παράλληλων κινητικών πρώτης τάξεως (Double-First-Order in Parallel model, DFOP), του μοντέλου των Gustafson and Holden (μοντέλου πρώτης τάξης σε πολλαπλά στρώματα εδάφους) (ή First-Order-Multi-Compartment model, FOMC) και του μοντέλου Hockey-stick (HS). Στην παρούσα εργασία τα μοντέλα SFO, FOMC, DFOP and HS δοκιμάστηκαν με σκοπό να βρεθεί πιο μοντέλο προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα.

Οι εξισώσεις των μοντέλων, καθώς και οι εξισώσεις υπολογισμού της ημιπεριόδου (DT_{50}) (ώρες) για κάθε μοντέλο παρουσιάζονται παρακάτω.

3.3.4.1 Κινητική πρώτης τάξης (SFO)

Στην κινητική SFO γίνεται η παραδοχή ότι ο αριθμός των μορίων ενός παρασιτοκτόνου είναι μικρός σε σχέση με τον αριθμό των μικροοργανισμών που παίρνουν μέρος στη βιοδιάσπαση και των ενζύμων τους, αλλά και του αριθμού των μορίων του νερού και των διαθέσιμων φωτονίων στην περίπτωση της υδρόλυσης και της φωτόλυσης. Αποτέλεσμα του παραπάνω είναι ο ρυθμός μείωσης της

συγκέντρωσης του παρασιτοκτόνου να είναι κάθε στιγμή ανάλογος της συγκέντρωσης που παραμένει στο σύστημα. Έτσι ο χρόνος που απαιτείται για τη μείωση της συγκέντρωσης κατά ένα συγκεκριμένο ποσοστό είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης του παρασιτοκτόνου, κάτι που κάνει εύκολο τον υπολογισμό των τιμών του χρόνου DT_{50} . Εξίσωση κινητικής πρώτης τάξης (SFO):

$$C(t) = C_0 \exp(-kt) \quad (3.10)$$

και ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής (DT_{50}) δίνεται από την εξίσωση:

$$DT_{50} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3.11)$$

Όπου t είναι ο χρόνος (ώρες) μετά την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου

$C(t)$ είναι η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου σε σχέση με τον χρόνο t ,

C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση ($t = 0$) και

k είναι η σταθερά του ρυθμού αποδόμησης πρώτης τάξης (ώρες⁻¹).

3.3.4.2 Κινητικό μοντέλο των Gustafson and Holden (FOMC)

Το μοντέλο προτάθηκε από τους Gustafson and Holden (1990) οι οποίοι θεώρησαν το έδαφος ως ένα ετερογενές μέσο στο οποίο ο ρυθμός απομείωσης μιας οργανικής ένωσης είναι διαφορετικός σε διαφορετικά τμήματα του εδάφους. Για την κατασκευή του μοντέλου το έδαφος διαιρέθηκε σε ένα μεγάλο αριθμό τμημάτων/υποστρωμάτων, καθένα εκ των οποίων έχει μια διαφορετική ταχύτητα κινητικής απομείωσης πρώτης τάξης. Εφόσον η διασπορά των σταθερών απομείωσης περιγράφεται από μία γ -κατανομή, το μοντέλο περιγράφεται από μια απλή εξίσωση με τρεις παραμέτρους που δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$C(t) = \frac{C_0}{\left(\frac{t}{\beta} + 1\right)} \quad (3.12)$$

$$DT_{50} = \beta \left(2^{\frac{1}{\alpha}} - 1\right) \quad (3.13)$$

Όπου (C_t): είναι η συγκέντρωση του παρασιτοκτόνου στο χρόνο t (σε ημέρες) μετά από την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου

C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του παρασιτοκτόνου ($t = 0$)

α είναι η παράμετρος σχήματος της γ -κατανομής που προσδιορίζεται από το συντελεστή διακύμανσης των τιμών των σταθερών k και

β η παράμετρος θέσης της γ -κατανομής

3.3.4.3 Διεκθετικό κινητικό μοντέλο (DFOP)

Κατά το διεκθετικό μοντέλο το έδαφος θεωρείται ότι αποτελείται από δύο διαφορετικά τμήματα/υποστρώματα, σε κάθε ένα εκ των οποίων ο ρυθμός απομείωσης περιγράφεται από μία ξεχωριστή εκθετική εξίσωση πρώτης τάξης. Τελικά το μοντέλο αποτελείται από δύο διαδοχικές, εξισώσεις πρώτης τάξης με τέσσερις συνολικά παραμέτρους. Δεν υπάρχει αναλυτική λύση για τον υπολογισμό των παραμέτρων αποδόμησης (DT_x) και ο υπολογισμός τους γίνεται με την επαναληπτική μέθοδο δοκιμών ζευγών τιμών (iterative method). Το μοντέλο αυτό περιγράφεται από την εξίσωση:

$$C_t = C_1 \exp(-k_1 t) + C_2 \exp(-k_2 t) \quad (3.14)$$

Όπου C_t : είναι η συγκέντρωση του παρασιτοκτόνου στο χρόνο t (σε ημέρες) μετά από την εφαρμογή του παρασιτοκτόνου

C_1 είναι η ποσότητα του παρασιτοκτόνου στο χρόνο $t = 0$ στο εδαφικό τμήμα/υπόστρωμα 1

C_2 είναι η ποσότητα του παρασιτοκτόνου στο χρόνο $t = 0$ στο εδαφικό τμήμα/υπόστρωμα 2

το άθροισμα των C_1 και C_2 είναι η συνολική ποσότητα του παρασιτοκτόνου που εφαρμόστηκε και

k_1, k_2 είναι σταθερές του ρυθμού απομείωσης για το πρώτο και δεύτερο εδαφικό τμήμα/υπόστρωμα, αντίστοιχα.

3.3.4.4 Κινητικό μοντέλο Hockey-stick (HS)

Το μοντέλο HS αποτελείται από δύο διαδοχικές εξισώσεις πρώτης τάξης. Η συγκέντρωση του παρασιτοκτόνου αρχικά μειώνεται ακολουθώντας κινητική πρώτης τάξης με σταθερά ρυθμού αποδόμησης k_1 . Σε ένα χρονικό σημείο (σημείο καμπής, t_b) ο ρυθμός αποδόμησης μεταβάλλεται και η σταθερά αποκτά νέα τιμή k_2 , που συνήθως είναι μικρότερη της k_1 . Το μοντέλο έχει τέσσερις παραμέτρους και περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$C(t) = C_0 \exp(-kt) \quad \text{για } t \leq t_b \quad (3.15)$$

$$C(t) = C_0 \exp(-k_1 t) \exp(-k_2(t - t_b)) \quad \text{για } t \leq t_b \quad (3.16)$$

$$DT_{50} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad \text{εάν } DT_{50} \leq t_b \quad (3.17)$$

$$DT_{50} = t_b + \frac{(\ln 2 - k_1 t_b)}{k_2} \quad \text{εάν } DT_{50} > t_b \quad (3.18)$$

Όπου C_t : είναι η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στο χρόνο t (σε ημέρες) μετά από την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου

C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου ($t = 0$)

k_1 είναι η σταθερά του ρυθμού απομείωσης για $t \leq t_b$ και

k_2 η σταθερά του ρυθμού απομείωσης για $t \geq t_b$

3.4 Τεχνικές χαρακτηρισμού βιοεξανθρακώματος

3.4.1 Περίθλαση Ακτινών X (X-Ray Diffraction, XRD)

Η τεχνική της περίθλασης ακτινών X εφαρμόσθηκε για την μελέτη της δομής του βιοεξανθρακώματος. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασόμετρο Bruker D8 Advance μονοχρωματικής ακτινοβολίας Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) στην περιοχή σάρωσης $100 \leq 2\theta \leq 900$ και ρυθμό σάρωσης 0.010/sec. Τα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή σκόνης μετά

τη ξήρανσή τους. Οι δομές του βιοεξανθρακώματος μελετήθηκαν με τη βοήθεια των καρτών του διεθνούς κέντρου δεδομένων περίθλασης (ICDD, International Center for Diffraction Data) ενώ ο υπολογισμός του μεγέθους των σωματιδίων έγινε με τη βοήθεια της σχέσης του Sherrer:

$$d(\text{\AA}) = k\lambda / b \cos\theta$$

όπου d το μέγεθος των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος σε $\text{\AA}$, λ το μήκος κύματος των ακτινών X (0.154056 nm), b το εύρος της επικρατέστερης κορυφής στο μισό της έντασης της (FWHM) σε rad, k η σταθερά σχήματος και θ η γωνία εμφάνισης αυτής της κορυφής σε μοίρες.

3.4.2 Φασματοσκοπία υπερόθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT –IR)

Η δομή του βιοεξανθρακώματος μελετήθηκε επίσης με φασματοσκοπία FT-IR (Perkin Elmer Spectrum BX) και τα δείγματα προετοιμάστηκαν με τον ακόλουθο τρόπο. Η αναλογία της ποσότητας του δείγματος με το βρωμιούχο κάλιο (KBr, καθαρότητας +99 της εταιρείας Acros Organics) ήταν 1:5. Το δείγμα βιοεξανθρακώματος αλέστηκε διεξοδικά σε ιγδίο από αχάτη με βρωμιούχο κάλιο (KBr) και στην συνέχεια η σκόνη συμπίεστηκε υπό κενό σε υδραυλική πρέσα μέσα σε ειδικό υποδοχέα, έτσι ώστε να παραληφθεί ένα δισκίο, το οποίο τοποθετήθηκε σε κατάλληλο υποδοχέα του οργάνου.

3.4.3 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας – Ποροσιμετρία αζώτου (N_2 porosimetry)

Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (N_2) καταγράφηκαν με μετρήσεις σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) με το ποροσίμετρο Autosorb-1, Quantachrome. Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων προσδιορίστηκε με την μέθοδο BET (BrunauerEmmett-Teller). Από τα σημεία της ισόθερμης καμπύλης εκρόφησης υπολογίστηκε το μέγεθος των πόρων και η κατανομή του μεγέθους των πόρων με την μέθοδο BJH (Barret-Joyner-Halenda). Πριν τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, όλα τα δείγματα απαερώθηκαν σε θερμοκρασία 120 °C για 24 ώρες.

3.4.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Τα προς μελέτη δείγματα σε μορφή σκόνης τοποθετήθηκαν σε ειδικό δειγματοφορέα με λεπτό στρώμα αγωγίμου άνθρακα, με σκοπό την ακινητοποίηση των σωματιδίων. Στη συνέχεια έγινε επικάλυψη της επιφάνειας των δειγμάτων με σωματίδια χρυσού (Au) ώστε να γίνουν αγωγά. Οι εικόνες SEM (Scanning Electron Microscopy- SEM) ελήφθησαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol JSM 5600, σε τάση λειτουργίας 20 kV.

3.5 Πειράματα φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του σε φυσικό έδαφος και σε μίγματα με βιοεξανθρακώματα υπό τεχνητή ηλιακή ακτινοβολία.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του χρησιμοποιήθηκε ο προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST CPS+ της εταιρίας Atlas. Ο προσομοιωτής είναι εφοδιασμένος με λάμπα ξένου (Xe) ισχύος 1500 W και ειδικά φίλτρα για την αποκοπή της υπεριώδους ακτινοβολίας. Ο θάλαμος ακτινοβολίας όπου τοποθετείται η πλάκα λεπτής στιβάδας έχει επιφάνεια ηλιακής έκθεσης 28 x 20 cm (560 cm²). Η μεταλλική επιφάνεια όπου τοποθετείται η πλάκα λεπτής στιβάδας είναι ψυχόμενη με συνεχή ροή νερού ώστε η πλάκα και το έδαφος να παραμένουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο θάλαμος περικλείεται από κάτοπτρα αντανάκλασης ώστε να επιτυγχάνεται πλήρης ομογενοποίηση του φωτός, ψύχεται με κυκλοφορία αέρα και περιλαμβάνει ειδικούς αισθητήρες ρύθμισης της θερμοκρασίας και της ακτινοβολίας.



Εικόνα 3.2: Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST CPS+ της εταιρίας Atlas με δείγμα εδάφους σε πλάκα λεπτής στιβάδας TLC.

Η μελέτη της φωτοδιάσπασης του metribuzin και των μεταβολιτών του έλαβε χώρα σε επιφάνειες εδάφους και εδάφους- βιοεξανθρακώματος 1%, που επιστρώθηκαν σε πλάκες λεπτής στιβάδας (20×20 cm).

Για την επίστρωση μιας πλάκας ζυγίζονταν σε αναλυτικό ζυγό 100 g υποστρώματος και στην συνέχεια προστίθονταν 75 ml αποσταγμένου νερού το οποίο είχε εμβολιασθεί με $10 \mu\text{g g}^{-1}$ MB ή $2,10 \mu\text{g g}^{-1}$ DA ή $0,97 \mu\text{g g}^{-1}$ DK ή $1,67 \mu\text{g g}^{-1}$ DADK. Ακολουθούσε πολύ καλή ανάδευση, ώστε το μείγμα να ομογενοποιηθεί πλήρως και να δημιουργηθεί ένας εδαφικός πολτός. Αμέσως μετά ο εδαφικός πολτός τοποθετούνταν στην συσκευή επίστρωσης λεπτής στιβάδας (TLC plate coater), όπου και επιστρώονταν σε γυάλινη πλάκα σε πάχος 2 mm. Για το κάθε υπόστρωμα και τον κάθε αναλύτη παρασκευάζονταν 6 πλάκες σε ζεύγη. Οι πλάκες ξηραίνονταν σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 ώρες) και στη συνέχεια η μία τοποθετούνταν στον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας (SUNTEST CPS+) με ένταση ηλιακής ακτινοβολίας στα 750 W/m^2 , ενώ η άλλη στο σκοτάδι (Mantzios et al., 2017). Στη συνέχεια αποκόπτονταν ζώνες υποστρώματος πλάτους 2 cm (≈ 5 g) στις 0, 2, 4, 8, 12, 24, 36, 48, 60 και 72 ώρες. Η κάθε ζώνη υποστρώματος ζυγίζονταν σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας και στην συνέχεια τοποθετούνταν προσεκτικά σε σωλήνα

πολυπροπυλαινίου τύπου falcon των 50 ml. Μετά τη συλλογή τους τα δείγματα τοποθετούνταν σε ψυγείο (4 °C) και ακολουθούσε η εκχύλιση τους όπως περιγράφεται στην παράγραφο 3.2.5.1 εντός 24 ωρών από το πέρας της ακτινοβολήσης.



Εικόνα 3.3: Επίστρωση πλάκας λεπτής στιβάδας εδάφους πάχους 2 mm με την συσκευή επίστρωσης πλακών χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC plate coater) της εταιρίας Camag.



Εικόνα 3.4: Απόξυση δείγματος εδάφους πλάτους 2 cm μετά το πέρας δύο ωρών ακτινοβολήσης σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST CPS+.

3.6 Πειράματα μεταφοράς (έκπλυσης) του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του με την τεχνική της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC)

Για τη διενέργεια των πειραμάτων έκπλυσης με την τεχνική της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας χρησιμοποιήθηκε γυάλινος θάλαμος TLC ($36\text{M} \times 21\text{Π} \times 36\text{Y}$), ο οποίος περιείχε αποσταγμένο νερό σε ύψος 2 cm και έκλεινε με γυάλινο καπάκι. Η τοποθέτηση διηθητικού χαρτιού που εμβαπτίζεται στο διαλύτη έκλυσης (νερό) στα τοιχώματα του θαλάμου υποβοηθά την δημιουργία κορεσμένης ατμόσφαιρας υδρατμών και την έκλυση των πλακών.



Εικόνα 3.5: Γυάλινος θάλαμος έκλυσης των εδαφικών πλακών.

Για το πείραμα της κινητικότητας των ζιζανιοκτόνων σε επιφάνειες εδάφους και επιφάνειες εδάφους- βιοεξανθρακώματος 1% και 5%, παρασκευαστήκαν 3 πλάκες λεπτής στιβάδας ($20 \times 20\text{cm}$) για κάθε υπόστρωμα. Για την επίστρωση κάθε πλάκας ζυγίστηκαν 100g υποστρώματος και στην συνέχεια προστέθηκαν 75ml αποσταγμένο νερό για τα υποστρώματα εδάφους (soil) και μείγματος εδάφους- βιοεξανθρακώματος 1% και 80 mL για το μείγμα εδάφους- βιοεξανθρακώματος 5%.

Έπειτα το μείγμα τοποθετούνταν στην συσκευή επίστρωσης λεπτής στιβάδας, όπου και παρασκευαζόταν η πλάκα με πάχος 2mm. Μετά το πέρας 24 ωρών οι πλάκες είχαν στεγνώσει και ακολουθούσε ο εμβολιασμός της κάθε πλάκας με 130 μg MB, 2.73 μg DA, 1.261 μg DK, 2.171 μg DADK. Οι παραπάνω ποσότητες αντιστοιχούν σε τυπικές δόσεις εφαρμογής του metribuzin και σε τυπικές συγκεντρώσεις των μεταβολιτών του σε εδαφικά συστήματα. Ο εμβολιασμός γινόταν με σύριγγα HPLC σε ζώνη εδάφους 0,5 cm (2,5 cm από την βάση της πλάκας). Εν συνεχεία οι πλάκες λεπτής στιβάδας τοποθετούνταν στον θάλαμο TLC σε τριάδες. Στο θάλαμο περιέχονταν ως διαλύτης έκλουσης αποσταγμένο νερό (ύψους 2cm) και η ατμόσφαιρα ήταν κορεσμένη σε υδρατμούς. Για να διατηρηθεί το υπόστρωμα στην βάση της πλάκας σταθερό είχε τοποθετηθεί στα πρώτα 2,5 cm από την βάση της πλάκας διηθητικό χαρτί, βοηθώντας έτσι να υπάρχει σχετικά ομοιόμορφη ροή του διαλύτη. Υπό αυτές τις συνθήκες το μέτωπο του νερού μέσω του τριχοειδούς φαινομένου μετατοπίστηκε στα 15 cm (18 cm από την βάση της πλάκας) σε 41 ώρες για το έδαφος και το μίγμα εδάφους/ βιοεξανθρακώματος 1% και σε 18 ώρες για το μίγμα έδαφος-βιοεξανθράκωματος 5%. Εν συνεχεία ακολουθούσε η ξήρανση των πλακών σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 ώρες) και αμέσως μετά αποκόπτονταν ζώνες υποστρώματος πάχους 1,5 cm ($\approx$ 3.5 g), ζυγίζονταν σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας και στην συνέχεια τοποθετούνταν προσεκτικά σε σωλήνα πολυπροπυλαινίου τύπου falcon των 50 ml. Τα δείγματα τοποθετούνταν σε ψυγείο (4 °C) και ακολουθούσε η εκχύλιση τους όπως περιγράφεται στην παράγραφο 3.2.5.1 το αργότερο εντός 24 ωρών από τη συλλογή.

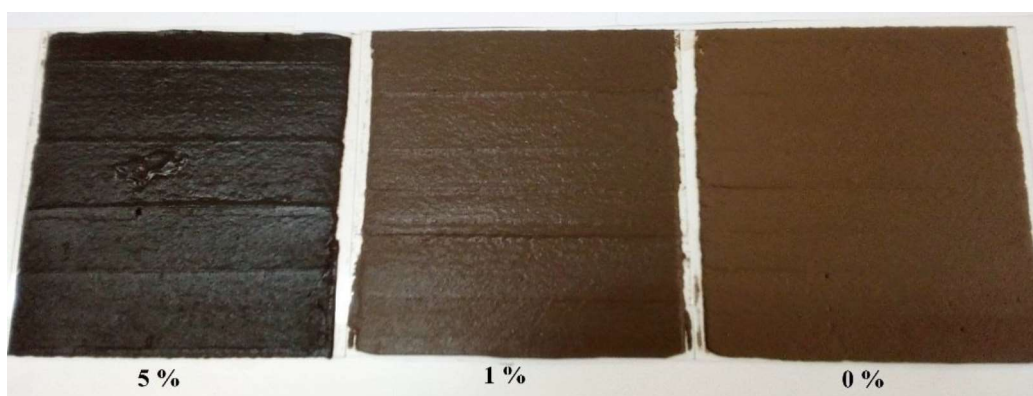
Για τον υπολογισμό του συντελεστή κινητικότητας (R_f) χρησιμοποιήθηκε ο τύπος (Li et al., 2007):

$$R_f = \frac{\sum Z_i \times M_i}{Z_w \times \sum M_i} \quad (3.19)$$

Όπου Z_i είναι η απόσταση i από το σημείο εμβολιασμού, Z_w είναι η απόσταση που διένυσε ο διαλύτης από το σημείο εμβολιασμού και M_i είναι η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στο σημείο i .



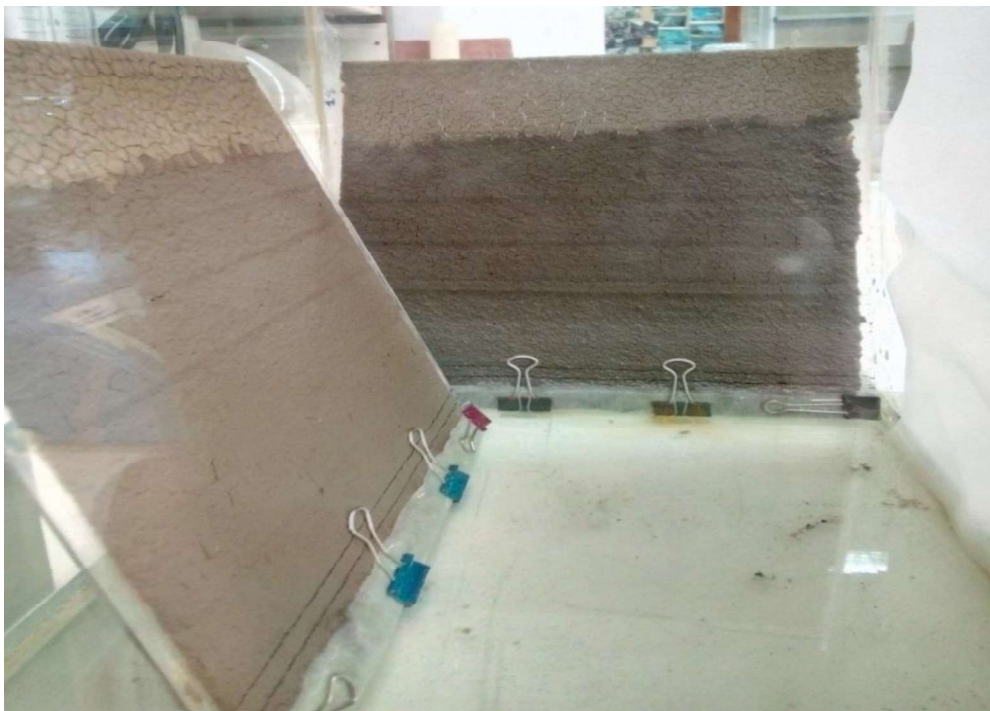
Εικόνα 3.6: Ζώνη εμβολιασμού ζιζανιοκτόνων σε πλάκα TLC και η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την συγκράτηση του εδάφους και την ομοιόμορφη ροή του διαλύτη (δημιουργία ζώνης με ακινητοποιημένο διηθητικό χαρτί σε επαφή με την εδαφική στιβάδα).



Εικόνα 3.7: Πλάκες λεπτής στοιβάδας TLC (20 × 20 cm), επιστρωμένες με μίγμα εδάφους- βιοεξανθρακώματος 5% και 1% και έδαφος.



Εικόνα 3.8: Συνθήκες έκλωσης εδαφικών πλακών TLC, στάθμη διαλύτη (νερού), κλίση πλακών και τριχοειδής μεταφορά σε εμβολιασμένες πλάκες λεπτής στιβάδας.



Εικόνα 3.9: Πείραμα έκλωσης σε εξέλιξη πριν την διάνυση 15 εκατοστών του μετώπου του διαλύτη από την ζώνη εμβολιασμού.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

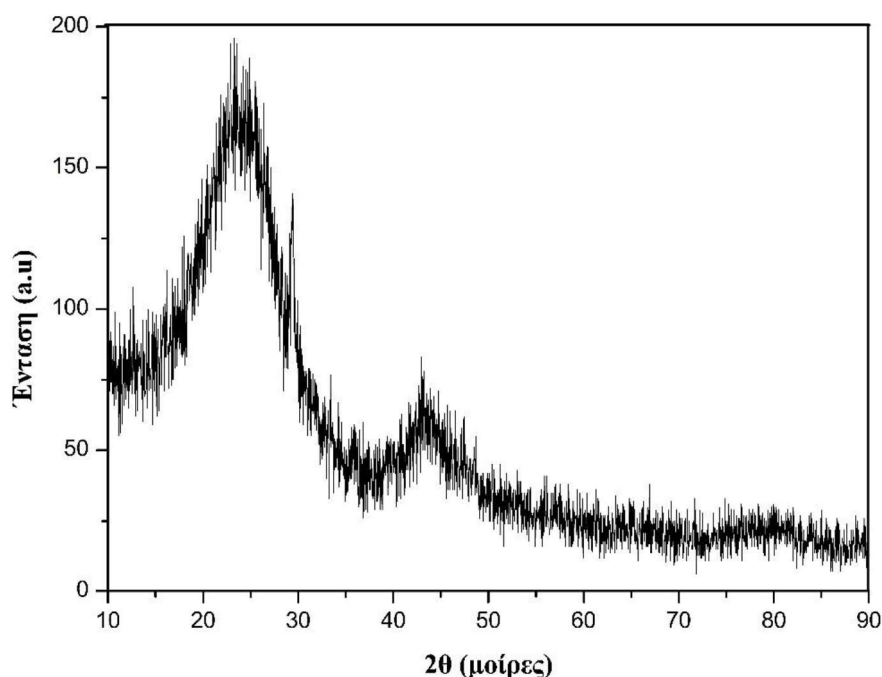
4.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του βιοεξανθρακώματος

4.1.1 Περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD)

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της δομής του βιοεξανθρακώματος καθώς και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των σωματιδίων του.

Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του βιοεξανθρακώματος. Στο διάγραμμα παρουσιάζονται δύο ευρείες κορυφές, σε γωνίες 2θ , στις 23° και 43° που αντιστοιχούν στις ανακλάσεις (002) και γραφίτη (100) και υποδηλώνουν άμορφη δομή του βιοεξανθρακώματος με τυχαία προσανατολισμένα αρωματικά φύλλα καθώς και την συνύπαρξη δομών που προσομοιάζουν στον γραφίτη.

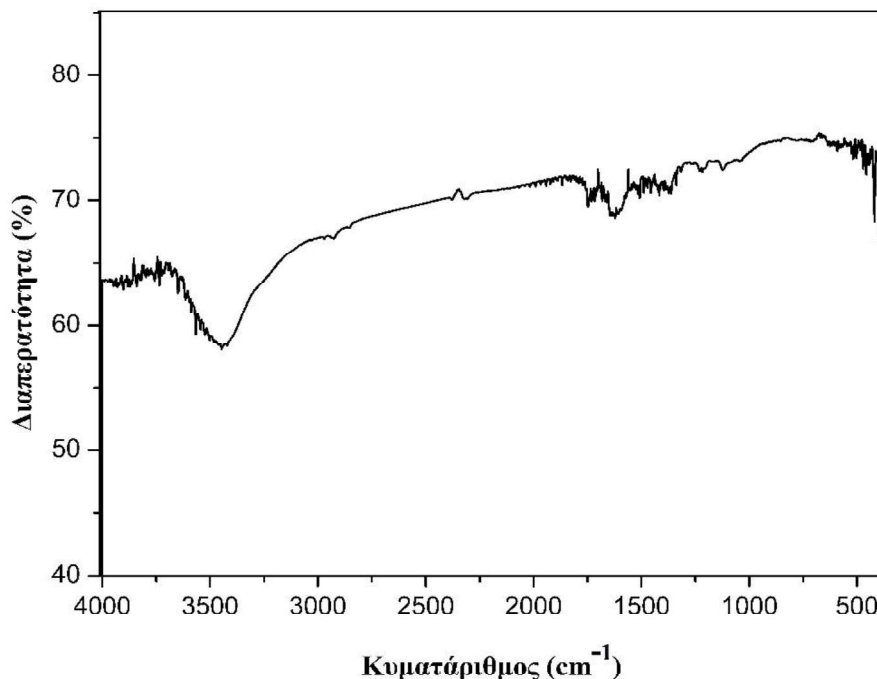
Υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ του βαθμού γραφίτοποίησης και της απόστασης μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων d002. Όσο μικρότερη είναι η τιμή d002, τόσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός γραφίτοποίησης. Το μέγεθος κρυσταλλιτών για τις 23° είναι 3.65 nm και για τις 43° το μέγεθος είναι 3.71 nm



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του βιοεξανθρακώματος.

4.1.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

Η τεχνική της φασματοσκοπίας υπερύθρου (FT-IR) χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η δομή του βιοεξανθρακώματος. Στο Σχήμα 4.2 απεικονίζεται το φάσμα FT-IR του βιοεξανθρακώματος.



Σχήμα 4.2: Φάσμα FT-IR του βιοεξανθρακώματος.

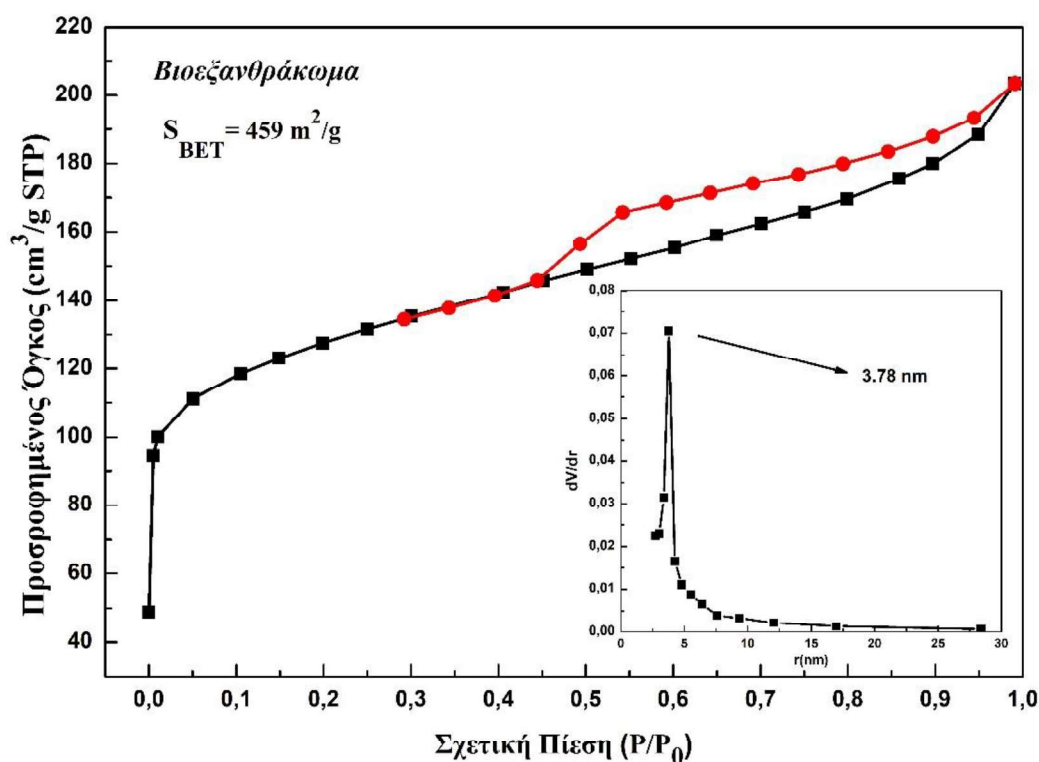
Στο φάσμα FT-IR του βιοεξανθρακώματος η κορυφή στους 3440 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση τάσης φαινολικών υδροξυλομάδων (O-H) που μπορούν να συμμετέχουν σε δεσμούς υδρογόνου (Santos et al., 2015, Huang et al., 2018). Οι κορυφές που εμφανίζονται στους 2925 και 2850 cm^{-1} αποδίδονται στην δόνηση τάσης αλειφατικών ομάδων C-H (Melo et al., 2013, Beakou et al., 2017). Οι κορυφές που εμφανίζεται στους 2380 και 2310 cm^{-1} αποδίδεται σε συμμετρικές ή ασύμμετρες συζευγμένες δονήσεις ομάδων όπως -CH, -CH₂ ή -CH₃ (Ma et al., 2018).

Η κορυφή στους $1750\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί σε δεσμό C=O (δόνηση τάσης). Η απορρόφηση στους $1630\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί σε δόνηση τάσης του αρωματικού δακτυλίου (Xie et al., 2014). Η κορυφή στους 1430 cm^{-1} σχετίζεται με δόνηση παραμόρφωσης των ομάδων -CH₂, ενώ η κορυφή στους 1112 cm^{-1} υποδηλώνει ομάδες C-O-C που σχετίζονται με αλειφατικούς αιθέρες κυτταρίνης (Melo et al., 2013). Η κορυφή στους 1031 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί σε ασύμμετρες δονήσεις των

ομάδων C–O, C=O, και C–C–O της ημίκυτταρίνης, κυτταρίνης και λιγνίνης (Beakou et al., 2017). Σύμφωνα με τα παραπάνω το υπό μελέτη βιοεξανθράκωμα περιέχει διάφορες λειτουργικές ομάδες όπως οι ομάδες υδροξυλίου, καρβονυλίου, μεθοξυλίου και λακτόνης.

4.1.3 Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου N₂ (μέθοδος BET)

Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής των πόρων του βιοεξανθρακώματος εφαρμόστηκε η τεχνική της ποροσιμετρίας και καταγράφηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου N₂ στους 77 K.



Σχήμα 4.3: Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου και διάγραμμα κατανομής πόρων του βιοεξανθρακώματος.

Η ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος υπολογίστηκε με εφαρμογή της εξίσωσης BET στην περιοχή μερικών πιέσεων $0.05 < P/P_0 < 0.35$ της καμπύλης προσρόφησης.

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων χρησιμοποιήθηκε η καμπύλη της εκρόφησης και η μέθοδος των Barrett, Joyner και Halenda (BJH). Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης και η κατανομή πόρων του υλικού βιοεξανθρακώματος παρατίθενται στο σχήμα 4.3.

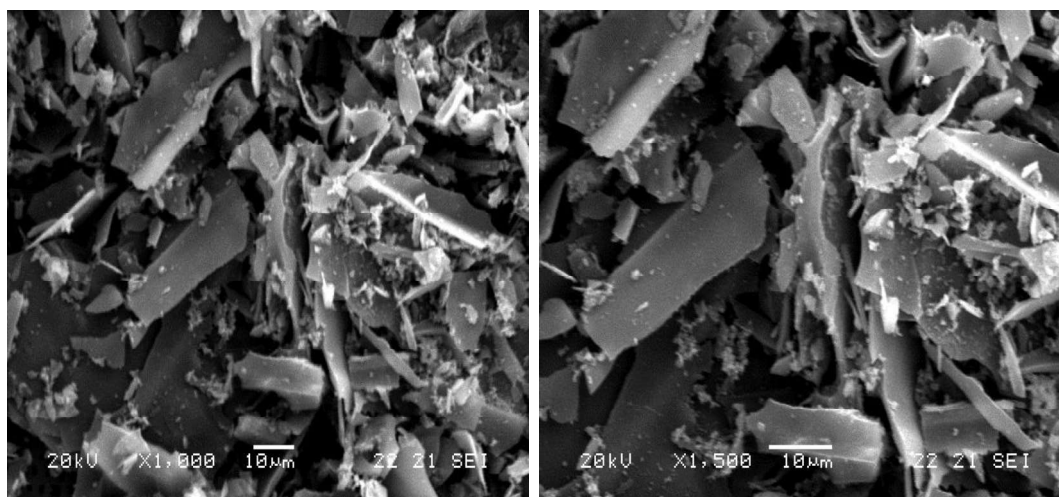
Η καμπύλη προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος είναι χαρακτηριστική για μικρο-πορώδη υλικά τύπου IV(a) με βρόχο υστέρησης H4 σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC (Thommes et al., 2015).

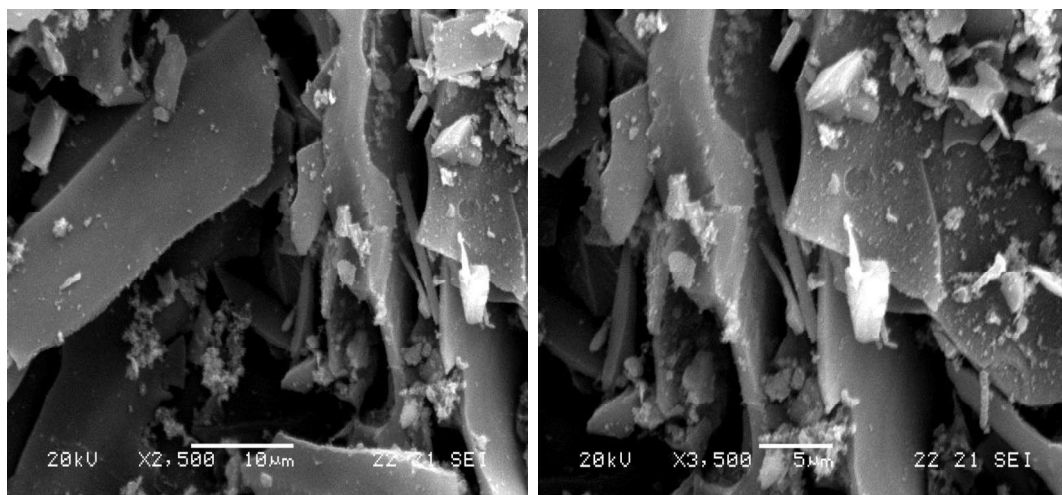
Η ειδική επιφάνεια (S_{BET}) του βιοεξανθρακώματος προσδιορίστηκε σε $459 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$, ενώ υπολογίστηκε ενώ η μέση ακτίνα των πόρων ήταν 3.78 nm.

4.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη μορφολογία του βιοεξανθρακώματος και το μέγεθος των σωματιδίων του (εικόνα 4.1).

Στις εικόνες βιοεξανθρακώματος διακρίνεται το φυλλόμορφο σχήμα του, με μεμονωμένα και στιβαγμένα (stacking) επίπεδα αρωματικά (γραφιτικά) φύλλα σε τυχαία διεύθυνση. Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τα ευρήματα της ανάλυσης XRD.

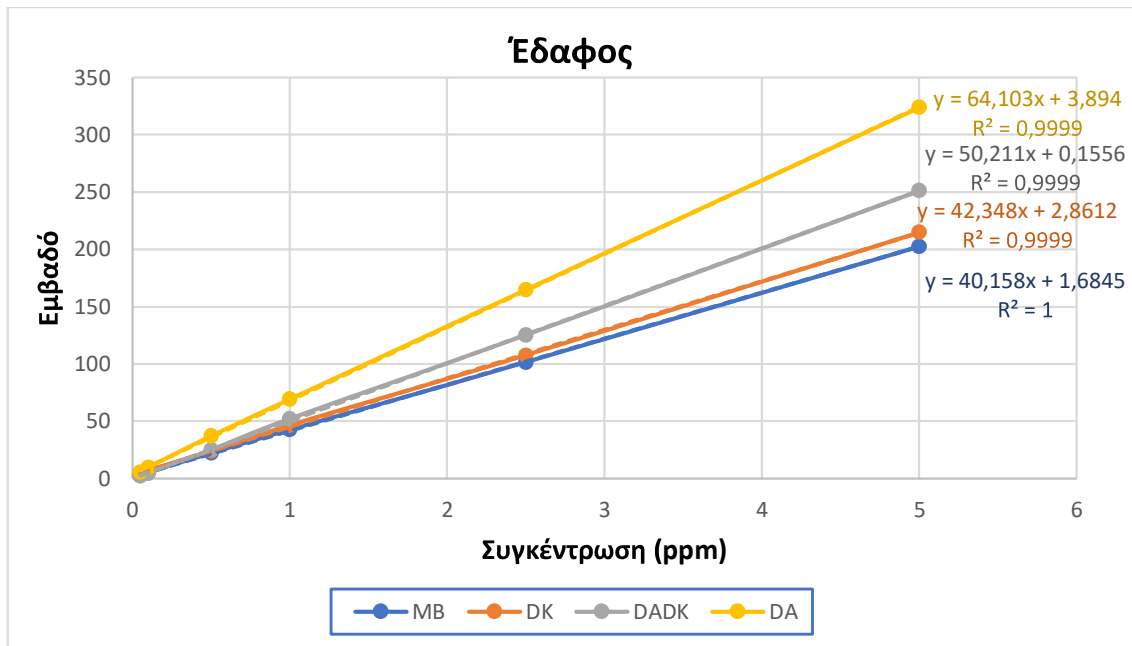




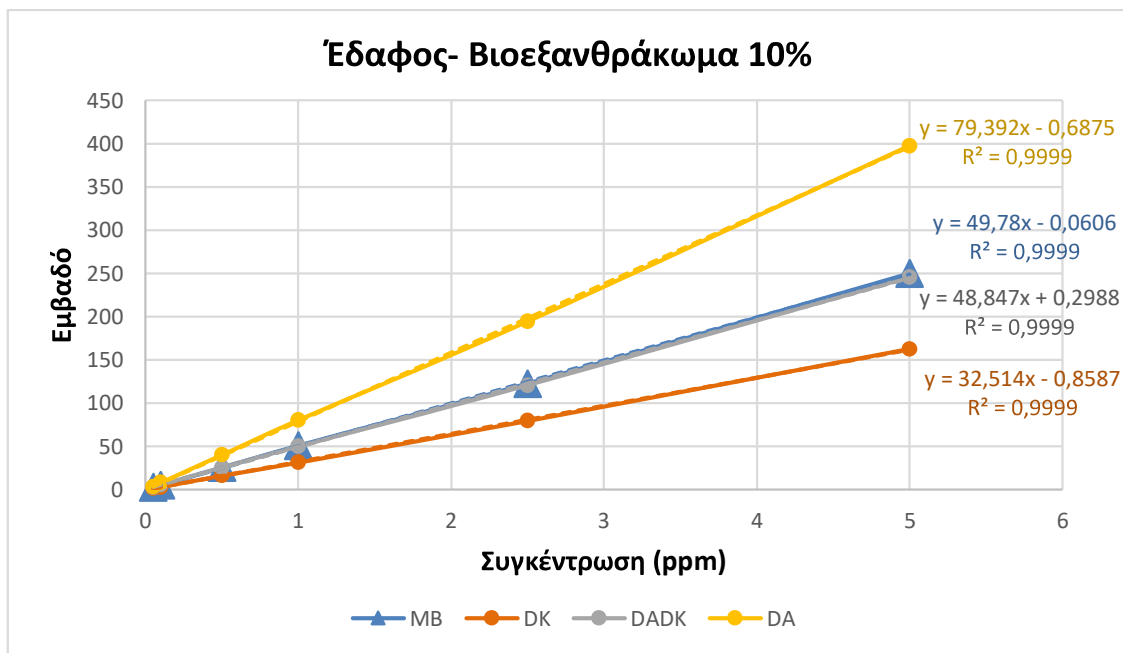
Εικόνα 4.1: Φωτογραφίες του βιοεξανθρακώματος που ελήφθησαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), με συντελεστές μεγέθυνσης 1000, 1,500, 2,500 και 3,500.

4.2 Μελέτη της φωτολυτικής αποδόμησης και μεταφοράς του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του σε συστήματα εδάφους-βιοεξανθρακώματος.

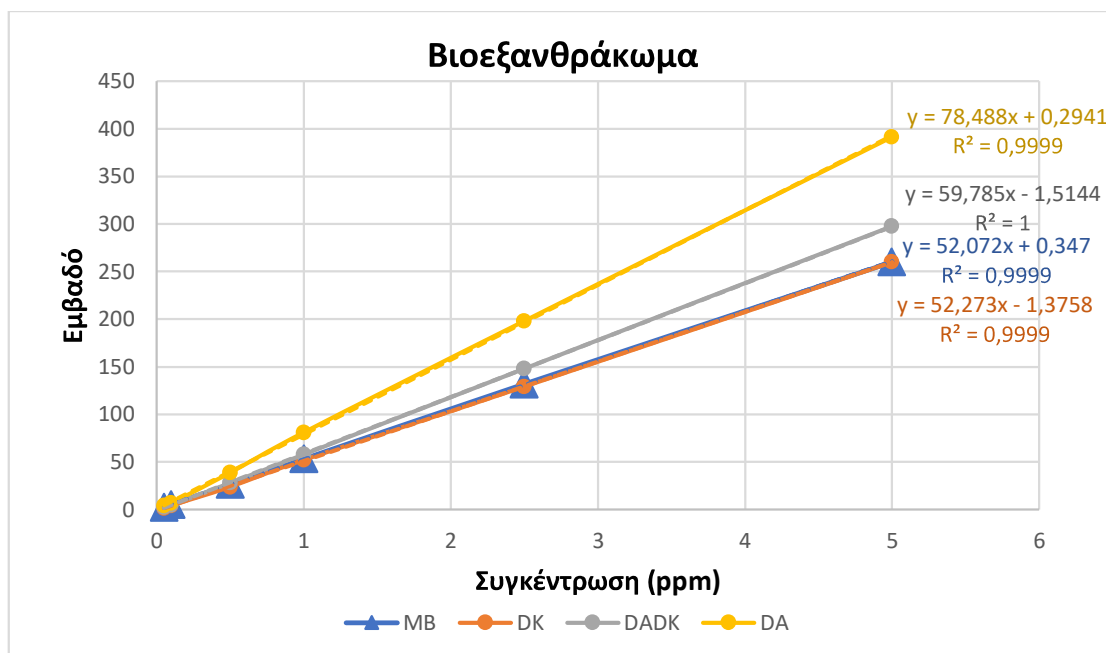
Αρχικά κατασκευάστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης για το metribuzin και τους μεταβολίτες του σε υποστρώματα-μήτρα των εκχυλισμάτων εδάφους, βιοεξανθρακωμάτων και μιγμάτων τους και μελετήθηκε η γραμμικότητα των καμπυλών αναφοράς υπολογίστηκε σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.05, 0.10, 0.5, 1.0, 2.0 και 5.0 mg L⁻¹). Κάθε δείγμα αναλύθηκε με υγρή χρωματογραφία έξι φορές, τρεις σε διαφορετικές μέρες και τρεις την ίδια μέρα. Η γραμμικότητα των καμπυλών αναφοράς του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του (DK, DADK, DA), στα υποστρώματα εδάφους, εδάφους- βιοεξανθρακώματος 10% και βιοεξανθρακώματος ήταν εξαιρετική με συντελεστές προσαρμογής για όλα τα υποστρώματα και τους αναλυτές τουλάχιστον $R^2 = 0,9999$. Στα παρακάτω διαγράμματα (Σχήματα 4.4 - 4.6) παρουσιάζονται οι εξισώσεις και ο συντελεστής συσχέτισης των καμπυλών βαθμονόμησης για το ζιζανιοκτόνο metribuzin και τους μεταβολίτες του.



Σχήμα 4.4: Καμπύλες βαθμονόμησης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του (DK, DADK, DA), οι εξισώσεις και οι συντελεστές προσαρμογής σε εκχυλίσματα εδάφους.



Σχήμα 4.5: Καμπύλες βαθμονόμησης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του (DK, DADK, DA), οι εξισώσεις και οι συντελεστές προσαρμογής σε εκχυλίσματα εδάφους- βιοεξανθράκωματος 10%.



Σχήμα 4.6: Καμπύλες βαθμονόμησης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του (DK, DADK, DA), οι εξισώσεις και οι συντελεστές προσαρμογής σε εκχυλίσματα βιοεξανθράκωματος.

4.2.1 Μεθοδολογία προσδιορισμού των υπολειμμάτων του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του σε μίγματα εδάφους και μειγμάτων εδάφους-βιοεξανθράκωματος

Για την επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου προσδιορισμού των υπολειμμάτων στα εμβολιασμένα δείγματα εδάφους και μειγμάτων εδάφους-βιοεξανθράκωματος 5% και 10% δοκιμάστηκαν διάφορες μέθοδοι, μέχρι να βρεθεί η καταλληλότερη η οποία παρουσιάζει αποδεκτές και βέλτιστες ανακτήσεις των ζιζανιοκτόνων. Έγιναν δοκιμές με διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης και διαφορετικούς όγκους μεθανόλης. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης σαν διαλύτες εκχύλισης μίγμα ακετόνης, εξανίου ενώ σε άλλη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε οξείκος αιθυλεστέρας όπου τα αποτελέσματα με τους παραπάνω διαλύτες δεν ήταν καθόλου ικανοποιητικά ιδιαίτερα στις περιπτώσεις που το υπόστρωμα περιείχε βιοεξανθράκωμα. Μετά από αρκετές δοκιμές η καταλληλότερη μέθοδος προσδιορισμού των υπολειμμάτων του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του σε δείγματα εδάφους και μειγμάτων εδάφους-βιοεξανθράκωματος περιγράφεται στην παράγραφο 3.2.5.1.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών ανάκτησης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του σε εμβολιασμένα δείγματα εδάφους και μειγμάτων εδάφους-βιοεξανθρακώματος 5% και 10% στις συγκεντρώσεις 0,5, 1,0 και 2,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ (πίνακας 4.1) έδειξαν ικανοποιητικές ανακτήσεις οι οποίες κυμάνθηκαν εντός των επιτρεπόμενων ορίων (60 - 120%) για τα επίπεδα συγκέντρωσης που μελετήθηκαν, σε όλα τα υποστρώματα.

Η μέση επί τοις εκατό ανάκτηση ($n = 3$) στο έδαφος κυμάνθηκε μεταξύ 71.4% - 91.9% με $\text{RSD} < 12\%$ για το metribuzin, μεταξύ 77.3% - 95.9% με $\text{RSD} < 16\%$ το DA, μεταξύ 74.1% - 108.7% με $\text{RSD} < 16\%$ για το DK, μεταξύ 70.7% - 105.6% με $\text{RSD} < 14\%$ για το DADK. Τέλος, στο μείγμα εδάφους-βιοεξανθρακώματος 5% η μέση επί τοις εκατό ανάκτηση κυμάνθηκε μεταξύ 72.2% - 83.6% με $\text{RSD} < 17\%$ για το metribuzin, μεταξύ 75.3% - 93.6% με $\text{RSD} < 14\%$ για το DA, μεταξύ 69.8% - 85.0% με $\text{RSD} < 12\%$ για το DK, μεταξύ 69.2% - 89,1% με $\text{RSD} < 19\%$ για το DADK. Στο μείγμα εδάφους-βιοεξανθρακώματος 10% η μέση επί τοις εκατό ανάκτηση κυμάνθηκε μεταξύ 68.7% - 80.9% με $\text{RSD} < 17\%$ για το metribuzin, μεταξύ 70.7% - 83.1% με $\text{RSD} < 20\%$ για το DA, μεταξύ 67.2% - 83.0% με $\text{RSD} < 18\%$ για το DK, μεταξύ 67.8% - 84.7% με $\text{RSD} < 20\%$ για το DADK.

Πίνακας 4.1: Τα ποσοστά ανάκτησης (%) και η επαναληψιμότητα (RSD%) του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του (DA, DK, DADK) σε υπόστρωμα εδάφους, σε μείγμα εδάφους- βιοξενθρακώματος 5% και σε μείγμα εδάφους- βιοξενθρακώματος 10%.

Έδαφος				Βιοξενθράκωμα 5%				Βιοξενθράκωμα 10%				
	MB	DA	DK	DADK	MB	DA	DK	DADK	MB	DA	DK	DADK
μg/g	Ίδια μέρα											
0.5	83.8 (5.9)	85.3 (7.8)	74.1 (3.8)	74.4 (6.5)	76.4 (4.8)	77.7 (7.5)	73.8 (6.0)	74.9 (4.8)	71.5 (8.5)	70.7 (7.7)	70.3 (10.1)	77.3 (9.3)
1	86.6 (3.8)	85.6 (5.5)	99.4 (10.3)	105.6 (8.2)	79.5 (3.9)	80.6 (6.3)	84.7 (8.4)	85.2 (1.0)	72.8 (12.8)	79.2 (7.4)	81.0 (12.0)	84.7 (6.4)
2	91.9 (6.8)	95.9 (11.1)	108.7 (10.2)	100.5 (3.10)	83.6 (6.7)	93.6 (7.9)	85.0 (4.2)	89.1 (2.7)	74.7 (5.3)	83.1 (6.3)	83.0 (3.5)	75.2 (4.4)
μg/g	Διαφορετική μέρα											
0.5	71.4 (11.2)	77.3 (5.30)	79.9 (8.70)	70.7 (10.6)	72.2 (16.60)	75.3 (12.1)	69.8 (9.90)	69.2 (16.8)	68.7 (16.4)	74.7 (16.9)	67.2 (15.5)	67.8 (19.8)
1	74.1 (6.80)	84.0 (2.90)	81.2 (15.4)	73.0 (13.4)	78.3 (6.20)	78.1 (13.3)	70.6 (11.4)	70.2 (16.4)	72.2 (18.9)	73.5 (12.7)	70.3 (17.4)	68.9 (8.20)
2	86.5 (4.20)	82.5 (15.2)	81.4 (6.10)	81.0 (7.00)	82.4 (6.10)	86.7 (7.20)	71.2 (11.3)	71.6 (18.4)	80.9 (16.9)	78.7 (19.5)	71.6 (9.90)	69.7 (6.90)

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1 παρατηρείται μικρή μείωση στα ποσοστά ανάκτησης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του όταν το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται είναι μείγμα εδάφους-βιοεξανθρακώματος 5% και εδάφους-βιοεξανθρακώματος 10%. Η σταδιακή αυτή μείωση οφείλεται πιθανότατα στην ισχυρή προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος, ωστόσο οι παρατηρούμενες διαφορές των ποσοστών ανάκτησης δεν είναι σημαντικές και υποδηλώνουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση. Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου.

Πίνακας 4.2: Τα όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ) του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του (DA, DK, DADK) σε υπόστρωμα εδάφους, σε μείγμα εδάφους-βιοεξανθρακώματος 5% και σε βιοεξανθράκωμα.

	Έδαφος		10% βιοεξανθράκωμα		Βιοεξανθράκωμα	
μg g⁻¹	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
MB	8.5	25.7	9.6	29.2	13.0	39.3
DA	10.7	32.5	9.8	29.6	11.8	35.9
DK	7.8	23.3	12.8	38.9	14.6	44.2
DADK	5.9	17.8	7.1	21.6	14.4	43.7

Για το metribuzin (MB) τα όρια LODs και LOQs κυμάνθηκαν μεταξύ 8.5 και 25.7 μg g⁻¹ στο έδαφος, 9.60 και 29.2 μg g⁻¹ στο μείγμα εδάφους-βιοεξανθρακώματος 10%, 13.0 και 39.3 μg g⁻¹ στο βιοεξανθράκωμα, αντίστοιχα. Για το DA τα όρια κυμάνθηκαν μεταξύ 10.7 και 32.5 μg g⁻¹ στο έδαφος, 9.8 και 29.6 μg g⁻¹ στο μείγμα εδάφους-βιοεξανθρακώματος 10%, 11.8 και 35.9 μg g⁻¹ στο βιοεξανθράκωμα, αντίστοιχα. Για το DK τα όρια κυμάνθηκαν μεταξύ 7.8 και 23.3 μg g⁻¹ στο έδαφος, 12.8 και 38.9 μg g⁻¹ στο μείγμα εδάφους-βιοεξανθρακώματος 10% και 14.6 και 44.2 μg g⁻¹ στο βιοεξανθράκωμα, αντίστοιχα. Τέλος, για το DADK τα όρια κυμάνθηκαν μεταξύ 5.9 και 17.8 μg g⁻¹ στο έδαφος, 7.1 και 21.6 μg g⁻¹ στο μείγμα εδάφους-βιοεξανθρακώματος 10%, 14.4 και 43.7 μg g⁻¹ στο βιοεξανθράκωμα, αντίστοιχα.

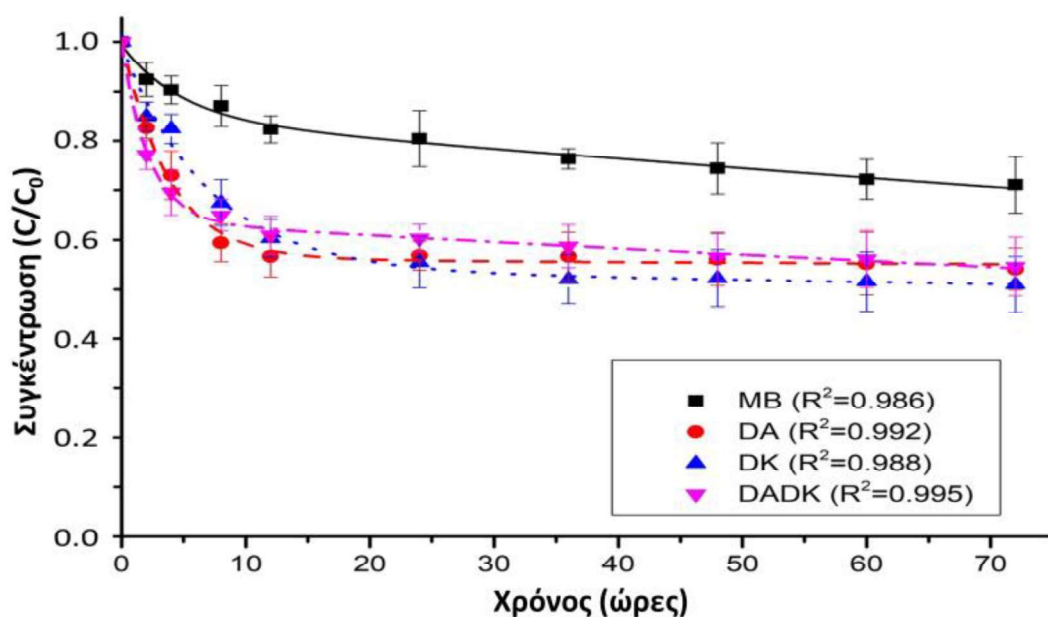
Τα παραπάνω αποτελέσματα της επίδοσης της αναλυτικής μεθοδολογίας προσδιορισμού είναι συγκρίσιμα με αποτελέσματα που έχουν δημοσιευτεί από άλλους ερευνητές χρησιμοποιώντας ως μέθοδο εκχύλισης μια μέθοδο ανακίνησης με

διαλύτη μεθανόλη ή μείγμα μεθανόλης-νερού με την βοήθεια των υπερήχων σε δείγματα εδάφους. Για παράδειγμα οι Karanasios et al. αναφέρουν ανακτήσεις 83,8% για το metribuzin, 86.6% για το DA, 94.8% για το DK και 100.1% για το DADK, με όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) $76.4 \mu\text{g g}^{-1}$ για το ζιζανιοκτόνο metribuzin (Karanasios et al., 2013). Επίσης οι Huertas-Perez et al. αναφέρουν ανακτήσεις από 78.3% έως 91.3% ($\text{RSD} < 7.5\%$), με όριο ανίχνευσης (LOD) $22.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ και όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) $76.4 \mu\text{g kg}^{-1}$ για το metribuzin, 86.7% έως 94.4% ($\text{RSD} < 7.1\%$) με όριο ανίχνευσης LOD $22.4 \mu\text{g kg}^{-1}$ και όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) $74.5 \mu\text{g kg}^{-1}$ για το DA, αντίστοιχα 82.1% έως 85.8% ($\text{RSD} < 10.0\%$), με όριο ανίχνευσης (LOD) $19.0 \mu\text{g kg}^{-1}$ και όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) $63.2 \mu\text{g kg}^{-1}$ για το DK και 85.7% έως 93.2% ($\text{RSD} < 9.7\%$), με όριο ανίχνευσης (LOD) $23.4 \mu\text{g kg}^{-1}$ και όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) $78.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ για το DADK (Huertas- Perez et al., 2006).

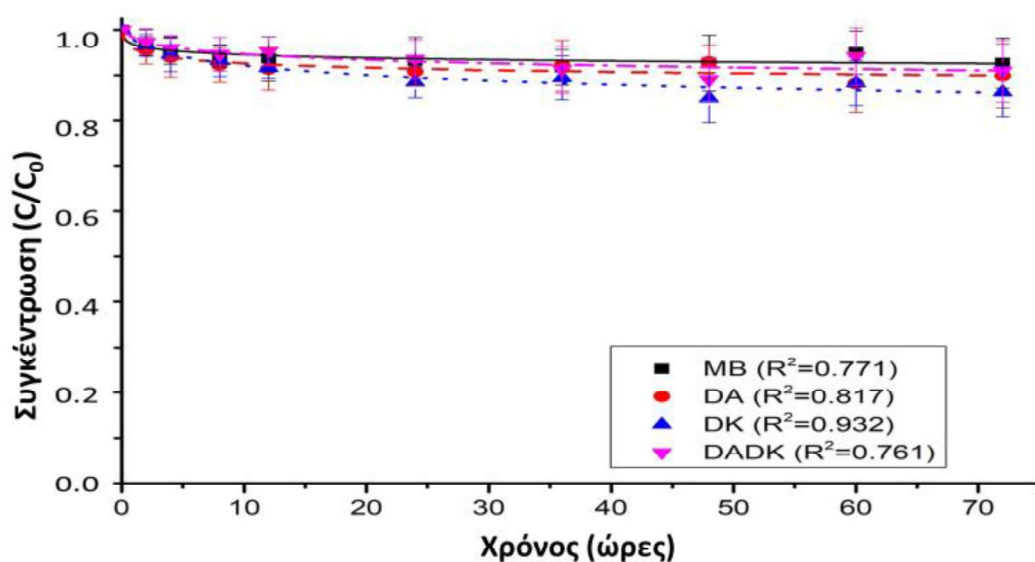
Τέλος οι White Jr. et al. που χρησιμοποίησαν μια παρόμοια μέθοδο εκχύλισης χωρίς το στάδιο των υπερήχων, αναφέρουν ποσοστά ανάκτησης 65% για το metribuzin σε δείγματα εδάφους και 63% σε δείγματα εδάφους-βιοεξανθρακώματος 2% (White Jr., et al., 2015).

4.2.2 Φωτολυτική διάσπαση και μοντέλα κινητικής της απομείωσης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του

Οι κινητικές φωτολυτικής αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του στο έδαφος και σε μείγμα εδάφους-βιοεξανθράκωματος 1% κάτω από συνθήκες προσομοιωμένου ηλιακού φωτός παρουσιάζονται στα σχήματα 4.7α και 4.7β.



Σχήμα 4.7α: Οι κινητικές φωτολυτικής αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του (DA, DK, DADK) στο έδαφος με την χρήση του προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας (SUNTEST CPS +). Κάθε σημείο είναι η μέση τιμή τριών επαναλήψεων $\pm$ το τυπικό σφάλμα. Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε κινητικές του διεκθετικού μοντέλου.



Σχήμα 4.7β: Οι κινητικές φωτολυτικής αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του (DA, DK, DADK) σε υπόστρωμα εδάφους-βιοεξανθρακώματος με την χρήση του προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας (SUNTEST CPS +). Κάθε σημείο είναι η μέση τιμή τριών επαναλήψεων $\pm$ το τυπικό σφάλμα. Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε κινητικές του διεκθετικού μοντέλου.

Τα κινητικά μοντέλα SFO, DFOP, FOMC και HS συγκρίθηκαν χρησιμοποιώντας το χ^2 -test προκειμένου να βρεθεί το καταλληλότερο μοντέλο το οποίο προσαρμόζεται με μεγαλύτερη ακρίβεια στα πειραματικά δεδομένα. Οι τιμές του χ^2 -test και από τα τέσσερα μοντέλα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3, ενώ οι βελτιστοποιημένες παράμετροι, οι συντελεστές προσδιορισμού (R^2 adj) καθώς και ο εκτιμώμενος χρόνος ημιζωής παρουσιάζονται στον πίνακα 4.4. Η κινητική αποδόμησης του metribuzin και των μεταβολιτών του στο έδαφος και στο μείγμα έδαφους-βιοεξανθρακώματος 1% υπό προσομοιωμένες συνθήκες ηλιακού φωτός παρουσιάζονται στο σχήμα 4.9.

Στο έδαφος (σχήμα 4.7α) οι κινητικές αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του προσαρμόζονται καλύτερα σε διεκθετικό κινητικό μοντέλο (DFOP), όπου μια αρχικά γρήγορη φάση φωτοδιάσπασης (τις πρώτες δέκα ώρες) ακολουθείται από μια πιο αργή φάση.

Το DA είχε τον χαμηλότερο ρυθμό φωτοδιάσπασης (DT_{50} : 440.9 ώρες, RSD: 8.2%), το MB (DT_{50} : 208.0 ώρες, RSD: 7.8%), το DADK (DT_{50} : 100.8 ώρες, RSD: 11.7%), το DK (DT_{50} : 106.55 ώρες, RSD: 9.5%) (Πίνακας 5.3).

Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (USEPA, 1998) αναφέρει ότι ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής του metribuzin κάτω από ηλιακή ακτινοβολία σε αμμοπηλώδη εδάφη είναι περίπου 2.5 μέρες ενώ οι Khoury et al. αναφέρουν ότι ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής του metribuzin με εφαρμογή μοντέλου κινητικής ψεύδο- πρώτης τάξης ήταν περίπου 239 ώρες σε αμμοπηλώδη εδάφη και σε 161.2 ώρες σε αργιλώδη εδάφη υπό UV ακτινοβολία σε τρυβλία petri (Khoury et al., 2006).

Στο μείγμα έδαφους-βιοεξανθρακώματος 1% (σχήμα 4.7β) η κινητική αποδόμησης ακολουθεί το μοντέλο Gustafson-Holden (FOMC). Λαμβάνοντας υπόψη την κινητική αποδόμησης σε όλη την διάρκεια του πειράματος (αρχική φάση μείωσης και τελική), η προσθήκη βιοεξανθρακώματος μειώνει δραστικά τον ρυθμό φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του. Λαμβάνοντας υπόψιν μόνο τη αρχική φάση μείωσης (χρόνος ακτινοβόλησης 4 ώρες, 3 δειγματοληψίες) ο ρυθμός φωτοδιάσπασης είναι ταχύτερος ενώ ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής των ζιζανιοκτόνων είναι 59.03 ώρες για το metribuzin, 43.89 ώρες για το DA, 48.97 ώρες για το DK και 68.48 ώρες για το DADK σύμφωνα με το μοντέλο SFO. Στις επόμενες χρονικές περιόδους δειγματοληψίας οι παρατηρούμενες

συγκεντρώσεις παρέμειναν σχεδόν σταθερές μέχρι και την τελευταία δειγματοληψία των 72 ωρών. Συνολικά σε όλη την πειραματική διαδικασία των 72 ωρών η χρήση βιοεξανθρακώματος φαίνεται να επιβραδύνει ή να αναστέλλει σχεδόν τελείως τον ρυθμό φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του.

Η επίδραση του βιοεξανθρακώματος να επιβραδύνει ή να αναστέλλει τον ρυθμό φωτοδιάσπασης των ζιζανιοκτόνων είναι αποτέλεσμα δύο ανταγωνιστικών διεργασιών, της υποβάθμισης της φωτοδιάσπασης ή βιοαποδόμησης και της προσρόφησης.

Το βιοεξανθράκωμα έχει παρατηρηθεί ότι συμβάλλει στην παραγωγή δραστικών ειδών οξυγόνου (ROS), όπως ρίζες OH και $^1\text{O}_2$ (Fang et al., 2017, Liao et al., 2014), τα οποία συνεισφέρουν στα πιο γρήγορα αρχικά στάδια της αποδόμησης. Από την άλλη πλευρά, λαμβάνει επίσης χώρα γρήγορη προσρόφηση των ενώσεων των ζιζανιοκτόνων στο σύστημα των πόρων του βιοεξανθράκωματος (γρήγορη διάχυση μακριά από την εύρωτη ζώνη) που συνεπάγεται την μεταφορά των ζιζανιοκτόνων σε περιοχές που δεν είναι προσβάσιμες από την ακτινοβολία.

Σε πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν ζιζανιοκτόνα τριαζίνων (Gonzalez et al., 2016 and Penn et al., 2018) η γρήγορη και ισχυρή προσρόφηση τους από το βιοεξανθράκωμα είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της φωτοδιάσπασης. Επίσης σε πειράματα προσρόφησης του metribuzin σε βιοεξανθράκωμα παρατηρήθηκε γρήγορη κινητική με την προσροφημένη ποσότητα να ξεπερνά το 50% της αρχικής συγκέντρωσης σε χρονική περίοδο 30 λεπτών (Essandoh et al., 2017). Επίσης η προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος επιβραδύνει και την βιοαποδόμηση των ουσιών (Sopena et al., 2012, Spokas et al., 2009). Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι διεργασίες της φωτοδιάσπασης και της βιοαποδόμησης του metribuzin και των μεταβολιτών του σε υποστρώματα που περιέχουν βιοεξανθράκωμα συμβαίνει μόνο τις πρώτες ώρες της εφαρμογής τους. Τα πειραματικά δεδομένα της κινητικής αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του στο σκοτάδι δεν παρουσιάζονται, καθώς τόσο στο έδαφος όσο και στο μείγμα εδάφους- βιοεξανθρακώματος 1% η αποδόμηση του metribuzin και των μεταβολιτών του στο χρονικό διάστημα των 72 ωρών ήταν αμελητέα.

Πίνακας 4.3: Τιμές κριτηρίου χ^2 -test για την προσαρμογή κινητικών μοντέλων SFO, DFOP, FOMC, HS για την απομείωση του metribuzin και των μεταβολιτών του σε εδαφικά συστήματα.

	SFO^b	DFOP^b	FOMC^b	HS^b
0% MB^a	0.00151	9.906E-5	1.254E-4	0.94220
0% DA^a	0.01391	1.864E-4	0.00206	0.53620
0% DK^a	0.01058	3.759E-4	0.00119	0.55983
0% DADK	0.01030	9.302E-5	2.589E-4	0.01373
1% MB	4.436E-4	1.330E-4	9.292E-5	1.27861
1% DA	6.162E-4	8.216E-4	1.955E-4	1.22152
1% DK	6.721E-4	1.946E-4	1.550E-4	1.18207
1% DADK	4.779E-4	6.367E-4	2.505E-4	1.26856

^a**MB** Metribuzin – **DA**: Desamino-Metribuzin – **DK**: Diketo-Metribuzin – **DADK**: Desamino-Diketo-Metribuzin,

^b **SFO**: εξίσωση ή κινητική πρώτης τάξης (Simple First Order) – **DFOP**: Διεκθετικό κινητικό μοντέλο (Double First Order in Parallel) – **FOMC**: Κινητικό μοντέλο των Gustafson and Holden (First Order Multi Compartment) – **HS**: Κινητικό μοντέλο Hockey-stick.

Πίνακας 4.4: Οι εξισώσεις, οι βελτιστοποιημένες παράμετροι και ο χρόνος ημπεριόδου ζωής (DT₅₀) για τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή της κινητικής αποδόμησης του metribuzin και των μεταβολιτών του (DA, DK, DADK) υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία στο έδαφος και στο μείγμα εδάφους- βιοεξανθρακώματος 1%.

Κινητικό μοντέλο	Εξισώσεις	Παράμετροι	Έδαφος						Έδαφος -βιοεξανθράκωμα 1%					
			Pesticides											
			MB	DA	DK	DADK	MB	DA	DK	DADK	MB	DA	DK	DADK
DFOP ^a	$C(t) = C_1 \exp(-k_1t) + C_2 \exp(-k_2t)$	C_1 ^b (μg g ⁻¹)	0.148	0.443	0.453	0.637								
		C_2 ^b (μg g ⁻¹)	0.846	0.561	0.541	0.361								
	Επαναληπτική μέθοδος	k_1 ^c (hours ⁻¹)	0.211	0.263	0.145	0.002								
		k_2 ^c (hours ⁻¹)	0.003	2.52E-47.95E-4	0.454									
		R ² _{adj.}	0.986	0.992	0.988	0.995								
	DT ₅₀ (hours)		208.0	440.9	106.55	110.8								
			±10.70	±25.90	±4.294	±5.187								
FOMC ^a	$C(t) = C_0/((t/\beta)+1)^{\alpha}$	C_0 ^b (μg g ⁻¹)	1.000						1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
		α ^d	0.011						0.011	0.015	0.035	0.035	0.020	0.020
	DT ₅₀ (days) =β(2 ^(1/α) -1)	β ^d	0.049						0.049	0.056	1.062	1.062	0.690	0.690
		R ² _{adj.}	0.771						0.771	0.817	0.932	0.932	0.761	0.761
	DT ₅₀ (hours) (από τις 3 πρώτες τιμές, SFO)		59.03						59.03	43.89	48.97	48.97	68.48	68.48
			±5.219						±5.219	±4.294	±5.108	±5.108	±6.241	±6.241

^a DFOP: Διεκθετικό κινητικό μοντέλο – FOMC: Κινητικό μοντέλο των Gustafson and Holden

^b C₀, C₁, C₂: αρχικές συγκεντρώσεις

^c k₁, k₂: σταθερές ταχύτητας

^d α, β: σταθερές κατανομή.

4.2.3 Μελέτη της κινητικότητας του metribuzin και των μεταβολιτών του με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC)

Για τον υπολογισμό του συντελεστή κινητικότητας (R_f) του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολικών του σε υποστρώματα εδάφους και μειγμάτων εδάφους-βιοεξανθρακώματος 1% και 5% χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση (Shao-nan Li et al., 2007):

$$R_f = \frac{\sum Z_i \times M_i}{Z_w \times \sum M_i}$$

όπου Z_i είναι η απόσταση του σημείου i από το σημείο εκκίνησης της έκλουσης, Z_w είναι η απόσταση που έχει διανύσει το νερό πάνω στην πλάκα από το σημείο εκκίνησης και M_i είναι η περιεχόμενη μάζα του ζιζανιοκτόνου στο συγκεκριμένο τμήμα i .

Πίνακας 4.5 Οι συντελεστές κινητικότητας (R_f) του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του σε πλάκες λεπτής στιβάδας υποστρωματιών εδάφους και εδάφους-βιοεξανθρακώματος 1% και 5%.

Υπόστρωμα	MB	DK	DADK	DA
Έδαφος	0.49±0.026a*	0.47±0.034a	0.63±0.055a	0.49±0.037a
1% μείγμα εδάφους- βιοεξανθρακώματος	0.14±0.009b	0.21±0.017b	0.23±0.020b	0.17±0.009b
5% μείγμα εδάφους- βιοεξανθρακώματος	0.10±0.010b	0.16±0.014b	0.16±0.015b	0.16±0.013b

*Οι τιμές με το ίδιο γράμμα στην κάθε στήλη, δεν διαφέρουν σημαντικά ($p < 0.05$).

Στον πίνακα 4.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων έκλουσης σε πλάκες λεπτής στιβάδας (TLC) του ζιζανιοκτόνου metribuzin (MB) και των μεταβολιτών του (DK, DADK, DA). Όσον αφορά την κινητικότητα των

ζιζανιοκτόνων, ο συντελεστής κινητικότητας (R_f) μειώνεται καθώς αυξάνεται η αναλογία βιοεξανθρακώματος στο υπόστρωμα και ακολουθεί την σειρά:

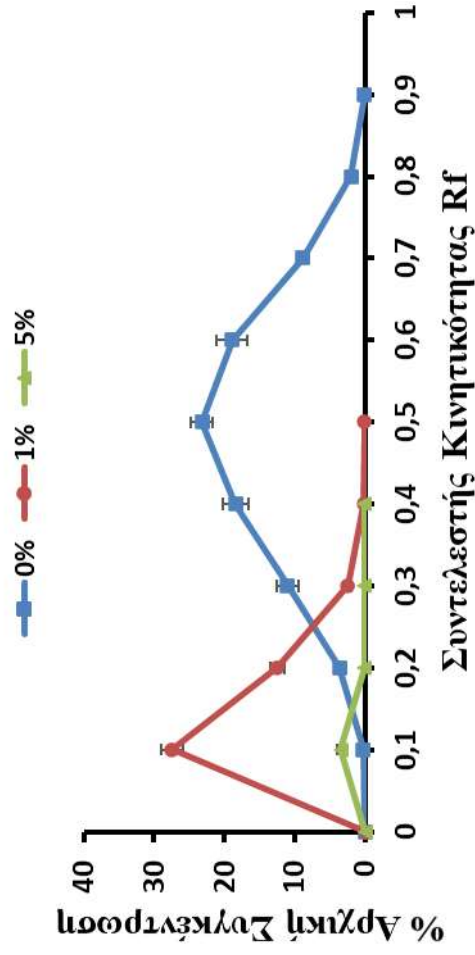
$$R_{f \text{ έδαφος}} < R_{f 1\%} < R_{f 5\%}$$

Συγκεκριμένα όπως φαίνεται στον πίνακα 4.5 την μεγαλύτερη κινητικότητα στο υπόστρωμα του εδάφους παρουσιάζει ο μεταβολίτης DADK με συντελεστή κινητικότητας 0,63 ενώ τη μικρότερη κινητικότητα παρουσιάζει ο μεταβολίτης DK (R_f : 0,47). Τα metribuzin και DA παρουσιάζουν παρόμοια κινητικότητα με συντελεστή κινητικότητας $R_f = 0,49$. Στο υπόστρωμα έδαφος-βιοεξανθράκωμα 1% την μεγαλύτερη κινητικότητα παρουσιάζει και πάλι ο μεταβολίτης DADK (R_f : 0,23) ενώ τη χαμηλότερη το metribuzin (R_f : 0,14). Ο συντελεστής R_f για τον μεταβολίτη DK ήταν 0,21 ενώ για το DA 0,17. Τέλος στο υπόστρωμα έδαφος-βιοεξανθράκωμα 5% την μεγαλύτερη κινητικότητα παρουσιάζουν οι μεταβολίτες (DA, DADK, DK) με συντελεστή κινητικότητας $R_f = 0,16$ και για τους τρεις μεταβολίτες, ενώ το metribuzin έχει την μικρότερη κινητικότητα με R_f : 0,10. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί από ερευνητές που χρησιμοποίησαν την μέθοδο ελέγχου της κινητικότητας TLC για το metribuzin σε διάφορα εδάφη. Η τιμή του συντελεστή κινητικότητας R_f προσδιορίστηκε 0.34 σε ιλυοαργιλοπηλώδες έδαφος, 0.41 σε πηλώδες, 0.55 σε αργιλοπηλώδες και από 0.42 έως 0.53 σε έξι εδάφη που η μηχανική τους σύσταση κυμαίνεται από αμμώδη έως αργιλώδη εδάφη (Peek, 1989 and USEPA, 1991).

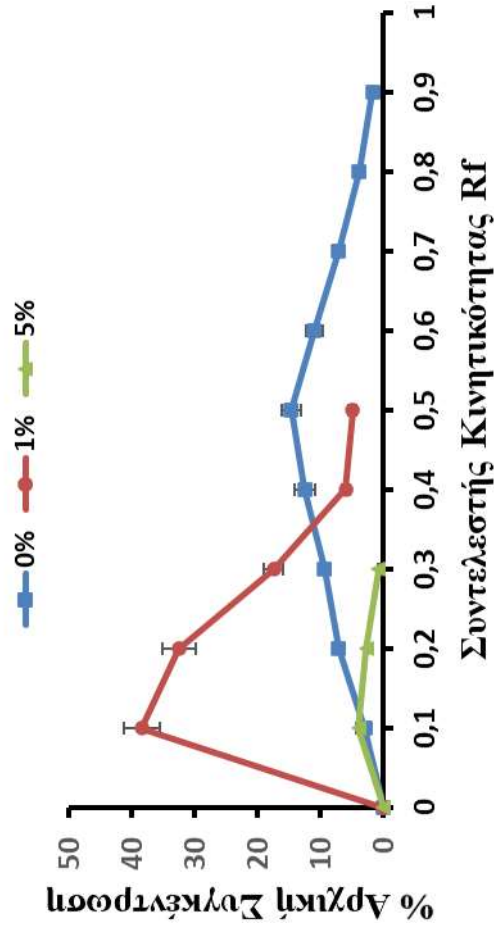
Άλλοι ερευνητές βρήκαν ελαφρώς υψηλότερο R_f , με τιμές 0.61 και 0.64 σε αμμοαργιλοπηλώδης εδάφη, 0.62 σε ιλυοπηλώδη εδάφη και 0.62 σε ιλυοπηλώδες εδάφη (USEPA, 1991). Οι Locke et al., αναφέρουν ότι η συνολική κινητικότητα των μεταβολιτών ήταν παρόμοια με αυτή του metribuzin ενώ σε ένα πείραμα με λυσίμετρα πεδίου (Bowman, 1991) η σειρά έκπλυσης ήταν η εξής: $DADK \geq DK > DA \approx MB$ (Locke et al., 1994).

Στο σχήμα 4.8 (α-δ) παρουσιάζεται η κινητικότητα του metribuzin και των μεταβολιτών του στα διάφορα υποστρώματα. Στο έδαφος παρατηρείται ότι η κινητικότητα του metribuzin και των μεταβολιτών του είναι σημαντικά υψηλότερη ($p < 0.05$, Tukey's test) από τα μείγματα εδάφους-βιοεξανθρακώματος.

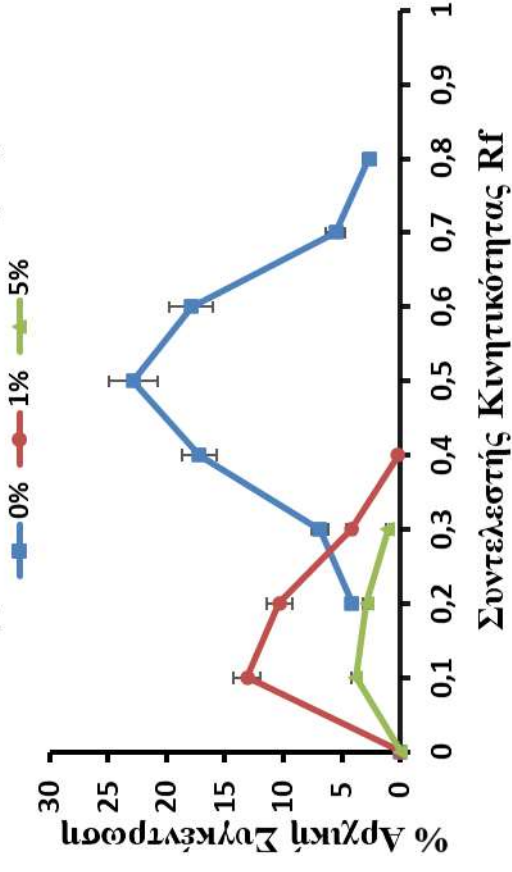
α) Metribuzin (MB)



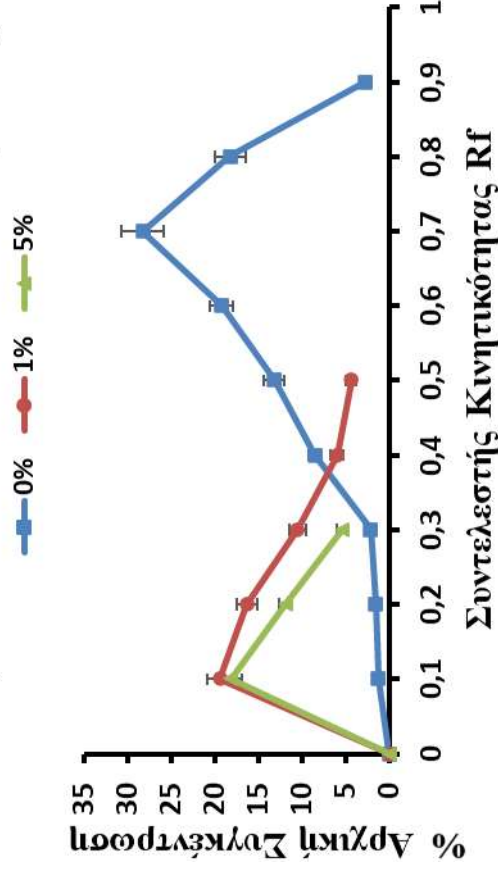
γ) Metribuzin Diketo (DK)



β) Metribuzin- Desamino (DA)



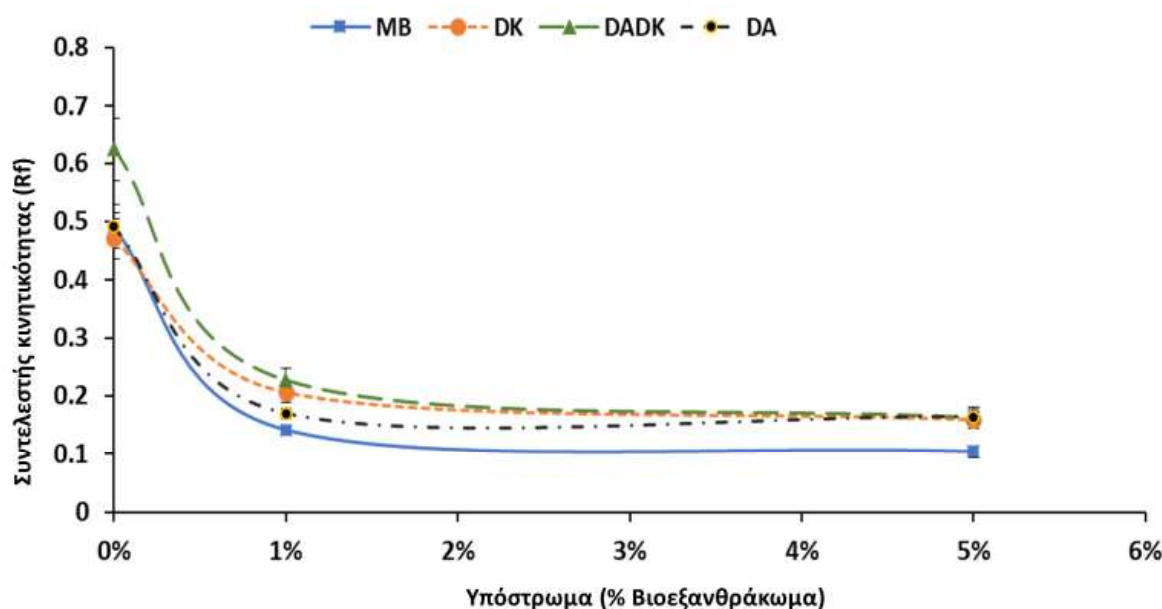
δ) Metribuzin- Desamino- Diketo (DADK)



Σχήμα 4.8 (α-δ): Συντελεστής Κινητικότητας (Rf) του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών (DK, DADK, DA) σε υπόστρωμα εδάφους και μεγμάτων εδάφους- βιοεξανθρακώματος 1% και 5%.

Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων στην τελευταία ζώνη δειγματοληψίας (13,5- 15 εκατοστά) από το σημείο εκκίνησης στα υποστρώματα εδάφους κυμάνθηκαν πλησίον των ορίων ανίχνευσης. Στο μείγμα εδάφους-βιοεξανθρακώματος 1% και 5% δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των συντελεστών κινητικότητας και η προσθήκη μικρών ποσοτήτων βιοεξανθρακώματος ουσιαστικά οδηγεί στην ακινητοποίηση όλων των ενώσεων στην πρώτη ζώνη έκλουσης.

Στο σχήμα 4.9 παρουσιάζεται συνολικά η κινητικότητα του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του πάνω σε πλάκες λεπτής στιβάδας σε υπόστρωμα εδάφους (0%) και υπόστρωμα εδάφους-βιοεξανθρακώματος 1% και 5%.



Σχήμα 4.9 : Επίδραση του ποσοστού βιοεξανθρακώματος εδάφους στον συντελεστή κινητικότητας (R_f) του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του.

Η κινητικότητα των ζιζανιοκτόνων πάνω σε πλάκα λεπτής στιβάδας TLC αποτελεί ουσιαστικά προσομοίωση της κινητικότητας τους σε ανάλογα στρώματα στο περιβάλλον. Οι παραπάνω παρατηρήσεις από την χρήση βιοεξανθρακώματος σε εδάφη οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ακόμα και μικρές ποσότητες μπορούν να μειώσουν σημαντικά την κινητικότητα του ζιζανιοκτόνου metribuzin καθώς και των μεταβολιτών του. Η χρήση βιοεξανθρακώματος φαίνεται να συμβάλει μέσω της ροφητικής ικανότητας του στον περιορισμό της κινητικότητας του ζιζανιοκτόνου

metribuzin και των μεταβολιτών του και συμβάλει στην μείωση της πιθανότητας ρύπανσης επιφανειακών και υπόγειων υδάτων που θα πρόκυπτε έπειτα από την απορροή- έκπλυση τους. Από την άλλη πλευρά ο σχετικά γρήγορος χρόνος προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος ίσως μειώσει την αποτελεσματικότητα των ζιζανιοκτόνων.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το βιοεξανθράκωμα ελέγχθηκε ως προς την δομή και την μορφολογία του με περίθλαση ακτίνων-X (XRD), φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT- IR), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ποροσιμετρία αζώτου (N_2). Το βιοεξανθράκωμα παρουσίασε άμορφη δομή άνθρακα με ταυτόχρονη συνύπαρξη γραφιτικής δομής με στιβαγμένα φύλλα με τυχαίο προσανατολισμό υψηλή ειδική επιφάνεια $S_{BET} = 459 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, και μέση ακτίνα πόρων 3.78 nm όπου κατατάσσουν το βιοεξανθράκωμα ως μικρό – μεσοπορώδες υλικό.

Λαμβάνοντας υπόψη την μεγάλη ροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος καθώς και την πολυπλοκότητα του υποστρώματος τέθηκε αρχικά ο στόχος της ανάπτυξης μιας αξιόπιστης και ορθής μεθοδολογίας εκχύλισης και προσδιορισμού του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του (DK, DADK, DA) από υποστρώματα εξανθρακώματος και μιγμάτων του με έδαφος.

Η γραμμικότητα των καμπυλών αναφοράς του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του, στα υποστρώματα εδάφους, εδάφους-βιοεξανθράκωματος 10% και βιοεξανθράκωματος ήταν εξαιρετική με συντελεστές προσαρμογής για όλα τα υποστρώματα και τους αναλυτές. Οι ανακτήσεις του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του κυμάνθηκαν εντός των επιτρεπόμενων ορίων (60 - 120%) για τις συγκεντρώσεις που εφαρμόστηκαν στην συγκεκριμένη διατριβή, και για όλα τα υποστρώματα εδάφους και εδάφους- βιοεξανθρακώματος που χρησιμοποιήθηκαν. Παρατηρήθηκε ότι στα δείγματα που περιείχαν βιοεξανθράκωμα, οι ανακτήσεις τους ήταν χαμηλότερες από τα δείγματα που περιείχαν μόνο έδαφος αλλά εντός των επιτρεπτών ορίων.

Τα πειράματα φωτολυτικής αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών στο έδαφος έδειξαν ότι οι κινητικές αποδόμησης προσαρμόζονται καλύτερα σε διεκθετικό κινητικό μοντέλο (DFOP), όπου μια αρχικά γρήγορη φάση φωτοδιάσπασης ακολουθείται από μια πιο αργή φάση. Στο μείγμα εδάφους-βιοεξανθρακώματος η κινητική αποδόμησης ακολουθεί το μοντέλο Gustafson-Holden (FOMC). Συνολικά σε όλη την πειραματική περίοδο ακτινοβολήσης υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία (72 ώρες), η χρήση βιοεξανθρακώματος φαίνεται να αναστέλλει σε πολύ μεγάλο βαθμό τον ρυθμό φωτολυτικής αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου metribuzin και των μεταβολιτών του. Η απομείωση λαμβάνει χώρα

κυρίως κατά την διάρκεια των τεσσάρων πρώτων ωρών όπου παρατηρείται ταχύτερος ρυθμός φωτοδιάσπασης ενώ σε μεταγενέστερους χρόνους ο ρυθμός παραμένει σχεδόν σταθερός μέχρι και το πέρας των 72 ωρών, λόγω της υψηλής ροφητικής ικανότητας του βιοεξανθρακώματος.

Τα αποτελέσματα πειραμάτων κινητικότητας του metribuzin και των μεταβολιτών σε πλάκες λεπτής στιβάδας εδάφους και υποστρώματων εδάφους-βιοεξανθρακώματος 1% και 5% έδειξαν ότι η κινητικότητα είναι πολύ υψηλότερη στο έδαφος ($p < 0,05$, δοκιμή Tukey), από ότι στα υποστρώματα εδάφους-βιοεξανθρακώματος 1% και 5%, ενώ μεταξύ των δύο υποστρώματων που περιέχουν βιοεξανθράκωμα δεν υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις. Όσο αυξάνεται η αναλογία βιοεξανθρακώματος στο υπόστρωμα ο συντελεστής κινητικότητας (R_f) μειώνεται και ακολουθεί την σειρά: $R_{f \text{ έδαφος}} < R_{f \text{ 1\%}} < R_{f \text{ 5\%}}$

Η προσθήκη ακόμη και μικρών ποσοτήτων βιοεξανθρακώματος (1% κ.β.) στο έδαφος ουσιαστικά εμποδίζουν την μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους. Το βιοεξανθράκωμα εμφανίζει μεγάλη προσροφητική ικανότητα για το ζιζανιοκτόνο metribuzin και τους μεταβολίτες του και η εφαρμογή του μπορεί να συμβάλλει θετικά στην μείωση των διάχυτων πηγών ρύπανσης που προκαλούνται κυρίως λόγω της έκπλυσης των φυτοφαρμάκων στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, σε αγροτικές τάφρους, σε αποστραγγιστικά συστήματα δημιουργώντας προβλήματα σε ζωικούς- φυτικούς οργανισμούς. Από την άλλη πλευρά, η εκτεταμένη προσρόφηση μπορεί να μειώσει την αποτελεσματικότητα των ζιζανιοκτόνων με συνέπεια την ολοένα αυξανόμενη απαίτηση για χρήση χημικών στις καλλιέργειες.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H. and Guo, W., (2015). Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Science of The Total Environment*, 532, pp. 112-126.
- Angin, D., (2013). Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*, 128, pp. 593-597.
- Aqeel, M., Jamil, M., & Yusoff, I., (2014). Soil Contamination, Risk Assessment and Remediation. In *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*, [Online], Available at: <https://doi.org/10.5772/57287> accessed on November 2019.
- Bartram, J., Thyssen N., Gowers A., Pond K. and Lack T., (2002). Water and Health in Europe: A Joint Report from the European Environment Agency and the WHO Regional Office for Europe, World Health Organization (WHO), Regional publications European series, No. 93, pp. 3-42.
- Basu, P., (2018). Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory. Academic Press., [Online], Available at: https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=BYM2DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=pyrolysis&ots=nHoDa7pHqQ&sig=-zG5k4QzQW7xwJFcZ9k0Fd_q6Nw&redir_esc=y#v=onepage&q=pyrolysis&f=false
- Beakou, B.H., El Hassani, K., Houssaini, M.A., Belbahloul, M., Oukani E. and Anouar A, (2017). A novel biochar from Manihot esculenta Crantz waste: application for the removal of Malachite Green from wastewater and optimization of the adsorption process. *Water Science Technology*, 76, pp. 1447-1455, [Online], Available at: doi:10.2166/wst.2017.332.
- Beesley, L., Marmiroli, M., (2011)., The immobilization and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution*. 159, pp. 474-480.
- Biederman, L.A., Harpole, W.S., (2013). Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *GCB Bioenergy*, 5, pp. 202–214.
- Blasioli, S., Braschi, I. and Gessa., C. E., (2011). The Fate of Herbicides in Soil. University of Bologna, Italy. [Online], Available at: doi: 10.5772/13056, Accessed on June 2019

- Bolan, N.S., Thangarajan, R., Seshadri, B., Jena, U., Das, K.C., Wang, H., Naidu, R., (2013). Landfills as a biorefinery to produce biomass and capture biogas. *Bioresource Technology*, 135, pp. 578-587.
- Bouchard, D. C., Lavy, T. L., & Marx, D. B., (1982). Fate of metribuzin, metolachlor, and fluometuron in soil. *Weed Science*, 30, pp. 629-632. [Online], Available at: doi: 10.1017/S0043174500041333, Accessed on September 2019.
- Bowman, B.T., (1991)., Mobility and dissipation studies of metribuzin, atrazine and their metabolites in plainfield sand using field lysimeters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10: 573-579. doi:10.1002/etc.5620100503.
- Bridgwater, A. V. (2003)., Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*. Volume, 91, pp. 87-102.
- Cantrell, K.B., Hunt, P.G., Uchimiya, M., Novak, J.M., Ro, K.S., (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, 107, pp. 419-428.
- Cao, X., Harris, W. (2010). Properties of dairy manure - derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*, 101, pp. 5222-5228.
- Chan, K.Y., Van, Zwieten L., Meszaros, I., Downie, A., Joseph S., (2007). Agronomic values of green waste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*. 45, 8, pp. 629-634.
- Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., Hay, A.G., (2011). Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102, pp. 8877-8884.
- Cheng, C.H., Lehmann, J., Engelhard, M.H., (2008). Natural oxidation of black carbon in soils: changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (6), pp. 1598–1610.
- Cheng, J.J. and Timilsina, G.R., (2011). Status and barriers of advanced biofuel technologies: A review. *Renewable Energy*, 36: 3541–3549.
- Choudhry, G. C. and Webster, G. R. B., (1985). "Protocol guidelines for the investigations of photochemical fate of pesticides in water, air and soils", *Residue Reviews*, 96, pp. 79-136.
- Christensen, J.R., Yunker, M.B., MacDuffee, M. and Ross, P.S., (2013). Plant Consumption by Grizzly Bears Reduces Biomagnification of Salmon-derived Polychlorinated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Organochlorine Pesticides. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32, pp. 995–1005.

- Christopher, M. J. B., Ali, A., Sarvajeet, A., Gill, S., Gill, R., Lanza, G. R., Newman, L., (2016). Soil Contamination, Risk Assessment and Remediation. In *Phytoremediation: Management of Environmental Contaminants*, Volume 4 (Vol 2, pp. 283–310). [Online], Available at: https://doi.org/10.1007/978-3-319-41811-7_15 Accessed on July 2019.
- Coscollà, C., Colin, P., Yahyaoui, A., Petrique, O., Yusà, V., Mellouki A. and Pastor A., (2010). Occurrence of currently used pesticides in ambient air of Centre Region (France). *Atmospheric Environment*, 44, pp. 3915–3925.
- Damartzis, D., Zabaniotou, A., (2011). Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, pp. 366-378.
- De la Rosa J.M., Paneque M., Miller A.Z., Knicker H., 2014. Relating physical and chemical properties of four different biochars and their application rate to biomass production of *Lolium perenne* on a Calcic Cambisol during a pot experiment of 79 days. *Science of the Total Environment* 499, pp.175-184.
- Demibras, A., (2004). Effects of temperature and particle-size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, pp. 243-248.
- Díez, C. and Barrado, E., (2010). Soil-dissipation kinetics of twelve herbicides used on a rain-fed barley crop in Spain. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397, pp. 1617–1626.
- Doan, T.T., Henry-des-Tureaux, T., Rumpel, C., Janeau, J.L., Jouquet, P., (2015). Impact of compost, vermicompost and biochar on soil fertility, maize yield and soil erosion in Northern Vietnam: a three year mesocosm experiment. *Science of the Total Environment*, 514, pp. 147–154.
- Essandoh, M., Wolgemuth, D., Pittman Jr, C.U., Mohan D. and Mlsna, T., (2017). Adsorption of metribuzin from aqueous solution using magnetic and nonmagnetic sustainable low-cost biochar adsorbents. *Environmental Science and Pollution. Res.* 24, pp. 4577, [Online], Available at: doi: 10.1007/s11356-016-8188-6. Accessed on July 2019.
- European Food Safety Authority (EFSA), (2008). Conclusion regarding the Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Metribuzin. EFSA Scientific Report 88, pp. 1 [Online], Available at: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/rn-88>, Accessed on July 2019.

- Fang, G. Gao, J. Liu, C. Dionysiou, D.D. Wang, Y. and Zhou, D., (2014). Photogeneration of reactive oxygen species from biochar suspension for diethyl phthalate degradation. *Environmental Science & Technology*. 48, pp. 1902, [Online], Available at: doi:10.1021/es4048126. Accessed on October 2019.
- FAOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations., (2013). [Online], Available at: <http://www.fao.org/docrep/018/i3107e/i3107e00.htm>, Accessed on September 2019.
- Forum for the Co-ordination of Pesticide Fate Models and Their Use., (2011). Generic guidance for Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration .
- Gaston, L.A., Locke, M.A. and Zablotowicz, R.M., (1996). Sorption and degradation of bentazon in conventional- and no-till dundee soil sorption and degradation of bentazon in conventional- and no-till dundee soil. *J. Environtal Journal Quality*, 25, pp. 120-126.
- Gavrilescu, M., (2005). Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation, *Engineering in Life Sciences*, 5, pp. 497-526.
- Goldberg, W., (1985). *Black Carbon in the Environment*. Wiley, New York. *Geological Journal*. 21(3), VOL. 21, pp. 353-354.
- Gonzalez, J.M., Shipitalo, M.J., Smith, D.R. Warnemuende-Papps E. and Livingston, S.J. (2016), *J. Water Resour. Prot.* 8, pp. 1266. [Online], Available at: doi:10.4236/jwarp.2016.813097, Accessed on July 2019.
- Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C., (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, pp. 504-517.
- Grove, R.A., Henny, C.J. and Kaiser, J.L., (2008). Osprey: Worldwide Sentinel Species for Assessing and Monitoring Environmental Contamination in Rivers, Lakes, Reservoirs, and Estuaries. *Environmental Health, Part B: Critical Reviews* 12, pp. 25-44.
- Grover, R., Wolt, J.D., Cessna, A.J. and Schiefer, H.B., (1997). Environmental fate of trifluralin. *Reviews in Environmental Contamination and Toxicology* 153, pp. 1–64.
- Gu, X., Zhang, G., Chen, L., Dai, R. and Yu, Y., (2008). Persistence and dissipation of synthetic pyrethroid pesticides in red soils from the Yangtze River Delta area. *Environmental Geochemistry and Health* 30, pp. 67–77.

- Gustafson, D.I. and Holden, L.R., (1990). Nonlinear pesticide dissipation in soil: a new model based on spatial variability. *Environmental Science and Technology* 24, pp.1032–1038.
- Guzzella, L., Pozzoni, F. and Giuliano, G., (2006). Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy. *Environmental Pollution*, 142, pp. 344–353.
- Haskis, P., Mantzos, N., Hela, D., Patakioutas, G., & Konstantinou, I. (2019). Effect of biochar on the mobility and photodegradation of metribuzin and metabolites in soil–biochar thin-layer chromatography plates. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-18. Available at: <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1597863>
- Hebert, V. R. and Miller, G. C., (1990). "Depth dependence of direct and indirect photolysis on soil surfaces". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28, pp. 913-918.
- Heiz, G. R., Zepp, R. G., and Crosby, D. G., (1994). *Aquatic and Surface Photochemistry*, CRC Press, Inc., Boca Raton. Available at: <https://doi.org/10.1201/9781351069847>.
- Henriksen, T., Svensmark, B., & Juhler, R. K., (2002). Analysis of metribuzin and transformation products in soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatographic–tandem mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 957(1), pp. 79-87. [Online], Available at: doi: 10.1016/S0021-9673(01)01453-4, Accessed on September 2019.
- Hill, B.D. and Schaalje G.B., (1985). A two-compartment model for the dissipation of deltamethrin on soil. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 33, pp. 1001–1006.
- Holland, J. and Sinclair, P., (2004). Environmental Fate of Pesticides and the Consequences for Residues in Food and Drinking Water. In: *Pesticide Residues in Food and Drinking Water. Human Exposure and Risks*, Hamilton D. and Crossley S. (eds), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, England, pp. 27–62.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Chan, K.Y., Nelson, P.F., (2010). Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Chemosphere*, 78(9), pp. 1167-1171.
- Huang, W. Chen, J. and Zhang, J., (2018). Adsorption characteristics of methylene blue by biochar prepared using sheep, rabbit and pig manure. *Environmental Science Pollution. Res.* 25, pp. 29256-29265, [Online], available at: doi:10.1007/s11356-018-2906-1. Accessed on May 2019

- Huertas-Perez, J.F., Olmo Iruela, M., Garcia-Campana, A. M., Gonzalez-Casado A. and Sanchez-Navarro, A., (2006). Determination of the herbicide metribuzin and its major conversion products in soil by micellar electrokinetic chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1102, pp. 280-286 [Online], Available at: doi:10.1016/j.chroma.2005.10.052. Accessed on October 2019.
- Junna, S., Bingchen, W., Gang, X., Hongbo, S., (2014). Effects of wheat straw biochar on carbon mineralization and guidance for large-scale soil quality improvement in the costal wetland. *Ecological Engineering*, 62, pp. 43-47.
- Kambo, H.S., Dutta, A., (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, pp. 359–378.
- Karanasios, E.C., Tsiropoulos N.G. and Karpouzas, D.G., (2013). Quantitative and qualitative differences in the metabolism of pesticides in biobed substrates and soil. *Chemosphere*, 93, pp. 20-27, [Online], Available at: doi:10.1016/j.chemosphere.2013.04.049. Accessed on June 2019.
- Khoury, R. Coste, C.M. and Kwar, N.S., (2006). Degradation of Metribuzin in Two Soil Types of Lebanon. *Journal of Environmental Science and Health B*, 41, pp. 795
- Khushnood, R. A., Ahmad, S., Savi, P., Tulliani, J. M., Giorcelli, M., & Ferro, G. A., (2015). Improvement in electromagnetic interference shielding effectiveness of cement composites using carbonaceous nano/micro inerts. *Construction and Building Materials*, 85, 208-216. Available at : doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.03.069
- Komnitsas K., Zaharaki D., Bartzas G., Kaliakatsou G., Kritikaki A., (2014). Efficiency of pecan shells and sawdust biochar on Pb and Cu adsorption, *CrossMark®*, *Desalination and Water Treatment*, p. 1.
- Konstantinou, I.K., Hela, D.G. and Albanis, T.A., (2006). The state of pesticide pollution in freshwater resources (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels'' *Environmental Pollution*, 141, pp. 555–570.
- Kookana, R.S., (2010). The fate of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review. *Australian Journal of Soil Research*, 48, pp. 627-637.
- Lacorte S., J.J. Vreuls, J.S. Salau, F. Ventura and D. Barcelo., (1998). Monitoring of pesticides in river water using fully automated on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode array detection with a novel filtration device, *Journal of Chromatography A*, 795, pp. 71-82.

- Lartiges S. B. and Carrigues, P.P., (1995). Degradation Kinetics of Organophosphorous and Organonitrogen Pesticides in Different Waters under Various Environmental Conditions, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 29, pp. 1246-1254.
- Lehmann, J., Joseph, S., (2009). Biochar for environmental management: An introduction. *Biochar for environmental management: science and technology*. Earthscan.
- Lekkas T., Kolokythas, G. Nikolaou, A. Kostopoulou, M. Kotrikla, A. Gatidou, G. Thomaidis, N. Golfinopoulos, S. Makri, Ch. Babos, D. Vagi, M. Stasinakis, A. Petsas, A. Lekkas, D., (2004). Evaluation of the pollution of the surface waters of Greece from the priority compounds of List II, 76/464/EEC Directive, and other toxic compounds, *Environment International*, 30, pp. 995- 1007.
- Li S.N, Sun Y, Yang T, Huangpu WG., (2007). Relationship between mobility factors (Rf) of two hydrophobic termiticides and selected field and artificial soil parameters. *Science of the Total Environment*, 388, pp.206-13.
- Li, A.M., Li, X.D., Li, S.Q., Ren, Y., Shang, N., Chi, Y., Yan, J.H., Cen, K.F., (1999). Experimental studies on municipal solid waste pyrolysis in a laboratory-scale rotary kiln. *Energy*, 24, pp. 209-218.
- Liao, S. Pan, B. Li, H. Zhang D. and Xing, B., (2014). Detecting Free Radicals in Biochars and Determining Their Ability to Inhibit the Germination and Growth of Corn, Wheat and Rice Seedlings. *Environmental Science & Technology*, 48, pp. 8581 [Online], Available at: doi:0.1021/es404250a, Accessed on June 2019.
- Lin, C. M., and C. W. Chang., (2008). Production of thermal insulation composites containing bamboo charcoal. *Textile Research Journal* 78 (7), pp. 555–560.
- Lin, T.-Y., Kuo, C.-P., (2012). Study of pyrolysis yield of bagasse and sawdust via slow pyrolysis and iron-catalyze. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, pp.203-209.
- Locke, M.A. Harper S.S. and Gaston, L.A., (1994). Metribuzin Mobility and Degradation in Undisturbed Soil Columns, *Soil Science*, 157, pp. 279
- Lu, H., Zhang, W., Wang, S., Zhuang, L., Yang, Y., Qiu, R., (2013). Characterization of sewage sludge - derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, pp. 137-143.
- Ma, Q. Song, W. Wang, R. Zou, J. Yang R. and Zhang, S., (2018). *Waste Management* 79, pp.729-733, [Online], Available at: doi:10.1016/j.wasman.2018.08.023. Accessed on April 2019.

- MacLachlan, D.J., Bhula, R., (2007). Estimating the residue transfer of pesticides in animal feedstuffs to livestock tissues, milk and eggs: a review. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 48, pp. 589–598.
- Major J., Rondon M., Molina D., Riha S.J., Lehmann J., (2010). Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol Plant Soil. 333, pp. 117-128.
- Mantzou N, Antonopoulou M, Katsoulakou S, Hela D, Konstantinou I., (2017) Soil degradation of metazachlor and quizalofop-p-ethyl herbicides on TLC plates under natural solar light and dark conditions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 97 (7), pp. 606–622, [Online], Available at: doi:10.1080/03067319.2017.1337109. Accessed on June 2019.
- Mazoyer, M. and Roudart, L., (2009). A History of World Agriculture from the Neolithic Age to the Current Crisis, James H. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, [Online], Available at: DOI 10.1007/s10806-008-9123-8., Accessed on May 2019.
- McEwen, F.L. and Stephenson, G.R., (1979). The use and significance of pesticides in the environment, Wiley Eds., USA.
- Melo, L.C.A. Coscione, A.R. Abreu, C.A. Puga, A.P and Camargo, O.A., (2013). Influence of Pyrolysis Temperature on Cadmium and Zinc Sorption Capacity of Sugar Cane Straw– Derived Biochar. *Bioresources*, 8, pp. 4992.
- Mohamed, A.R., Mohammad, M., Darzi, G.N., (2010). Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, pp. 1591-1599.
- Mohan, D., A. Sarswat, Y.S. Ok, and C.U. Pittman., (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology*, 160, pp. 191-202. [Online], available at: <http://www.biochar-international.org/biochar>. Accessed on April 2019.
- Mohanty, P., Nanda, S., Pant, K.K., Naik, S., Kozinski, J.A., Dalai, A.K., (2013). Evaluation of the physicochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass, and pinewood: Effects of heating rate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, pp. 485-493.
- Novak, J.M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J.W., Steiner, C., Das, K.C., Ahmedna, M.A., Rehrah, D., Watts, D.W., Busscher, W.J., Schomberg, H., (2009). Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environmental Science*, 3, pp. 195

- Papadopoulou, Mourkidou, E., Karpouzas, D.G., Patsias, J. Kotopoulou, A. Milothridou, A. Kintzikoglou, K. and Vlachou, P., (2004). The potential of pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin in Macedonia, Northern Greece. Part I. Monitoring study in the north part of the basin, *Science of the Total Environment*, 321, pp. 127-146.
- Pedigo L.P.,(2002). *Entomology and Pest Management*. Fourth Edition, Pearson Education, INC., New Jersey, USA.
- Pepperman, A.B. and Kuan, J.W., (1992). HPLC and GC/MS of Metribuzin and Its Degradation Products from Alginate-Linseed Oil Controlled Release Formulations, *Journal of Liquid Chromatography*. 15, p. 819, [Online], Available at: <https://doi:10.1080/10826079208018837>. Accessed on December 2019.
- Pessenda, L.C.R., Gouveia, S.E.M., Aravena, R., Boulet, R., Valencia, E.P.E., (2004). Holocene fire and vegetation changes in southeastern Brazil as deduced from fossilcharcoal and soil carbon isotopes. *Quaternary International*, 114 ,(1), pp.35–43.
- Pierzynski, G. M., Sims, J. T. & Vance, G. F., (2000). *Organic Chemicals in the Environment*, In: *Soils and environmental quality*, CRC Press (2nd Ed.), Lewis Publishers, ISBN 0-87371-680-9, USA.
- Rajapaksha, A.U., M. Vithanage, M. Ahmad, D.-C. Seo, J.-S. Cho, S.-E. Lee, S.S. Lee, and Y.S., (2015).Ok, Enhanced sulfamethazine removal by steam-activated invasive plant-derived biochar. *Journal of Hazardous Materials*, 290(0), pp. 43-50.
- Ray R. Weil and Nyle C. Brady., (2017). *Nature and Properties of Soils*, 15th Edition. [Online], Available at: https://www.researchgate.net/publication/301200878_The_Nature_and_Properties_of_Soils_15th_edition.
- Saeed A., Akhter M.W., Iqbal M., (2005). Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*, 45(1), pp. 25-31.
- Sahota, S., Vijay, V. K., Subbarao, P. M. V., Chandra, R., Ghosh, P., Shah, G., ... & Thakur, I. S., (2017). Characterization of leaf waste based biochar for cost effective hydrogen sulphide removal from biogas. *Bioresource Technology*, 250, 635-641. doi: 10.1016/j.biortech.2017.11.093.
- Sanchez, L., Pena, A., Sanchez-Rasero, F and Romero, E., (2003). Methidathion degradation in soil amended with biosolids and a cationic surfactant: use of different kinetic models. *Biology and Fertility of Soils*, 37, pp.319–323.

- SANCO. Directorate-General for Health and Consumers., (2011). Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. Document N° SANCO/12495.
- Santos, L.B., Striebeck, M.V., Crespi, M.S., Ribeiro, C.A. and De Julio, M., (2015). Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 122, pp, 21-31, [Online], Available at: doi:10.1007/s10973-015-4740-8. Accessed on May 2019.
- Sarmah, A.K. and Close, M.E., (2009). Modelling the dissipation kinetics of six commonly used pesticides in two contrasting soils of New Zealand. Journal of Environmental Science and Health Part B 44, pp. 507–517.
- Saxena, R.C., Adhikari, D.K., Goyal, H.B., (2009). Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 33, pp. 167-178.
- Scheringer M., (2009). Long-range Transport of Organic Chemicals in the Environment. Environmental Toxicology and Chemistry, 28, pp. 677–690.
- Schmidt H.P., 2012. Ways of Making Terra Preta: Biochar Activation. Available at : <http://bit.ly/XIKA5I> .
- Schmidt, H. P., Wilson, K., (2014). The 55 uses of biochar. The Biochar Journal Available at: <https://www.biochar-journal.org/en/ct/2> .
- Schmidt, M.W.I., Noack, A.G., (2000). Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. Global Biogeochemical Cycles. 14(3), pp. 777-793.
- Schnitzer M., (1979). Soil Organic Matter, by Schnitzer M., Khan S. U., Eds. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, pp. 1-64.
- Sharon, L.W., Spokas K.A., (2011). Impact of biochar on earthworm populations: a review. Applied and Environmental Soil Science. 1-12.
- Shen L., Wania F., Lei Y.D., Teixeira C, Muir D.C.G., and Bidleman T.F., (2005). Atmospheric Distribution and Long-Range Transport Behavior of Organochlorine Pesticides in North America. Environmental Science and Technology, 39, pp. 409–420.
- Sims R.E., Hastings A., Chlamadinger B., Taylor G and Smith P., (2006). Energy crops: current status and future prospects. Global Change Biology, 12, pp. 2054–2076.
- Sims R.E., Mabee W., Saddler J.N. and Taylor M., (2010). An overview of second generation biofuel technologies. Bioresource Technology, 101, pp. 1570–1580.

- Sjöström, E. (1993). Wood chemistry: Fundamentals and applications, second edition, Academic Press, San Diego, U.S.A. pp. 151-170.
- Song X.D., Xue X.Y., Chen D.Z., He P.J., Dai X.H., 2014. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar- to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation. *Chemosphere* 109, pp. 213-220.
- Sopeña, F. Semple, K., Sohi, S. and Bending, G., (2012). Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar. *Chemosphere*, 88, pp. 77. [Online], Available at: doi:10.1016/j.chemosphere.2012.02.066., Available at: November 2019.
- Spokas, K.A. Koskinen, W.C. Baker J.M. and Reicosky, D.C., (2009). Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. *Chemosphere*, 77, pp. 574, [Online], Available at: doi:10.1016/j.chemosphere.2009.06.053. Accessed on: May 2019.
- Spokas, K.A., Reicosky, D.C., (2009). Impact of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. *Annals of Environmental Science*, 3, pp. 179-193.
- Tadeo J. L., Sanchez-Brunete C. and Gonzalez L. (2008). Pesticides: Classification and Properties. In: *Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples*, Tadeo J. L. (ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp. 1–34.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z., 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125:70-85. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.
- Tang, J., Zhu, W., Kookana, R., Katayama, A., (2013). Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 116, pp. 653-659.
- Thomas, S., C., Frye, S., Gale, N., Garmon, M., Launchbury, R., Machado, N., Melamed, S., Murray, J., Petroff, A., Winsborough, C., (2013). Biochar mitigates negative effects of salt additions on two herbaceous plant species. *Journal of Environmental Management*. 129, pp. 62-68.
- Thommes, M, Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P. Rodriguez-Reinoso, F. Rouquerol J. and Sing, K.S.W, (2015) (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87, pp.1051-1068 [Online], Available at: doi:10.1515/pac-2014-1117. Accessed on June 2019.

- Uchimiya, M., Klasson, K.T., Wartelle, L.H., Lima, I.M., (2011). Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere*, 82, pp. 1431-1437.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA)., (1991). Office of Drinking Water Health Advisories, 2nd ed. (Lewis Publishers, INC, Chelsey, Michigan, US, p. 589.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA)., (1998). Reregistration Eligibility Decision (RED) for Metribuzin, EPA 738-R-97-006 [Online], Available at: <https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/0181red.pdf>.
- Veksha, A., McLaughlin, H., Layzell, D.B., Hill, J.M., (2014). Pyrolysis of wood to biochar: Increasing yield while maintaining microporosity. *Bioresource Technology*, 153, pp. 173-179.
- Vukavić T, Vojinović Miloradov M, Mihajlović I, and Ristivojević A., (2013). Human milk POPs and neonatal risk trend from 1982 to 2009 in the same geographic region in Serbia. *Environment International*, 54, pp.45–49.
- Wang, P., Yin, Y. Guo, Y. and Wang, C., (2015). Removal of chlorpyrifos from waste water by wheat straw-derived biochar synthesized through oxygen-limited method. *RSC Advances*, 5(89), pp. 72572-72578.
- White Jr., P.M., Potter T.L and Lima, I.M., (2015). Sugarcane and pinewood biochar effects on activity and aerobic soil dissipation of metribuzin and pendimethalin. *Industrial Crops and Products*, 74, pp. 737-744. [Online], Available at: doi:10.1016/j.indcrop.2015.04.022. Accessed on April 2019
- Xie, Z. Guan, W. Ji, F. Song Z. and Zhao, Y., (2014). *J. Chem.* 2014, 1 , [Online], Available at: doi:10.1155/2014/491912. Accessed on May 2019.
- Xu, Y., Chen, B., (2013). Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 146, pp. 485-493.
- Yao, F.X., Arbestain, M.C., Virgel, S., Blanco, F., Arostequi, J., Maciá-Aquilló, J.A., Macías, F., (2010). Simulated geochemical weathering of a mineral ash-rich biochar in a modified Soxhlet reactor. *Chemosphere*, 80, pp. 724-732.
- Zepp, R. G., Schlotzhauer P. F. and Sink, R. M., (1985). Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: Role of humic substances, *Environmental Science Technology*, 19, pp. 74-81.

Zhang, P., Sun, H., Yu, L., Sun, T., (2013). Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure - derived biochars: Impact of structural properties of biochars. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, pp. 217-224.

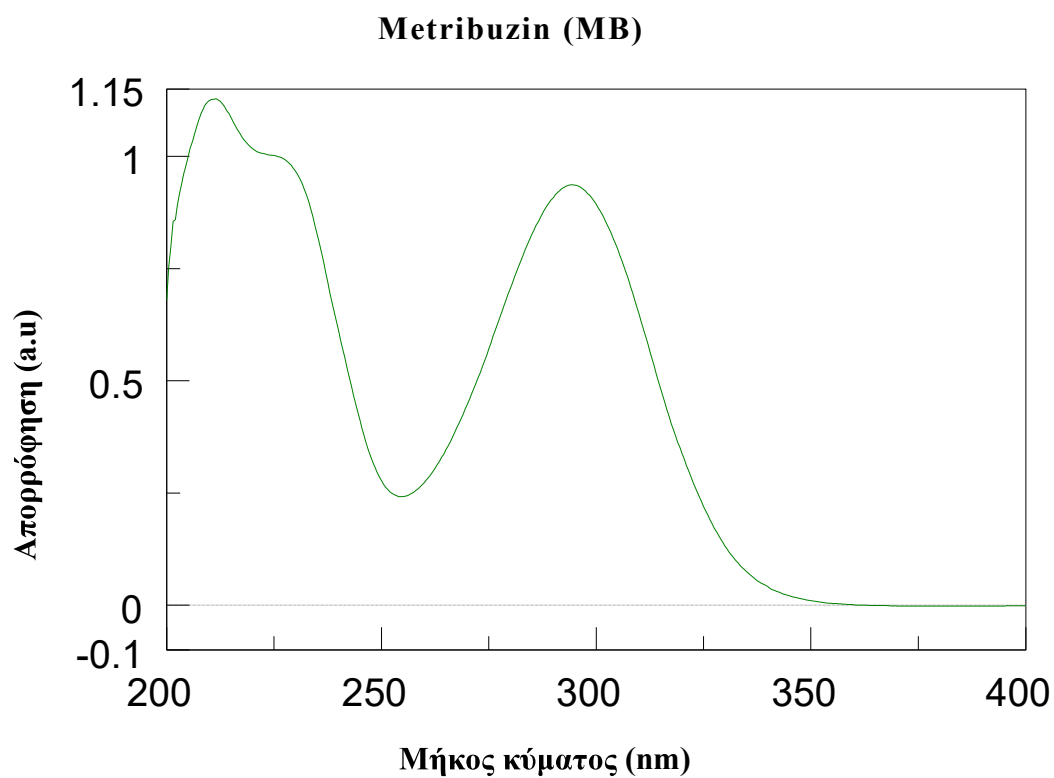
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αγραφιώτη, Ε., (2014). Παραγωγή Εξανθρακώματος από Βιομάζα για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Χανιά).
- Αλμπάνης Τ.Α., (1997). Φυτοφάρμακα: Χρήση, επιπτώσεις, και νομοθεσία. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.
- Αντωνοπούλου, Μ., (2013). Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Οργανικών Ρύπων Προτεραιότητας σε Υδατικά Συστήματα. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Αγρίνιο.
- Βάμβουκα, Δ., (2009). Βιομάζα βιοενέργεια & περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη. 125, 70-85.
- Δημόπουλος Β., (2010). Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα. Τρόποι δράσης και εφαρμογές στην Ελλάδα. Εκδόσεις Έμβρυο, Αθήνα.
- Ελευθεροχωρίνος Η.Γ., (2014). Ζιζανιολογία. 4η έκδοση, Αθήνα.
- Ζιώγας Β.Ν. και Μαρκόγλου Α.Ν., (2010). Γεωργική Φαρμακολογία. Ελληνικής Έκδοσης Β, Ζιώγας/Α, Μάρκογλου, Αθήνα.
- Κανονισμός 1272/2008/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για την ταξινόμηση, την επισήμανση και τη συσκευασία των ουσιών και των μειγμάτων, την τροποποίηση και την κατάργηση των οδηγιών 67/548/ΕΟΚ και 1999/45/ΕΚ και την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1907/2006. <http://eur-lex.europa.eu/JOHtml.do?uri=OJ:L:2008:353:SOM:EL:HTML>.
- Κανονισμός 396/2005/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τα ανώτατα όρια καταλοίπων φυτοφαρμάκων μέσα ή πάνω στα τρόφιμα και τις ζωοτροφές φυτικής και ζωικής προέλευσης και για την τροποποίηση της οδηγίας 91/414/ΕΟΚ του Συμβουλίου. <http://eur-lex.europa.eu/JOHtml.do?uri=OJ:L:2005:070:SOM:EL:HTML>
- ΚΑΠΕ. Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, (2013). <http://www.cres.gr/services/istos.chtm?prnbr=24819&locale=el>.
- Κωνσταντίνου Ι., (2000). Μελέτη της Φωτοδιάσπασης και Προσρόφησης Επιλεγμένων Σύγχρονων Ζιζανιοκτόνων σε Υδατικά και Εδαφικά Συστήματα. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.
- Κωνσταντίνου Ι., (2017). Τύχη και Έλεγχος Επιπέδων Συγκεντρώσεων των Φυτοφαρμάκων στα Γεωργικά Φάρμακα, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

- Λόλας Π.Χ., (2007). Ζιζανιολογία. Ζιζάνια-Ζιζανιοκτόνα. Τύχη και Συμπεριφορά στο Περιβάλλον. Εκδόσεις Σύγχρονη Παιδεία, Θεσσαλονίκη.
- Μάντζος, Ν. (2015). Μελέτη ανθεκτικότητας και μεταφοράς επιλεγμένων παρασιτοκτόνων στο σύστημα έδαφος- νερό σε πειραματικές καλλιέργειες ενεργειακών φυτών. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Αγρίνιο.
- ΟΔΗΓΙΑ 2009/1107/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τη διάθεση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην αγορά και την κατάργηση των οδηγιών 79/117/ΕΟΚ και 91/414/ΕΟΚ.http://internet.minagric.gr/images/stories/docs/agrotis/Georgika_Farmaka/Nomothesia_Anakoinoseis/kan_1107_211009.pdf.
- Πατακιούτας, Γ. (2000). Μελέτη της Διάσπασης, Κατανομής και Μεταφοράς των Υπολειμμάτων Νέων Φυτοφαρμάκων σε Εδαφικά και Υδατικά Συστήματα. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

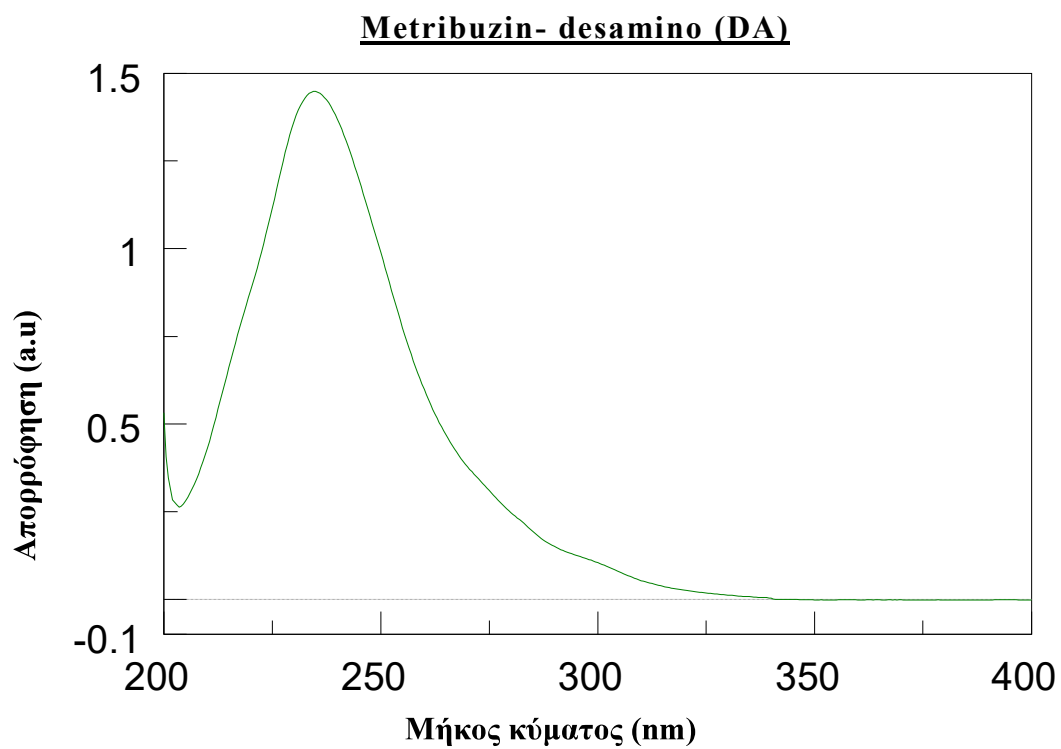
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΟΥ
METRIBUZIN ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΩΝ ΤΟΥ**



Αρχική συγκέντρωση: 20 ppm, Φασματοφωτόμετρο: UV- VIS Jasco V-530

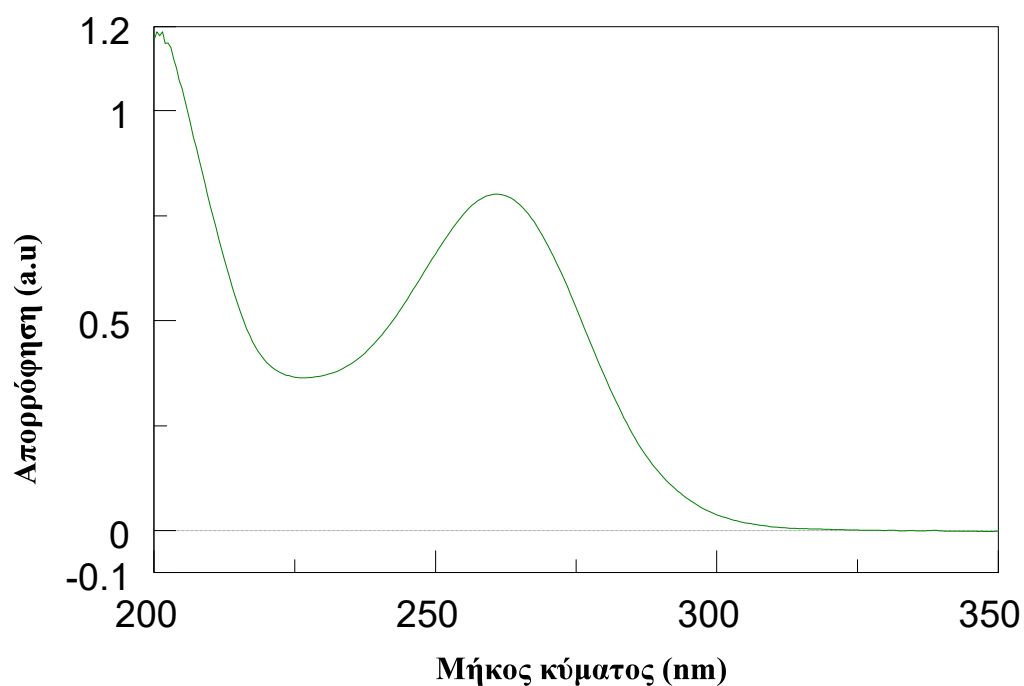
Διαλύτης: Μεθανόλη, Περιοχή σάρωσης: 400- 200 nm.



Αρχική συγκέντρωση: 20 ppm, Φασματοφωτόμετρο: UV- VIS Jasco V-530

Διαλύτης: Μεθανόλη, Περιοχή σάρωσης: 400- 200 nm.

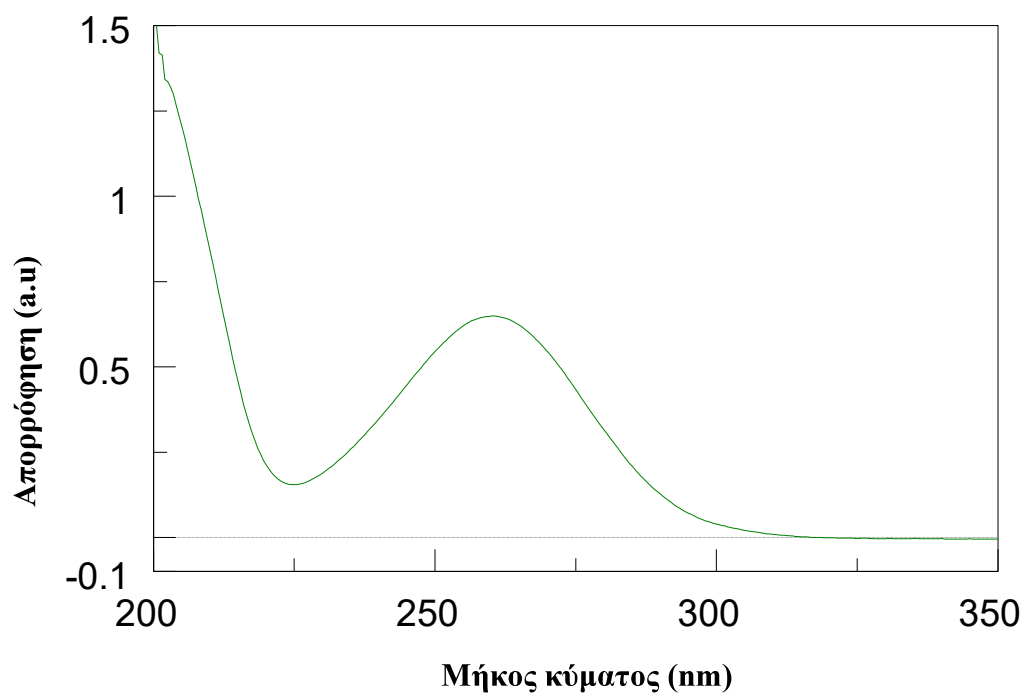
Metribuzin-desamino-diketo (DADK)



Αρχική συγκέντρωση: 20 ppm, Φασματοφωτόμετρο: UV- VIS Jasco V-530

Διαλύτης: Μεθανόλη, Περιοχή σάρωσης: 400- 200 nm.

Metribuzin-diketo (DK)



Αρχική συγκέντρωση: 20 ppm, Φασματοφωτόμετρο: UV- VIS Jasco V-530

Διαλύτης: Μεθανόλη, Περιοχή σάρωσης: 400- 200 nm.