

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ**  
**ΕΔΑΦΩΝ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ**

**ΕΛΕΝΗ ΔΕΙΝΑΚΗ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**  
**ΕΥΡΥΠΙΔΗΣ ΣΤΕΦΑΝΟΥ**

*ΗΡΑΚΛΕΙΟ, 2010*

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΛΑΦΩΝ**  
**ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ**

**PHYTOREMEDIATION OF POLLUTED SOIL**  
**CAUSED BY HEAVY METALS**

**ΕΛΕΝΗ ΔΕΙΝΑΚΗ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**  
**ΕΥΡΥΠΙΔΗΣ ΣΤΕΦΑΝΟΥ**

*ΗΡΑΚΛΕΙΟ, 2010*

**Επιστημονικός Υπεύθυνος**

**Ευριπίδης Στεφάνου**

**Καθηγητής στην Περιβαλλοντική Χημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης**

**Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή**

**1. Ευριπίδης Στεφάνου**

**Καθηγητής στην Περιβαλλοντική Χημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης**

**2. Νίκος Μιχαλόπουλος**

**Καθηγητής στην Περιβαλλοντική Χημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης**

**3. Σπύρος Περγαντής**

**Αναπληρωτής Καθηγητής στην Περιβαλλοντική Χημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης**





*“Στις κόρες μου  
Ολίνα & Τζωρτζίνα”*

## **Ευχαριστίες**

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και ειδικότερα το Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Επιστήμη και Μηχανική Περιβάλλοντος» για την αποδοχή της υποψηφιότητάς μου και την δυνατότητα που μου παρείχε να ενταχθώ, ως μεταπτυχιακή φοιτήτρια, στο δυναμικό του Τμήματος Χημείας.

Ευχαριστώ, ιδιαίτερα, τον υπεύθυνο καθηγητή μου Ευριπίδη Στεφάνου, για την επιστημονική καθοδήγηση και την αμέριστη εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου σε όλο το χρονικό διάστημα της συνεργασίας μας.

Επιπροσθέτως θα ήθελα να ευχαριστήσω τα άλλα δυο μέλη της τριμελούς μου επιτροπής, τον κύριο Σπύρο Περγαντή και τον κύριο Νίκο Μιχαλόπουλο που δέχθηκαν να αξιολογήσουν την παρούσα εργασία.

Τέλος, αλλά όχι τελευταία, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ηθική της στήριξη σε όλες τις εκφάνσεις της ζωής μου.

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που ταλανίζουν τη σύγχρονη κοινωνία είναι η περιβαλλοντική ρύπανση. Η έντονη βιομηχανική δραστηριότητα του 20<sup>ου</sup> αιώνα και οι διαρκώς αυξανόμενες ανάγκες της εκάστοτε εποχής είναι οι κυριότεροι λόγοι παραγωγής ρύπων. Η ουσιαστική ανάδειξη των πηγών ρύπανσης και η ενδεδειγμένη μελέτη τους ξεκίνησε τη δεκαετία του 1950 έπειτα από την ανάπτυξη της Αναλυτικής Χημείας. Η Αναλυτική Χημεία αποτελεί ένα συνονθύλευμα των Τεχνολογικών επιστημών με την επιστήμη της Χημείας εφοδιάζοντας τους επιστήμονες με πανίσχυρα όργανα ανίχνευσης και ανάλυσης, ποιοτικής και ποσοτικής, περιβαλλοντικών δειγμάτων.

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην ρύπανση του εδάφους και γενικότερα των χερσαίων οικοσυστημάτων από τα Βαρέα Μέταλλα. **Το έδαφος αποτελεί τον τελικό αποδέκτη όλων των ρυπογόνων ενώσεων που παράγονται από κάθε στάδιο της ανθρώπινης δραστηριότητας, καθόσον βρίσκεται σε δυναμική κατάσταση ανταλλαγής ύλης και ενέργειας με τα υπόλοιπα στοιχεία της φύσης, το νερό και την ατμόσφαιρα. Οι σπουδαιότερες πηγές ρύπανσης των εδαφικών οικοσυστημάτων από Βαρέα Μέταλλα είναι τα αστικά λύματα, τα βιομηχανικά και γεωργικά απόβλητα και η ατμοσφαιρική εναπόθεση.** Οι παράμετροι που καθορίζουν την κινητικότητα-διαλυτότητα των Βαρέων Μετάλλων στο έδαφος αναμένεται να καθορίσουν τη βιοδιαθεσιμότητά τους και γενικότερα το γίνεσθαι των ανόργανων αυτών ρυπαντών, συνεπώς και το ενδεχόμενο μεταφοράς τους στην τροφική αλυσίδα. Τα Βαρέα Μέταλλα διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο στην ανάπτυξη των φυτών και όλων των έμβιων οργανισμών, ωστόσο εξαιτίας της ικανότητά τους να συσσωρεύονται, όταν βρεθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλούν σωρεία τοξικών επιδράσεων επιφέροντας ακόμα και το θάνατο του οργανισμού. Η τοξικότητα, η ικανότητα δέσμευσης και η μορφή με την οποία απορροφάται το εκάστοτε μέταλλο από το εδαφικό διάλυμα εξαρτώνται άμεσα από τα χαρακτηριστικά του εδάφους και από το ίδιο το φυτό.

**Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η ανάδειξη της φυτοεξυγίανσης-φυτοαποκατάστασης ως μια εναλλακτική τεχνική απομάκρυνσης Βαρέων Μετάλλων από το έδαφος και γενικότερα ως μια αρκετά υποσχόμενη μέθοδος αποκατάστασης εδαφών.** Η μέθοδος της φυτοεξυγίανσης εκμεταλλεύεται τις φυσικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στα φυτά, οι οποίες περιλαμβάνουν την απορρόφηση νερού και χημικών ενώσεων, την διαπνοή και την έκκριση ουσιών από το ριζικό

σύστημα. Για την κατανόηση των μηχανισμών μέσω των οποίων συντελείται η φυτοεξυγίανση είναι απαραίτητη η γνώση της ανατομίας και φυσιολογίας των φυτών καθώς επίσης και των διαδικασιών μέσω των οποίων τα φυτά απορροφούν τα μέταλλα και τα θρεπτικά συστατικά είτε από το εδαφικό διάλυμα μέσω των ριζών ή από την ατμόσφαιρα μέσω των φύλλων.

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά που ενδείκνυται να συγκεντρώνουν τα φυτά που χρησιμοποιούνται στην φυτοεξυγίανση είναι α) να εμφανίζουν αυξημένη ικανότητα απορρόφησης και ανθεκτικότητας σε υψηλές συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων (**Υπερ-συσσωρευτές**), β) να έχουν μειωμένη ικανότητα απορρόφησης Βαρέων Μετάλλων αλλά να εκκρίνουν ουσίες από το ριζικό τους σύστημα μετατρέποντας τα ευδιάλυτα μέταλλα του εδάφους σε αδιάλυτες σύμπλοκες ενώσεις, (**Μεταλλο-αποκλιστές**). **Εκ των βασικών πλεονεκτημάτων της φυτοαποκατάστασης είναι το γεγονός ότι μπορεί να εφαρμοστεί συμπληρωματικά, είτε με κάποια άλλη συμβατική και εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία αποκατάστασης είτε με κάποια άλλη φυσική τεχνολογία απομάκρυνσης ρύπων όπως η βιοεξυγίανση.**

Εν κατακλείδι, παρόλο που ακόμα και σήμερα η φυτοεξυγίανση βρίσκεται σε πιλοτική κλίμακα, η ευρύτερη εφαρμογή της ως τεχνική απορρύπανσης αναμένεται να είναι αλματώδης τα επόμενα χρόνια εξαιτίας της ανάπτυξης της Βιοτεχνολογίας και της Γενετικής Μηχανικής, εφοδιάζοντας την με φυτά στα οποία θα εμπεριέχονται όλα εκείνα τα χαρακτηριστικά που απαιτούνται για την αποτελεσματική αποκατάσταση των εδαφών.

One of the major issues that troubles modern society is environmental pollution. The intense industrial activity of the 20<sup>th</sup> century and the consumerism of the current times are the basic reasons for producing pollutants nowadays. The development of modern analytical chemistry which has provided scientists with powerful instruments for the analysis of environmental samples, has been the key factor in revealing the true scale of pollution in aquatic and terrestrial ecosystems.

The present work focuses on soil pollution due to intense human activity. The pollution consists of heavy metals from industrial, agricultural and domestic sources. **Soil is the terminal receiver of wastes deposited in the ground water and those wastes emitted into the atmosphere since it is in dynamic equilibrium with these ecosystems.** The factors which determine the movement and solubility of heavy metals in the soil are thought to also determine their bioavailability and hence possible transportation to the food chain. Heavy metals play an important role in the growth and development of all living organisms due to their capacity to bioaccumulate, thus causing a series of toxic effects which can result in the death of the organism growing in that environment. The toxicity, the binding capacity, and the form in which the corresponding metal is absorbed from the soil solution depends directly on soil properties and plant biochemistry.

**The aim of this study is to investigate the potential of phytoremediation as a powerful and natural technique to remove heavy metals from the soil.** It exploits the natural processes and mechanisms which occur in plants, including the absorption of metals from the soil, transpiration, and the secretion of plant substances from the plant root system.

In order to understand the mechanisms through which phytoremediation is achieved a knowledge of plant anatomy and physiology as well as the processes through which plants absorb metals and other nutrients either from the soil or from the atmosphere is necessary.

The characteristics that determine whether a plant is suitable for phytoremediation are a) an increased tolerance to high concentrations of heavy metals and the ability to absorb large amounts of heavy metals. Plants with these characteristics are called **Hyperaccumulators**, b) a decreased ability to absorb heavy metals but an increased capacity to secrete from their roots various substances, which act as ligands binding the water soluble heavy metals in the soil, creating complex insoluble compounds. Plants with these characteristics are called **Metal-excluders**.

One of the major advantages of the phytoremediation of heavy metal-polluted soils is that this plant application can be applied either in parallel with another conventional and commercially available restoration technique or with other technology such as bioremediation (i.e. the use of microorganisms).

At present phytoremediation is still in its infancy but the rapid development of Biotechnology and Genetic Engineering will undoubtedly lead to the development plant species containing characteristics necessary for phytoremediation. It is therefore expected that it will not only be available but widely used in the future.

---



---

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

---

Εισαγωγή	1
Βιβλιογραφία	3

---



---

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ, ΤΑ ΥΔΑΤΑ, ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ**

---

ΕΝΟΤΗΤΑ (Α). Βαρέα Μέταλλα στην Ατμόσφαιρα	4
2.A.1 Εισαγωγή στην Ατμοσφαιρική Ρύπανση	4
2.A.2 Ξηρή Εναπόθεση Βαρέων Μετάλλων	5
2.A.3 Υγρή Εναπόθεση Βαρέων Μετάλλων	5
2.A.4 Πηγές και Χημική Σύσταση Αιωρούμενων Σωματιδίων	6
ΕΝΟΤΗΤΑ (Β). Βαρέα Μέταλλα στα Υδάτινα Συστήματα	7
2.B.1 Εισαγωγή στα Υδάτινα Συστήματα	7
2.B.2 Σύσταση Υδάτινων Συστημάτων	9
2.B.3 Ρύπανση των Υδάτινων Συστημάτων	10
2.B.3.1 Ρύπανση των Υδάτων από Βαρέα Μέταλλα	11
2.B.3.2 Ρύπανση των Υδάτων από Φυτοφάρμακα	12
ΕΝΟΤΗΤΑ (Γ). Βαρέα Μέταλλα στα Απόβλητα	14
2.Γ.1 Επικίνδυνα Λύματα	14
2.Γ.2 Διαχείριση Επικινδυνών Λυμάτων και Βαρέα Μέταλλα	14
2.Γ.3 Διάθεση και Χρήση της Βιολογικής Ιλύος	17
ΕΝΟΤΗΤΑ (Δ). Βαρέα Μέταλλα στο Έδαφος	19
2.Δ.1 Εισαγωγή στη Ρύπανση του Εδάφους	19
2.Δ.2 Σύσταση και Ιδιότητες του Εδάφους	19
2.Δ.3 Διαδικασίες Σχηματισμού Εδάφους	21
2.Δ.4 Κυριότερες Πηγές Ρύπανσης Εδαφών	22

2.Δ.5	Έδαφος και Βαρέα Μέταλλα	24
2.Δ.5.1	Διαθεσιμότητα Βαρέων Μετάλλων στο Έδαφος	24
2.Δ.5.2	Παράγοντες που Επιδρούν στη Διαθεσιμότητα των Βαρέων Μετάλλων στο Έδαφος	26
2.Δ.5.3	Μέτρηση Διαθεσιμότητας Βαρέων Μετάλλων στα Φυτά	30
2.Δ.5.4	Ανάκτηση Εδάφους	33
	Βιβλιογραφία	34

---

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

---

3.1	Εισαγωγή στις Αναλυτικές Τεχνικές	41
3.2	Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης	42
3.2.1	Σύστημα Εκπομπής Ακτινοβολίας	43
3.2.2	Σύστημα Ατομοποίησης	44
3.2.3	Οπτικό Μέρος	44
3.2.4	Ανιχνευτικό Μέρος	44
3.2.5	Παρεμποδισεις στην Ατομική Απορρόφηση	44
	3.2.5.1 Φασματικές Παρεμποδισεις	45
	3.2.5.2 Φυσικές Παρεμποδισεις	45
	3.2.5.3 Χημικές Παρεμποδισεις	45
3.3	Ιοντική Χρωματογραφία	46
3.3.1	Ιστορική Αναδρομή	46
3.3.2	Αρχή Λειτουργίας	47
3.3.3	Οργανολογία Ιοντικής Χρωματογραφίας	47
3.3.4	Στήλες Ιοντικής Χρωματογραφίας	49
3.3.5	Οργανικά Πολυμερή ως Υποστρώματα Στατικών Φάσεων Στηλών Ιοντικής Χρωματογραφίας	50
3.3.6	Κατιοανταλλακτικές Ρητίνες	51
3.3.7	Ανιοανταλλακτικές Ρητίνες	51
3.3.8	Άλλα Είδη Ιονανταλλακτικών Στηλών	52



3.4	Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)	53
3.4.1	Οργανολογία ICP-MS	54
3.4.2	Τετραπολικός Αναλυτής Μάζας (Quadrupole Mass Analyser)	56
3.5	Τεχνική Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)	57
3.5.1	Αρχή Λειτουργίας XRF	57
3.6	Σύγκριση Αναλυτικών Τεχνικών	60
	Βιβλιογραφία	62

---

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΑΝΑΤΟΜΙΑ ΚΑΙ ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ

---

4.1	Εισαγωγή	65
4.2	Ρυθμιστές της Αύξεσης των Φυτών	65
4.3	Φυσιολογία των Φυτών	67
4.3.1	Ριζικό Σύστημα : Δομή και Φυσιολογία της Ρίζας	67
4.3.1A	Μικροβιακή Δραστηριότητα στις Ρίζες των Φυτών	70
4.3.1B	Μηχανισμός Απορρόφησης Εδαφικού Διαλύματος από τις Ρίζες	72
4.3.2	Οι Βλαστοί και τα Φύλλα των Φυτών	73
4.4	Κατακράτηση Μετάλλων από τα Φυτά σε Χερσαίο και Υδάτινο Περιβάλλον	76
4.5	Βιοδιαθεσιμότητα Βαρέων Μετάλλων στο Έδαφος και στα Ιζήματα	76
4.5.1	Κατακράτηση από τις Ρίζες των Φυτών	77
4.5.2	Προσρόφηση από τα Φύλλα των Φυτών	77
	Βιβλιογραφία	81

---

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΠΙΔΡΑΣΗ, ΡΟΛΟΣ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΦΥΤΑ

---

5.1	Επίδραση και Ρόλος των Βαρέων Μετάλλων στα Φυτά	84
5.1.A	Σίδηρος (Fe)	87
5.1.B	Βόριο (B)	88
5.1.B-1	Τοξικότητα Βορίου	89

5.1.B-2	Η Σχέση του Βορίου με Άλλα Θρεπτικά Συστατικά του Εδάφους και του Φυτού	89
5.1.Γ	Ψευδάργυρος (Zn)	90
5.1.Γ.1	Τοξικότητα Ψευδαργύρου	91
5.1.Δ	Μαγγάνιο (Mn)	91
5.1.Δ.1	Τοξικότητα Μαγγανίου	92
5.1.Ε	Μολυβδαινιο (Μο)	92
5.1.Ε.1	Τοξικότητα Μολυβδαινίου	93
5.1.Ε.2	Αλληλεπιδράσεις του Μολυβδαινίου με Άλλα Στοιχεία	93
5.1.Ζ	Χαλκός (Cu)	93
5.1.Ζ.1	Τοξικότητα Χαλκού	94
5.1.Η	Κάδμιο (Cd)	94
5.1.Η.1	Τοξικότητα Καδμίου	94
5.1.Θ	Μόλυβδος (Pb)	95
5.1.Θ.1	Τοξικότητα Μόλυβδου	95
5.1.Ι	Κοβάλτιο (Co)	95
5.1.Κ	Βανάδιο (V)	96
5.1.Λ	Νικέλιο (Ni)	96
5.1.Λ.1	Τοξικότητα Νικελίου	96
5.1.Μ	Σελήνιο (Se):	97
5.1.Ν	Υδράργυρος (Hg)	97
	Βιβλιογραφία	98

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ

---

6.1	Εισαγωγή	101
6.2	Συμβατικές-Εμπορικές Τεχνικές Εξυγίανσης	101
6.3	Φυτοεξυγίανση	106
6.3.1	Τεχνικές Φυτοεξυγίανσης	107
6.3.1-A	Φυτοεξαέρωση	108
6.3.1-B	Φυτοεξαγωγή	108

6.3.1-B.1	Ενίσχυση της Φυτοεξαγωγής Χρησιμοποιώντας Χηλικές Ενώσεις	111
6.3.1-Γ	Φυτοσταθεροποίηση	112
6.3.1-Γ.1	Επιλογή Φυτικού Είδους	113
6.3.1-Γ.2	Προσθήκη Βελτιωτικών Ουσιών	113
6.3.1-Δ	Ριζοδιήθηση	117
6.3.1-Ε	Ριζοαποδόμηση	118
6.4	Ρυθμός Απορρόφησης Ρύπων και Απαιτούμενος Χρόνος Απορρύπανσης	120
6.5	Πλεονεκτήματα και Περιορισμοί Φυτοεξυγίανσης	122
6.5.1	Πλεονεκτήματα Φυτοεξυγίανσης σε Σχέση με τις Κλασσικές Μεθόδους Εξυγίανσης	122
6.5.2	Μειονεκτήματα Φυτοεξυγίανσης σε Σχέση με τις Κλασσικές Μεθόδους Εξυγίανσης	123
6.6	Βιοεξυγίανση	124
6.6.1	Μηχανισμός Δράσης	124
6.7	Συζήτηση	125
	Βιβλιογραφία	126

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΣΥΝΟΨΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

7.1	Σύνοψη-Συμπεράσματα	144
7.2	Γενετική Μηχανική για τη Βελτίωση της Φυτοεξυγίανσης	146
7.3	Το Μέλλον της Φυτοεξυγίανσης	147
	Βιβλιογραφία	149

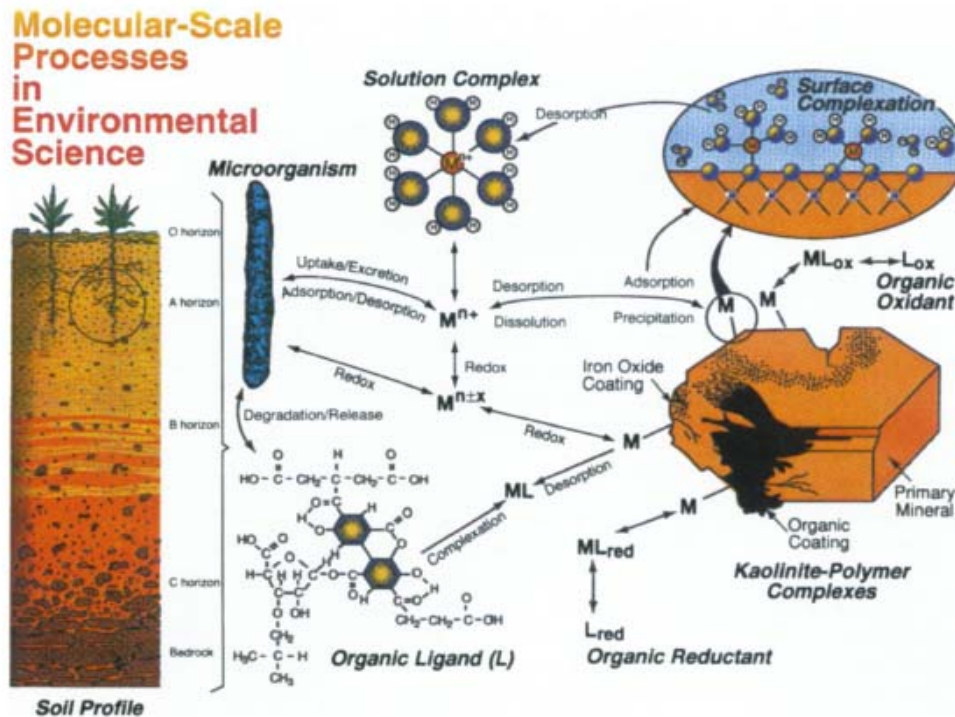
# **Κεφάλαιο 1**

## **«Εισαγωγή»**

Η ραγδαία τεχνολογική και βιομηχανική ανάπτυξη, κυρίως των τελευταίων τεσσάρων δεκαετιών, σε συνδυασμό με την εντατική εκμετάλλευση των πηγών πρώτων υλών και ενέργειας αποτελούν τις σημαντικότερες αιτίες ρύπανσης και ευθύνονται για την εμφάνιση μιας σειράς φαινομένων κρίσιμης σημασίας για την ύπαρξη ζωής στον πλανήτη. Η βαθμιαία ρύπανση και υποβάθμιση του περιβάλλοντος από τα βαρέα μέταλλα είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της σύγχρονης εποχής. Τα βαρέα μέταλλα συγκαταλέγονται στους πλέον επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος, καθώς δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν ή συσσωρεύονται στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα, με αποτέλεσμα να εισέρχονται στους γεωχημικούς κύκλους και επομένως και στην τροφική αλυσίδα.

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν μια αρκετά μεγάλη ομάδα στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα στην οποία ανήκουν ενώσεις με ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από  $6\text{gr/cm}^3$ .<sup>1</sup> Ένας εναλλακτικός όρος που χρησιμοποιείται και αντικατοπτρίζει τις επιβλαβείς ιδιότητες της συγκεκριμένης ομάδας μετάλλων είναι το «δυναμικό τοξικότητας στοιχείου» (Potential Toxic Element, PTE). Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους, το είδος του μετάλλου, την ύπαρξη και συνεργιστική δράση άλλων μετάλλων, το είδος του οργανισμού και τη μορφή με την οποία είναι διαθέσιμα στο περιβάλλον.

Τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται στο έδαφος συνήθως μέσω των αστικών λυμάτων και των βιομηχανικών καταλοίπων, των νερών της βροχής ή των ποταμών και των ατμοσφαιρικών εναποθέσεων (**Σχήμα 1.1**). Στο επιφανειακό έδαφος απαντώνται σε μικρές σχετικά συγκεντρώσεις σαν συστατικά ανόργανων ή οργανικών ενώσεων και σαν προσροφημένα ιόντα στα κolloειδή του εδάφους. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται τα είδη των μετάλλων τα οποία θα εξεταστούν στην παρούσα εργασία (**Πίνακας 1.1**).



Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση των περιβαλλοντικών μηχανισμών τους οποίους επηρεάζει η παρουσία των βαρέων μετάλλων, στο έδαφος και στα υπόγεια νερά.<sup>2</sup>

Βαρέα μέταλλα		Σύμβολο	Πυκνότητα (d) (g/cm <sup>3</sup> )	Ατομικό βάρος
Boron	Βόριο	B	2.37*	10.81
Vanadium	Βανάδιο	V	6,1	50,95
Manganese	Μαγγάνιο	Mn	7,4	54,94
Iron	Σίδηρος	Fe	7,9	55,85
Cobalt	Κοβάλτιο	Co	8,9	58,93
Nickel	Νικέλιο	Ni	8,9	58,69
Copper	Χαλκός	Cu	9,0	63,54
Zinc	Ψευδάργυρος	Zn	7,2	65,39
Selenium	Σελήνιο	Se	7,3	78,96
Molybdenum	Μολυβδαίνιο	Mo	10,2	95,94
Cadmium	Κάδμιο	Cd	8,6	112,41
Mercury	Υδράργυρος	Hg	13,6	200,59
Lead	Μόλυβδος	Pb	11,3	207,2

Πίνακας 1.1: Παράθεση των κυριότερων βαρέων μετάλλων τα οποία θα μελετηθούν στην παρούσα εργασία.

\* Το Βόριο δεν ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Ωστόσο, αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξη των φυτών καθώς επίσης η παρουσία του επηρεάζει άμεσα τα επίπεδα των βαρέων μετάλλων στα φυτά. Για το λόγο αυτό θα συμπεριληφθεί στην παρούσα μελέτη.

**Βιβλιογραφία**

---

<sup>1</sup> Phipps, D.A., in Effect of heavy metals Pollution on Plants, Science Publishers,London, pp: 1-54  
1981

<sup>2</sup> Gordon E. Brown, Jr., Andrea L. Foster, John D. Ostergren, Mineral Surfaces and Bioavailability of  
Heavy Metals: A Molecular-Scale Perspective, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96 1999

## **Κεφάλαιο 2**

**«Βαρέα Μέταλλα στην Ατμόσφαιρα, τα  
Ύδατα τα Απόβλητα και το Έδαφος»**



### 2.A Βαρέα Μέταλλα στην Ατμόσφαιρα

#### 2.A.1 Εισαγωγή στην Ατμοσφαιρική Ρύπανση

Η αλματώδης βιομηχανική ανάπτυξη των τελευταίων 150 χρόνων, η αύξηση του πληθυσμού και η σταδιακή άνοδος του βιοτικού επιπέδου στις αναπτυσσόμενες χώρες, αποτελούν τις κυριότερες αιτίες ρύπανσης της ατμόσφαιρας. Μέχρι τα μέσα του προηγούμενου αιώνα, δεν ήταν γνωστά σημαντικά προβλήματα που αφορούν στη ρύπανση της ατμόσφαιρας όπως η αραίωση της στρωβάδας του όζοντος και το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η γνωστοποίηση αυτών των προβλημάτων επέφερε την έναρξη μεγάλων διεθνών προγραμμάτων που σχεδιάστηκαν για την αντιμετώπιση τους. Οι βασικές ανθρώπινες δραστηριότητες στις βιομηχανικές χώρες που απελευθερώνουν ρυπαντικά στοιχεία στον αέρα είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η βιομηχανική παραγωγή και οι μεταφορές.

Το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα (>90%) έχει ανθρωπογενή προέλευση και προέρχεται από τις βιομηχανικές δραστηριότητες (βαριά βιομηχανία, καύση του κάρβουνου), τις εγκαταστάσεις εξόρυξης και επεξεργασίας μεταλλευμάτων και την κίνηση των αυτοκινήτων. Το ποσοστό των βαρέων μετάλλων ανθρωπογενούς προέλευσης είναι υψηλότερο στο Βόρειο ημισφαίριο (80%) απ' ό τι στο Νότιο ημισφαίριο (30%).<sup>1</sup> Εκτός από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες σημαντικά ποσά βαρέων μετάλλων εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από φυσικές πηγές και κυρίως από τα ηφαίστεια.<sup>2</sup>

Το μέγεθος των σωματιδίων που περιέχουν βαρέα μέταλλα κυμαίνεται από 5nm-20μm, και χρόνο παραμονής στον ατμοσφαιρικό αέρα 10-30 ημέρες.<sup>3</sup> Ως σωματίδια χαρακτηρίζονται όλα τα λεπτά διαμερισμένα στερεά σωματίδια ή υγρά σταγονίδια ανεξαρτήτως χημικής σύστασης και προέλευσης, που αιωρούνται στον ατμοσφαιρικό αέρα ή σε άλλο αέριο φορέα. Ως αερολύματα (aerosols) χαρακτηρίζονται τα σχετικώς σταθερά αιωρήματα στερεών ή υγρών σωματιδίων σε αέριο. Τα αερολύματα, ή aerosols, διαφέρουν από τα σωματίδια κατά το ότι τα αερολύματα συμπεριλαμβάνουν και τα σωματίδια και το αέριο στο οποίο αυτά αιωρούνται.

Τα aerosols εμφανίζουν ένα μεγάλο εύρος κατανομής λόγω του μεγέθους τους, από 0.001 έως 100μm και διακρίνονται σε 2 κυρίως κατηγορίες:

1. Τα χονδρά αερολύματα (διαμέτρου  $D > 2.5 \mu\text{m}$ ) τα οποία έχουν κυρίως βιογενή προέλευση, όπως η σκόνη, τα θαλάσσια και τα ηφαιστειακά αλλά και αερολύματα από τα φυτά, που εξαιτίας του μεγέθους τους είτε καθιζάνουν λόγω βαρύτητας ή ξεπλένονται από τη βροχή.
2. Τα λεπτά σωματίδια (διαμέτρου  $D < 2.5 \mu\text{m}$ ) τα οποία σχηματίζονται είτε κατά τη συμπύκνωση ατμών είτε κατά τη συσσωμάτωση σωματιδίων μεταξύ τους. Τα αερολύματα αυτής της κατηγορίας έχουν βιογενή και ανθρωπογενή προέλευση, ενώ εναποτίθενται στο έδαφος και στα ύδατα μέσω ξηρής και υγρής εναπόθεσης.

### 2.A.2 Ξηρή Εναπόθεση Βαρέων Μετάλλων

Ως ξηρή εναπόθεση χαρακτηρίζεται η άμεση μεταφορά και κατ' επέκταση εναπόθεση σωματιδίων στο έδαφος. Η ξηρή εναπόθεση συντελείται κυρίως μέσω 4 διαδικασιών μεταφοράς:

1. Την καθίζηση λόγω βαρύτητας.
2. Τη συσσωμάτωσή τους (impaction).
3. Την τυρβώδη μεταφορά.
4. Την μεταφορά τους λόγω διάχυσης Brown.

Η σχετική σημαντικότητα αυτών των διαδικασιών εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των σωματιδίων. Έτσι, σωματίδια μικρής διαμέτρου απομακρύνονται κυρίως μέσω διάχυσης Brown ενώ όταν το μέγεθος τους αυξάνεται η σπουδαιότερη διαδικασία απομάκρυνσης τους είναι η κατακρήμνιση λόγω βαρύτητας.

### 2.A.3 Υγρή Εναπόθεση Βαρέων Μετάλλων

Η υγρή εναπόθεση πραγματοποιείται μέσω των φυσικών διεργασιών (νέφη, ομίχλη, χιόνι, και βροχή) που μεταφέρουν το ατμοσφαιρικό υλικό στην επιφάνεια της γης. Η βροχή αποτελεί τη σημαντικότερη κατηγορία υγρής εναπόθεσης, κυρίως εξαιτίας της μεγάλης συχνότητάς της σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη κατακρημνίσεων, με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο ποσοστό των ατμοσφαιρικών ενώσεων να απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω αυτής. Ένα μεγάλο τμήμα των βαρέων μετάλλων της ατμόσφαιρας που εισέρχονται στην υδάτινη φάση βρίσκονται είτε στη σωματιδιακή (συστατικό σωματιδίων) είτε στην υγρή κατάσταση υπό τη μορφή ευδιάλυτων συμπλόκων.

Το γίνεσθαι των βαρέων μετάλλων τα οποία εναποτίθενται στο έδαφος εξαρτάται κυρίως από την οξειδοαναγωγική ικανότητα του εδάφους και του νερού.

Στον πάγο και στο χιόνι, σε αντίθεση με την υγρή κατακρήμνιση, τα βαρέα μέταλλα σχηματίζουν δεσμούς με το κρυσταλλικό πλέγμα του πάγου. Η σταθερότητα των μετάλλων στον καθιζάνον πάγο εξαρτάται μονάχα από μετεωρολογικούς παράγοντες. Έτσι το νεο-καθιζάνον χιόνι το οποίο περιέχει συγχρόνως βαρέα μέταλλα υπόκειται ανακατανομή της μάζας του εξαιτίας των δυνατών ανέμων κυρίως στην περιοχή της Ανταρκτικής. Ωστόσο, η διάταξη των στρωμάτων του καθιζάνοντος χιονιού εξαρτάται από τη διατήρηση της θερμοκρασίας υπό το μηδέν.

### 2.A.4 Πηγές και Χημική Σύσταση των Αιωρουμένων Σωματιδίων

Η χημική σύσταση των αιωρουμένων σωματιδίων στην τροπόσφαιρα εξαρτάται τόσο από την πηγή προέλευσης τους, φυσική ή ανθρωπογενής, όσο και από την τοπολογία του περιβάλλοντος που εκπέμπονται, θάλασσα ή ξηρά. Τα σωματίδια που εκπέμπονται από την επιφάνεια της ξηράς είναι προϊόντα κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης από βιομηχανικές διεργασίες και καύσεις ορυκτών καυσίμων ενώ τα σωματίδια που εκπέμπονται από τη θάλασσα είναι φυσικής προέλευσης καθώς περιέχουν NaCl κατόπιν εκτινάξεως και εξατμίσεως σημαντικών ποσοτήτων θαλασσινού νερού. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται η χημική σύσταση των κυριότερων συστατικών των αιωρουμένων σωματιδίων ανάλογα με την πηγή προελεύσεως τους.

Πηγή σωματιδίων	Συστατικά
<ul style="list-style-type: none"> <li>☛ Φυσικές πηγές</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>☛ <math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{K}^+</math>, <math>\text{Ca}^{2+}</math>, <math>\text{Mg}^{2+}</math>, <math>\text{Si}^{4+}</math>, <math>\text{Fe}^{3+}</math>, <math>\text{Al}^{3+}</math>, <math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{Br}^-</math>, <math>\text{I}^-</math>, <math>\text{Ti}^{4+}</math></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>☛ Ανθρώπινες δραστηριότητες</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>☛ <math>\text{Ca}^{2+}</math>, <math>\text{Mg}^{2+}</math>, <math>\text{Pb}^{2+}</math>, <math>\text{Fe}^{3+}</math>, <math>\text{Cu}^{2+}</math>, <math>\text{Zn}^{2+}</math>, <math>\text{Ba}^{2+}</math>, <math>\text{Mn}^{2+}</math>, <math>\text{V}^{5+}</math>, <math>\text{Ti}^{4+}</math>, <math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{F}^-</math>, <math>\text{Br}^-</math></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>☛ Ατμοσφαιρικές αντιδράσεις</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>☛ <math>\text{H}_2\text{O}</math>, <math>\text{NH}_4^+</math>, <math>\text{SO}_4^{2-}</math>, <math>\text{NO}_3^-</math>, <math>\text{SO}_3^{2-}</math></li> </ul>

Πίνακας 2.A.4-1. Χημική σύσταση των κυριότερων συστατικών των αιωρουμένων σωματιδίων ανάλογα με την προέλευσή τους.

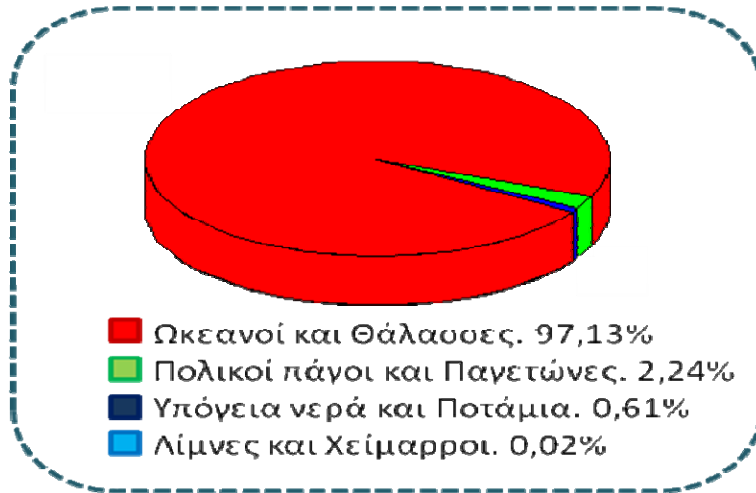
Συμπερασματικά, η ατμοσφαιρική εναπόθεση των βαρέων μετάλλων αποτελεί σημαντικό παράγοντα ρύπανσης όλων των υπολοίπων συστατικών της βιόσφαιρας, δηλαδή του νερού, του εδάφους και της βλάστησης.<sup>2,4</sup>

## 2.B Βαρέα Μέταλλα στα Υδάτινα Συστήματα

### 2.B.1 Εισαγωγή στα Υδάτινα Συστήματα

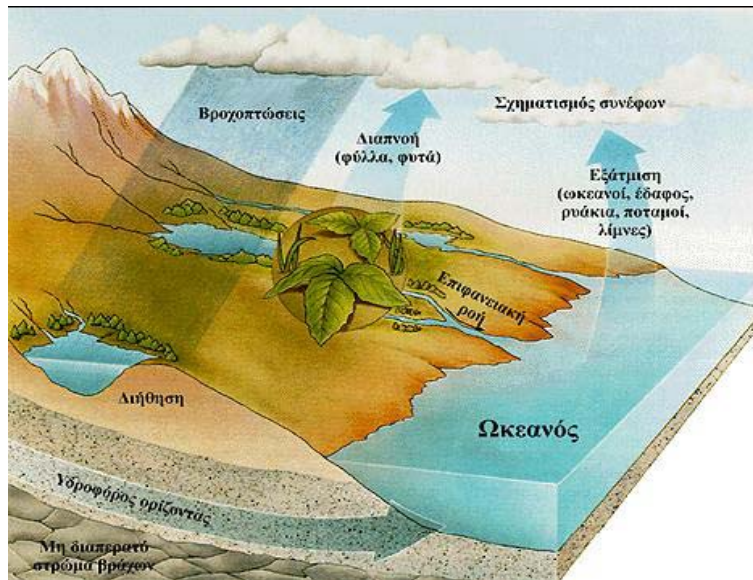
Το νερό αποτέλεσε το δομικό λίθο για την ανάπτυξη ζωής στο πλανήτη. Στα πρώτα βήματα της εξέλιξης της πρωτόγονης ζωής το νερό διαδραμάτισε καθοριστικό ρόλο ως υπόστρωμα για τις μεταβολικές διεργασίες, καθώς επίσης και ως προστασία των έμβιων όντων από υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία (UV-B). Οι πρώτοι ανθρώπινοι οικισμοί βρίσκονταν κοντά σε λίμνες και ποτάμια, καθότι το νερό αποτελεί καθοριστικό παράγοντα σταθερότητας των κοινωνιών, τόσο για την ανθρώπινη διατροφή και υγιεινή, όσο για τις γεωργικές καλλιέργειες και το πότισμα των ζώων τα μετέπειτα χρόνια. Επίσης, ωκεανοί και θάλασσες αποτέλεσαν και εξακολουθούν να αποτελούν φιλόξενο περιβάλλον για την ανάπτυξη εκατομμυρίων φυτικών και ζωικών ειδών. Συνεπώς, το πολυτιμότερο αγαθό, το νερό, συνετέλεσε στην επιβίωση του πλανήτη και των πληθυσμών στα βάθη των χρόνων.

Τα ύδατα στον πλανήτη κατανέμονται στους ωκεανούς, τους πολικούς πάγους, τις λίμνες, τα ποτάμια και τα υπόγεια νερά. Το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής μάζας των υδάτων, 97,13%, απαντάται στους ωκεανούς και τις θάλασσες, το 2,24% στους πολικούς πάγους και παγετώνες, τα υπόγεια νερά και οι ποταμοί καταλαμβάνουν ποσοστό 0,61%, ενώ μόλις το 0.02% της μάζας του νερού αποτελούν οι λίμνες και οι χείμαρροι(Σχήμα 2.B.1-1). Το σύνολο των διαφορετικών τύπων υδάτων αποτελούν την υδρόσφαιρα και ο άρρηκτα συνδεδετικός κρίκος με τον οποίο συνδέονται ονομάζεται υδρολογικός κύκλος.



Σχήμα 2.Β.1-1 Υδρόσφαιρα. Κατανομή των υδάτων.

Στον κύκλο αυτό το νερό εξατμίζεται από την επιφάνεια των ωκεανών και των θαλασσών και μεταφέρεται στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας όπου και ακολούθως εναποτίθενται στην επιφάνεια της Γης υπό τη μορφή υδατόπτωσης (βροχή, χιόνι, χαλάζι). Η ποσότητα του νερού που πέφτει στο έδαφος έρχεται σε επαφή με τα πετρώματα, την ιλύς, το χώμα και φυσικά με τους ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς που υπάρχουν στο έδαφος. Κατά την επαφή αυτή συντελείται μια σωρεία χημικών αντιδράσεων οι οποίες συμβάλουν καθοριστικά στην περαιτέρω μεταβολή της σύστασης του νερού. Επομένως με την εξάτμιση των υδάτων και την εναπόθεση τους στην επιφάνεια της Γης και των ωκεανών ολοκληρώνεται ο **γεωχημικός κύκλος του νερού** (Σχήμα 2.Β.1-2.).



Σχήμα 2.Β.1-2. Γεωχημικός κύκλος του νερού.

### 2.Β.2 Σύσταση Υδάτινων Συστημάτων

Η διαμόρφωση της σύστασης και επομένως της ποιότητας του νερού στο έδαφος και στους υπόγειους υδροφορείς εξαρτάται από τη μεταφορά μάζας των διαφόρων ουσιών και στοιχείων που την καθορίζουν. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημανθεί ότι ο όρος **ποιότητα νερού δεν συνιστά από μόνος του μία συγκεκριμένη αξία** διότι υπόκειται **εννοιολογικά και πρακτικά σε συνεχείς μεταβολές και συνεπώς πρέπει να θεωρείται και να μελετάται σε σχέση με τα οικολογικά συστήματα και τις διαφορετικές χρήσεις του νερού.**<sup>5,6</sup> Η «τελική» σύσταση του νερού ρυθμίζεται μέσω φυσικών, χημικών, βιολογικών και ανθρωπογενών διεργασιών, είτε με την απευθείας εισαγωγή χημικών και βιολογικών ουσιών στα υπόγεια νερά, ή έμμεσα επεμβαίνοντας στις φυσικές διαδικασίες που επηρεάζουν το σύστημα των υπόγειων νερών (π.χ. η εισροή θαλασσινού νερού).<sup>7</sup>

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες η φυσική ποιότητα των υδατικών πόρων μεταβλήθηκε σημαντικά (υδατική ρύπανση), εξ' αιτίας κυρίως **ανθρώπινων δραστηριοτήτων και χρήσεων του νερού**. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων η έκταση της ρύπανσης έφτασε σε τόσο υψηλά επίπεδα μέχρις ότου έγινε φανερή και μετρήσιμη.<sup>8</sup>

### 2.B.3 Ρύπανση των Υδάτινων Συστημάτων

Με τον όρο ρύπανση του νερού εννοούμε την οποιαδήποτε ανεπιθύμητη αλλαγή στα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού των θαλασσών, λιμνών ή ποταμών, η οποία είναι ή μπορεί υπό προϋποθέσεις να γίνει ζημιογόνος για τον άνθρωπο, τους υπόλοιπους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς. Η σημαντικότερη αιτία ρύπανσης των υδατικών συστημάτων στις μέρες μας είναι η έντονη ανθρωπογενής δραστηριότητα. Η συνεχής αύξηση του πληθυσμού και οι διαρκώς νέες ανάγκες της σύγχρονης κοινωνίας, η αστικοποίηση, η εντατική γεωργική και κτηνοτροφική παραγωγή και κυρίως η αλματώδης ανάπτυξη της βιομηχανίας, παράγουν βιομηχανικά και αστικά απόβλητα τα οποία τελικά εναποτίθενται στο έδαφος και τα νερά.<sup>9-16</sup> Σήμερα, η ρύπανση των υδάτινων συστημάτων είναι θέμα πρωταρχικής σημασίας και η πρόληψή της κατέχει εξέχουσα θέση στις προτεραιότητες διεθνών και εθνικών φορέων προστασίας του περιβάλλοντος.<sup>17-19</sup>

Οι κυριότερες μορφές ρύπανσης των υδάτινων συστημάτων είναι αποτέλεσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, των βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών, των ραδιενεργών υλικών, των αποβλήτων μεταλλευτικών εκμεταλλεύσεων και του μεγάλου αριθμού επικίνδυνων υλικών που παρασύρονται από τα ποτάμια και τους χείμαρρους και καταλήγουν στη θάλασσα.<sup>20,21</sup> Το επιφανειακό νερό διηθείται στο έδαφος και διαμέσου της ακόρεστης ζώνης κινείται προς τους υπόγειους υδροφορείς, όπου διακλαδίζεται προς διάφορες διευθύνσεις ανάλογα με τις συνθήκες ροής που επικρατούν στον υδροφορέα. Το ρυπασμένο νερό ακολουθεί τις καθορισμένες διαδικασίες κίνησης του υπόγειου νερού. Με την πάροδο του χρόνου η ένταση της ρύπανσης του νερού είτε μειώνεται μέσα στον υδροφορέα ή το ρυπασμένο νερό οδηγείται προς ένα φρεάτιο ή ευκαιριακά εξέρχεται στα επιφανειακά υδάτινα συστήματα (ποτάμια, λίμνες, θάλασσα).

Η εκτίμηση της ρύπανσης των υπόγειων νερών και της επικινδυνότητας γίνεται με τη χρήση μαθηματικών μοντέλων που περιγράφουν τη μεταφορά μάζας, τους μετασχηματισμούς και τις αλληλοεπιδράσεις με τα στερεά του εδάφους στην κορεσμένη και ακόρεστη ζώνη. Λόγω της πληθώρας δεδομένων που απαιτούνται για την εφαρμογή των μοντέλων αυτών, την τελευταία δεκαετία, αναπτύσσονται απλοποιημένες διαδικασίες εκτίμησης της πιθανότητας ρύπανσης των υπόγειων νερών που μπορούν να

εφαρμοστούν σε μεγάλη χωρική κλίμακα και για διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες.

### 2.B.3.1 Ρύπανση των Υδάτων από Βαρέα Μέταλλα

Στο περιβάλλον έχει ανιχνευθεί ένας μεγάλος αριθμός στοιχείων τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των μετάλλων. Στοιχεία όπως ο Σίδηρος (Fe), ο Χαλκός (Cu), το Μαγγάνιο (Mn), αποτελούν απαραίτητα δομικά συστατικά τόσο των φυτικών όσο και των ζωικών οργανισμών αφού απαντώνται σε πολυάριθμες πρωτεΐνες και ένζυμα. Ωστόσο σε αυξημένες συγκεντρώσεις έχουν τοξικά αποτελέσματα και πολλές φορές οδηγούν τον οργανισμό στο θάνατο. **Επιπροσθέτως, μέταλλα όπως ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd) και ο υδράργυρος (Hg) δεν απαντώνται σε έμβιους οργανισμούς με αποτέλεσμα να είναι τοξικά στους βιολογικούς ιστούς σε οποιαδήποτε συγκέντρωση και αν αυτά βρεθούν.**<sup>22-31</sup>

Η κυριότερη φυσική πηγή μετάλλων στο περιβάλλον είναι το έδαφος της γης όπου βρίσκονται όλα σχεδόν τα μέταλλα και τα οποία με διάφορους γεωχημικούς κύκλους και ανθρωπογενείς επεμβάσεις ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. **Η απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων τα οποία περιέχουν σημαντικές ποσότητες μετάλλων, η χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων από την γεωργία αλλά και η καύση στερεών και υγρών καυσίμων αποτελούν μια εξίσου σημαντική πηγή μετάλλων στο περιβάλλον.** Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι σύμφωνα με στατιστικές μελέτες η παραγωγή μετάλλων τη δεκαετία του 1970 ήταν περίπου 600 εκατομμύρια τόνοι, ενώ το 2000 ανήλθε στους 900 εκατομμύρια τόνους.<sup>32</sup>

Στα υδάτινα συστήματα τα μέταλλα βρίσκονται υπό μορφή ευδιάλυτων ενώσεων ή σωματιδίων τα οποία με την πάροδο του χρόνου συγκεντρώνονται στα ιζήματα ποταμών, λιμνών και παράκτιων περιοχών. Ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, γεωθερμικές διεργασίες, έκπλυση επιφανειακών εδαφών, διάβρωση εδαφών και διάσπαση ορυκτών εμπλουτίζουν τα νερά με βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή.<sup>33-35</sup>

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι όπως συμβαίνει και με τους περισσότερους ρύπους, η ρύπανση του περιβάλλοντος από τα βαρέα μέταλλα και τις ενώσεις τους δεν περιορίζεται μόνο στις περιοχές με ανθρωπογενείς δραστηριότητες, αλλά μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι τοξικά μέταλλα έχουν ανιχνευθεί



ακόμα και στα οικοσυστήματα της Ανταρκτικής τα οποία βρίσκονται σε αρκετά μεγάλες αποστάσεις από περιοχές με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα.<sup>36</sup>

### 2.B.3.2 Ρύπανση των Υδάτων από Φυτοφάρμακα

Τα φυτοφάρμακα είναι κατηγορία περιβαλλοντικών ρύπων που βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα νερά πολλών ποτάμιων, λιμνών και υπόγειων υδάτων σε παράκτιες περιοχές, ως αποτέλεσμα της έκπλυσης υπολειμμάτων από τις γεωργικές εκμεταλλεύσεις.<sup>37-39</sup> Οι κυριότερες κατηγορίες ρύπων στα υδάτινα συστήματα είναι α) τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα, β) τα οργανοφωσφορικά, γ) τα καρβαμιδικά, δ) τα πυρεθροειδή κ.α.

Η συμπεριφορά ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος εξαρτάται α) από τη σταθερότητά του και β) την προσρόφησή του από το εδαφικό διάλυμα. Η αποικοδόμηση του εκάστοτε φυτοφαρμάκου, και κατ' επέκταση η σταθερότητά του καθορίζεται από την ηλιακή ακτινοβολία και από την δραστηριότητα των μικροβίων. Η σταθερότητα μετριέται με το χρόνο ημίσειας ζωής  $t_{1/2}$ . **Ως χρόνος ημίσειας ζωής ορίζεται το χρονικό διάστημα που χρειάζεται ώστε η μισή ποσότητα του φυτοφαρμάκου να αποικοδομηθεί ή να καταστεί ανενεργή.** Καθόσον με την αύξηση του βάθους του εδάφους μειώνεται ο διαθέσιμος αέρας, μειώνεται η δραστηριότητα των μικροβίων, επομένως φυτοφάρμακα που διεισδύουν στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους θα είναι δυσκολότερο να αποικοδομηθούν.

Η παγκόσμια παραγωγή φυτοφαρμάκων για τη γεωργία είχε αλματώδη ανάπτυξη την περίοδο των τελευταίων 50 χρόνων καθώς η κατανάλωσή τους αυξήθηκε κατά 15 περίπου φορές με ετήσια αύξηση 8-10%. Οι καλλιέργειες των σιτηρών, ρυζιού, αραβοσίτου, βαμβακιού, σόγιας και καπνού καταναλώνουν το 50% των αγροτικών φυτοφαρμάκων. Το 2000 το σύνολο των πωλήσεων των φυτοφαρμάκων ξεπέρασαν τα 35 δισεκατομμύρια δολάρια.<sup>40</sup>

Η χρήση των φυτοφαρμάκων διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στην αύξηση της γεωργικής παραγωγής των τελευταίων δεκαετιών και παρά τις διαφωνίες που έχουν προκύψει για τη ρύπανση του περιβάλλοντος ακόμα και σήμερα δεν έχει γίνει εφικτή η αντικατάστασή τους. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημανθεί ότι τα τελευταία χρόνια έχουν ληφθεί παγκοσμίως, μέτρα ελάττωσης, αντικατάστασης ή ακόμα και απαγόρευσης των πιο

τοξικών και μη βιοδιασπώμενων φυτοφαρμάκων. Συνακόλουθα, η συμπληρωματική δράση των επιστημών, κυρίως της χημείας και της βιολογίας, με την αλλαγή του τρόπου καλλιέργειας των εδαφών από τους γεωργούς, οδήγησαν στην εισαγωγή νέων βιοδιασπώμενων φυτοφαρμάκων χαμηλότερης τοξικότητας και τη διαμόρφωση τεχνικών ολοκληρωμένης διαχείρισης παρασίτων και ζιζανίων. **Παρόλα τα αυστηρά μέτρα που λήφθηκαν και λαμβάνονται καθημερινά η ρύπανση του περιβάλλοντος και ιδιαίτερα των υδάτινων συστημάτων από φυτοφάρμακα παραμένει ένα σοβαρό και δυσεπίλυτο πρόβλημα της περιβαλλοντικής τοξικολογίας, το οποίο απασχολεί πολλές ερευνητικές ομάδες παγκοσμίως.**<sup>41-51</sup>

## 2.Γ Βαρέα Μέταλλα στα Απόβλητα

### 2.Γ.1 Επικίνδυνα Λύματα

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες οι περιβαλλοντικές αρχές των βιομηχανοποιημένων χωρών έχουν επικεντρωθεί στη ορθή διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων, κυρίως έπειτα από την διαπίστωση ότι το κόστος της αποκατάστασης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που αυτά επιφέρουν είναι αρκετά υψηλότερο από αυτό της ορθής διαχείρισης. Ως εκ τούτου, η ύπαρξη κατάλληλου προγράμματος διαχείρισης και επεξεργασίας των παραγόμενων τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων είναι αναγκαίο να προηγείται οποιονδήποτε ενεργειών αποκατάστασης. Ποια όμως είναι τα επικίνδυνα απόβλητα;

**Ως επικίνδυνα χαρακτηρίζονται τα απόβλητα τα οποία παρουσιάζουν ορισμένες ιδιαίτερες ιδιότητες, οι οποίες τους προσδίδουν επικινδυνότητα, τόσο για τον άνθρωπο, όσο και για το περιβάλλον γενικότερα. Ο ορισμός των επικίνδυνων αποβλήτων είναι ένα θέμα το οποίο συγκέντρωσε την προσοχή πολλών επιστημόνων και νομοθετών, δεδομένου ότι δεν είναι δυνατόν να εισαχθούν σε έναν απλό ορισμό όλα εκείνα τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων που τα καθιστούν επικίνδυνα.\***

Σύμφωνα με την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) ως επικίνδυνα απόβλητα χαρακτηρίζονται οι εύφλεκτες διαβρωτικές και τοξικές ενώσεις. Ωστόσο, επειδή ο ορισμός είναι πολύ γενικός η συγκεκριμένη υπηρεσία έχει δημιουργήσει λίστες με ουσίες, οι οποίες θεωρούνται ως επικίνδυνα απόβλητα:

1. Τη λίστα συγκεκριμένων επικίνδυνων ουσιών της EPA, Κωδικός K
2. Τη λίστα μη συγκεκριμένων επικινδύνων ουσιών της EPA, Κωδικός F
3. Τη λίστα εμπορικών χημικών προϊόντων της EPA

### 2.Γ.2 Διαχείριση Επικίνδυνων Λυμάτων και Βαρέα Μέταλλα

Η διαχείριση των στερεών και υγρών επικίνδυνων λυμάτων έχει ως απώτερο στόχο τη μείωση των παραγόμενων αποβλήτων (υλός), την ανακύκλωση των αξιοποιήσιμων υλικών, την επεξεργασία των εναπομεινάντων αποβλήτων και την τελική τους διάθεση. Η σωστή εφαρμογή των παραπάνω διαδικασιών συμβάλει αποφασιστικά στην ασφαλή

---

\* Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η (EPA) χρειάστηκε σχεδόν 4 χρόνια προκειμένου να καταλήξει στην ανάπτυξη ενός ειδικού νομοθετικού πλαισίου για τον ορισμό και την ταξινόμηση των επικινδύνων αποβλήτων.

διαχείριση των παραγόμενων αποβλήτων και την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας από τις δυσμενείς επιπτώσεις που μπορούν τα επικίνδυνα λύματα να επιφέρουν.

Παρά ταύτα, η ανάγκη της τελικής επεξεργασίας και ασφαλούς διάθεσης αρκετά σημαντικών ποσοτήτων επικίνδυνων αποβλήτων ή υπολειμμάτων αυτών είναι αναπόφευκτη. Για το λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί πολυάριθμες διεργασίες επεξεργασίας επικίνδυνων αποβλήτων, οι οποίες ως επί τω πλείστον κατηγοριοποιούνται βάσει της φύσης τους (π.χ. φυσικοχημικές διεργασίες, θερμικές διεργασίες, κτλ).

Ο όγκος της ιλύος που παράγεται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αποτελεί μόλις το 1–2% περίπου του συνολικού όγκου τους.<sup>52</sup> Ανάλογα με την προέλευση των λυμάτων και τις διαδικασίες που εφαρμόζονται για την επεξεργασία τους η ιλύς που παράγεται συνήθως περιέχει από 0.25 έως 10 % στερεά, και αποτελείται κυρίως από οργανικά κατάλοιπα της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης, από άμμο, ξαφρίσματα, εσχαρίσματα, μακροστοιχεία, ιχνοστοιχεία και βαρέα μέταλλα. Οι οργανικές ενώσεις που περιέχονται στην ιλύ, αλλά και τα ανόργανα θρεπτικά συστατικά από τα οποία αποτελείται, την καθιστούν ως ιδανικό οργανικό λίπασμα, το οποίο μάλιστα χρησιμοποιείται σε αρκετές χώρες της Ευρώπης. Η εφαρμογή της ιλύος ως εδαφοβελτιωτικό ενίσχυσε τη γονιμότητα του εδάφους από άποψη θρεπτικών στοιχείων, βελτίωσε τα φυσικά του χαρακτηριστικά και συνεπώς αύξησε την απόδοση των καλλιεργειών στις οποίες χρησιμοποιήθηκε.

Ωστόσο, πέρα από τα θρεπτικά στοιχεία, τα βαρέα μέταλλα τα οποία απαντώνται στην ιλύ, όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις, υποβαθμίζουν την ποιότητα του εδάφους προκαλώντας δυσμενή αποτελέσματα στην ανάπτυξη των φυτών. **Για το λόγο αυτό η χρήση της ιλύος στη γεωργία πρέπει να είναι ελεγχόμενη, γιατί διαφορετικά υπάρχει ενδεχόμενο συσσώρευσης των βαρέων μετάλλων στο έδαφος και στα γεωργικά προϊόντα, επομένως σοβαρός κίνδυνος για τη δημόσια υγεία.** Στο σημείο αυτό αξίζει να επισημανθεί ότι η εκ των προτέρων επεξεργασία των υγρών αποβλήτων διατηρεί το περιεχόμενο των βαρέων μετάλλων στην ιλύ σε χαμηλά επίπεδα. Χαρακτηριστικά, στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 2.Γ.2-1) παρατίθενται οι συνήθεις τιμές των

συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που απαντώνται στην ιλύ διαφόρων ελληνικών πόλεων.

<b>Είδος Μετάλλου</b>	<b>Μέση Σύνηθες Τιμή (mg/kg ξηρής ουσίας)</b>
Zn	1500
Cu	650
Pb	400
Cr	400
Ni	100
B	30
As	20
Cd	20
Co	15
Mo	6
Hg	5
Se	3

**Πίνακας 2.Γ.2-1. Μέση τιμή συγκεντρώσεων μετάλλων στην ιλύ Ελληνικών πόλεων <sup>53</sup>.**

Οι σπουδαιότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος από τα τοξικά βαρέα μέταλλα είναι η έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, τα αστικά λύματα τα οποία περιέχουν υπολείμματα καθαριστικών, διαλύτες, βαφές και άλλες τοξικές ουσίες, καθώς και εκπλύματα από διαβρωμένες σωληνώσεις, δρόμους, στέγες.<sup>54</sup> Συνεπώς η θεμελιώδης παράμετρος που πρέπει να αποτιμηθεί για τον καθορισμό της ποιότητας της ιλύος είναι το επίπεδο της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, δεδομένου ότι αυτά επηρεάζουν την υγεία των ανθρώπων όταν υπερβούν ορισμένα όρια. Τα μέταλλα χρησιμοποιούνται σε σχετικά μεγάλη αφθονία στους τομείς της καθημερινής ζωής και πολλά βιομηχανικά προϊόντα εξαρτώνται από τη χρήση τους, με αποτέλεσμα μέρος αυτών να καταλήγουν με τα υγρά απόβλητα στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων. Τα συνήθη μέταλλα που περιέχονται στην ιλύ είναι <sup>53</sup>:

- ✚ Ο ψευδάργυρος (Zn), ο οποίος συνήθως προέρχεται από λιπάσματα, γαλβανιστήρια, επιμεταλλώσεις, χρώματα και κράματα.
- ✚ Ο χαλκός (Cu), ο οποίος συνήθως προέρχεται από βιομηχανίες ηλεκτρικών ειδών, χρώματα, κράματα, συντηρητικά ξυλείας και μυκητοκτόνα.
- ✚ Το σελήνιο (Se), που βρίσκεται κυρίως σε συμπληρώματα διατροφής, σαμπουάν, βαφές και χρώματα.
- ✚ Το νικέλιο (Ni), με κύριες πηγές τη βιομηχανία μεταλλουργίας, τα κράματα, τις μπαταρίες και τους καταλύτες.
- ✚ Το μολυβδαίνιο (Mo), των εγκαταστάσεων επεξεργασίας χαλκού.
- ✚ Ο υδράργυρος (Hg), ο οποίος κυρίως προέρχεται από βιομηχανίες παραγωγής χλωρίου, ή καυστικής σόδας, ή από ηλεκτρικές συσκευές, φάρμακα, χρώματα και οδοντιατρικά αμαλγάματα.
- ✚ Ο μόλυβδος (Pb), ο οποίος κυρίως προέρχεται από μπαταρίες, βενζίνη, χρώματα, πυρομαχικά και συγκολλήσεις.
- ✚ Το χρώμιο (Cr), από επιμεταλλώσεις, χρώματα, συντηρητικά ξυλείας και βυρσοδεψία.
- ✚ Το κάδμιο (Cd), με πηγές τις μπαταρίες, τα χρώματα, τις επιμεταλλώσεις, τα κράματα, τους σταθεροποιητές και τα λιπάσματα και
- ✚ Το αρσενικό (As) κυρίως προέρχεται από μικροβιοκτόνα, προϊόντα πλυσίματος, φάρμακα, συντηρητικά ξυλείας και χρώματα.

### 2.Γ.3 Διάθεση και Χρήση της Βιολογικής Ιλύος

Βάσει του κανονισμού της Αμερικανικής Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (U.S.A. EPA)<sup>55</sup> για το χαρακτηρισμό, τη χρήση και τη διάθεση της ιλύος, σε σχέση με την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος, η ποιότητα της ιλύος καθορίζεται από την παρουσία βαρέων μετάλλων, παθογόνων μικροοργανισμών και την έλξη που επιδεικνύει σε διάφορα έντομα. Η ιλύς που είναι σύμφωνη με τα αυστηρότερα όρια των τριών αυτών παραμέτρων ποιότητας αναφέρεται ως εξαιρετικής ποιότητας (exceptional quality sludge) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλούς τομείς, χωρίς να κινδυνεύει η υγεία των ανθρώπων και το περιβάλλον. Αντιθέτως, η ιλύς η οποία δεν πληροί τα όρια του κανονισμού ονομάζεται ιλύς χαμηλής ποιότητας (non – exceptional quality sludge) και η διαχείριση και η διάθεσή της απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία.

Οι σημαντικότερες μορφές διάθεσης της ιλύος είναι η γεωργία και η ταφή. Το ποιά από τις δυο μορφές θα εφαρμοστεί εξαρτάται από την ποιότητά της και την επεξεργασία που υφίσταται. Στην Ελλάδα μόνο το 3% της παραγόμενης ιλύος χρησιμοποιείται στη γεωργία, ενώ το υπόλοιπο 97% καταλήγει στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων. Στον **Πίνακας 2.Γ.3-1** παρουσιάζονται τα ποσοστά των διαφόρων χρήσεων και μεθόδων διάθεσης της βιολογικής ιλύος σε διάφορες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και τις Η.Π.Α.<sup>53</sup>

<b>Χώρα</b>	<b>Γεωργία (%)</b>	<b>Ταφή (%)</b>	<b>Αποτέφρωση (%)</b>	<b>Άλλοι τρόποι διάθεσης (%)</b>
<b>Αυστρία</b>	13	56	31	0
<b>Βέλγιο</b>	31	56	9	4
<b>Δανία</b>	37	33	28	2
<b>Γαλλία</b>	50	50	0	0
<b>Γερμανία</b>	25	63	12	0
<b>Ελλάδα</b>	3	97	0	0
<b>Αγγλία</b>	51	16	5	28
<b>Ιταλία</b>	34	55	11	0
<b>Ισπανία</b>	10	50	10	30
<b>Πορτογαλία</b>	80	13	0	7
<b>Η.Π.Α</b>	36	38	16	10

**Πίνακας 2.Γ.3-1. Ποσοστά διάθεσης της ιλύος στην Ευρωπαϊκή Ένωση και τις Η.Π.Α**

Η ταφή της ιλύος πραγματοποιείται λαμβάνοντας πρόνοια για τα γνωστά προβλήματα που μπορούν να προκύψουν στο μέλλον και η εφαρμογή της δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον. Παρ όλα αυτά, αποτελεί τη διεργασία που χρησιμοποιείται επί το πλείστον στην Ελλάδα και στις περισσότερες χώρες, εξαιτίας του χαμηλού κόστους της και της σχετικής απλότητάς της.

Το μεγαλύτερο εμπόδιο που πρέπει να υπερνικηθεί, για την εφαρμογή της ιλύος στη γεωργία, είναι η αδρανοποίηση των βαρέων μετάλλων που αυτή περιέχει. Οι σπουδαιότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης ή αδρανοποίησης των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στην βιολογική ιλύ είναι χημικοί, φυσικοί, βιολογικοί και νέες καινοτόμοι μέθοδοι όπως η φυτοεξυγίανση. Στο κεφάλαιο 6 που ακολουθεί περιγράφονται οι σημαντικότερες από αυτές τις μεθόδους και μελετάται ιδιαίτερα η μέθοδος της φυτοεξυγίανσης.

## 2.Δ Βαρέα Μέταλλα στο Έδαφος

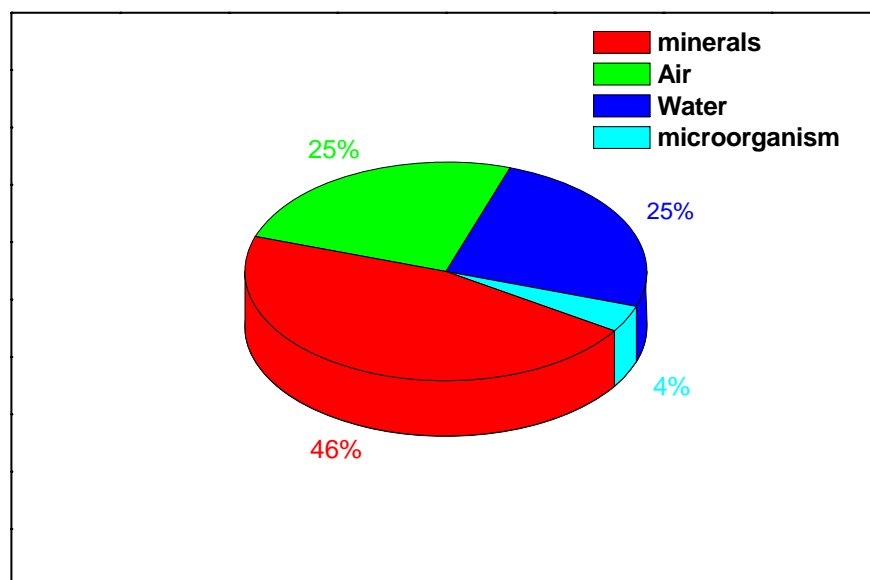
### 2.Δ.1 Εισαγωγή στη Ρύπανση του Εδάφους

Ως ρύπανση του εδάφους καλείται η δυσλειτουργία του εδαφικού οικοσυστήματος, ως αποτέλεσμα της εναπόθεσης σ' αυτό οργανικών ή ανόργανων ουσιών. Η ρύπανση του εδάφους είναι μια ειδική περίπτωση της ευρύτερης έννοιας του όρου υποβάθμιση του εδάφους. Οι διάφορες χημικές ουσίες που προκαλούν τη ρύπανση του εδάφους προέρχονται είτε από φυσικές διεργασίες (φυσικοί ρύποι) είτε είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (ανθρωπογενείς ρύποι). **Οι σπουδαιότερες πηγές των οργανικών και ανόργανων χημικών ουσιών που ρυπαίνουν το εδαφικό οικοσύστημα είναι τα αστικά λύματα, τα βιομηχανικά και γεωργικά απόβλητα και η ατμοσφαιρική εναπόθεση τους.** Οι πηγές αυτές ρύπανσης του εδάφους χαρακτηρίζονται ως **άμεσες** αν η μεταφορά των ρύπων πραγματοποιείται απ' ευθείας στο έδαφος, είτε **έμμεσες** όταν οι ρύποι μεταφέρονται στο έδαφος κατά την αλληλεπίδραση του εδάφους με όλα τα υπόλοιπα στοιχεία της φύσης (νερό, ατμόσφαιρα). **Στόχος του παρόντος κεφαλαίου είναι η αναφορά των έμμεσων και άμεσων πηγών ρύπανσης του εδάφους με βαρέα μέταλλα, καθώς επίσης και των μηχανισμών μέσω των οποίων αυτά μεταφέρονται. Επιπροσθέτως, θα αναφερθούν οι κυριότερες παράμετροι που επιδρούν και διέπουν την αλληλεπίδραση των μετάλλων με το έδαφος και τα φυτά, συνεπώς και τη βιοδιαθεσιμότητά τους.**

### 2.Δ.2 Σύσταση και Ιδιότητες του Εδάφους

Το επιφανειακό έδαφος είναι ένα σύμπλοκο μίγμα στο οποίο συνυπάρχουν οι τρεις φάσεις της ύλης α) η στερεή (ανόργανη και οργανική ύλη που αποσυντίθεται ή σχηματίζει σύμπλοκα χουμικά οξέα), β) η υγρή και γ) η αέρια. Η σύσταση του εδάφους ποικίλει και εξαρτάται από μία σειρά παραμέτρων όπως οι περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν στην εκάστοτε περιοχή και το προγενέστερο υλικό το οποίο ενυπήρχε στην περιοχή. Στο διάγραμμα που ακολουθεί περιγράφεται προσεγγιστικά η σύσταση ενός τυπικού ιλυώδους εδάφους (σχήμα 2.Δ.2-1).





Σχήμα 2.Α.2-1. Χαρακτηριστικό διάγραμμα σύστασης ιλύδους εδάφους.<sup>2</sup>

Το έδαφος είναι ένα ανοικτό περιβαλλοντικό σύστημα που βρίσκεται σε συνεχή ανταλλαγή με την ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα και τη βιόσφαιρα.<sup>56</sup> Ανάλογα με την υφή και τη σύστασή τους τα εδάφη διαμορφώνονται σε στιβάδες, εδαφικές διαστρωματώσεις (σχήμα 2.Α.2-2.), που καλούνται ορίζοντες (horizons):

**1. 0-ορίζοντας:** είναι το ανώτατο στρώμα εδάφους το οποίο περιλαμβάνει τους φυτικούς οργανισμούς, οργανικά υπολείμματα, πεσμένα φύλλα δένδρων καθώς επίσης και μερικώς αποσυντιθέμενη οργανική ύλη. Τα κυριότερα στοιχεία του επιφανειακού εδάφους είναι το οξυγόνο (υπό μορφή οξειδίων), το πυρίτιο, το αργίλιο, ο σίδηρος, το ασβέστιο, το νάτριο, το κάλιο και το μαγνήσιο.

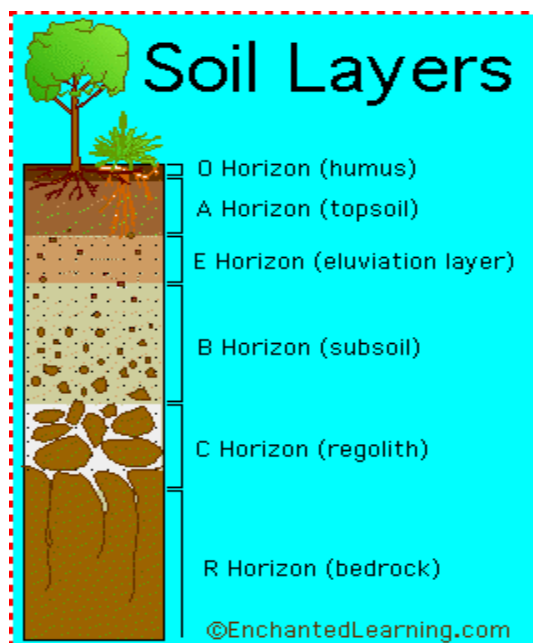
**2. Α-ορίζοντας.** Τα πρώτα 30-50 εκατοστά του εδάφους (topsoil) περιλαμβάνει χουμικές ενώσεις, μερικά ανόργανα ορυκτά, ζωντανούς οργανισμούς και οργανική ύλη. Στο τμήμα αυτό του εδάφους απαντάται η μεγαλύτερη βιολογική δραστηριότητα από όλες τις άλλες στιβάδες.

**3. Β-ορίζοντας** ή υπέδαφος, όπου συγκεντρώνονται τα χουμικά οξέα, ο άργιλος (πηλός), σίδηρος και αργίλιο μετά το στράγγισμα από τις επάνω ζώνες. Ο ορίζοντας Β αποτελεί μια ενδιάμεση στοιβάδα του εδάφους η οποία σχηματίζεται έπειτα από την έκπλυση (leaching) της οργανικής ουσία και της αργίλου του ορίζοντα Α.<sup>57</sup> Η

διαχωριστική ζώνη μεταξύ του εδάφους και του υπεδάφους (A και B ορίζοντα) καλείται **E-ορίζοντας**.

**4. C-ορίζοντας.** Στο τμήμα αυτό του εδάφους περιέχονται τα ορυκτά συστατικά του κυρίου εδάφους. Αποτελείται κυρίως από ανόργανες ενώσεις.

**5. R:** Χαμηλότερα από τον ορίζοντα C βρίσκεται το πέτρωμα από όπου προήλθε η εδαφογένεση, το οποίο ονομάζεται μητρικό πέτρωμα ή μητρικό υλικό. Η στοιβάδα αυτή του εδάφους δεν επηρεάζεται από φαινόμενα διάβρωσης.<sup>58,59</sup>



Σχήμα 2.Δ.2-2. Αναπαράσταση των στιβάδων (ορίζοντες) του εδάφους και της κύριας σύστασης που χαρακτηρίζει τους διάφορους εδαφικούς ορίζοντες.<sup>60</sup>

Η σύσταση των εδαφών είναι αποτέλεσμα του μίγματος των ανόργανων και οργανικών υλικών, του μεγέθους των σωματιδίων, της οργανικής ύλης που ενσωματώθηκε με τη βιοαποικοδόμηση, του αέρα και του νερού που έχει εγκλωβισθεί στο έδαφος. Τα εδάφη συνήθως αποτελούνται από μίγματα αργίλου, ιλύος και άμμου και η υφή τους χαρακτηρίζεται από το ποσοστό συμμετοχής του κάθε υλικού.

### 2.Δ.3 Διαδικασίες Σχηματισμού Εδάφους

Η σημαντικότερη διαδικασία γένεσης των εδαφών είναι η **αποσύνθεση των βράχων και των πετρωμάτων**. Η αποσάθρωση των βραχωδών σχηματισμών προκαλείται από

ποικίλους παράγοντες και κυρίως κλιματικούς (βροχή, άνεμος, θερμοκρασιακές μεταβολές), χημικούς (επίδραση χημικών διαλυμάτων που διακινούνται μέσω του υπόγειου νερού ή υδροθερμικών διαλυμάτων που διακινούνται μέσω των ρωγμών των πετρωμάτων) ή οργανικούς (ριζικό σύστημα των φυτών, βακτήρια). Οι ανωτέρω παράγοντες είτε προκαλούν μηχανική καταπόνηση και φθορά των πετρωμάτων ή προκαλούν χημική εξαλλοίωση κατά την οποία τροποποιείται η χημική σύνθεση των ορυκτών και προκύπτουν ουσίες με διαφορετική σύσταση και ιδιότητες.<sup>61</sup> Εξίσου σημαντικές διαδικασίες σχηματισμού εδαφών είναι η **αύξηση της οργανικής ύλης** με την αποσυνθετική δράση βακτηρίων **και η μετανάστευση ανόργανων ενώσεων** σε διαφορετικές περιοχές με τη δράση του νερού και του αέρα .

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι το νερό διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των εδαφών και στη μεταφορά θρεπτικών υλικών που απαιτούνται για την ανάπτυξη των φυτών. Τα εδάφη με μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ύλης συγκρατούν περισσότερο νερό. Όταν το νερό εγκλωβισθεί και ξεπεράσει ορισμένα επίπεδα οι μικροοργανισμοί διάσπασης της οργανικής ύλης ενεργοποιούνται, το οξυγόνο χρησιμοποιείται ταχύτατα για την αναπνοή τους και η συνεκτικότητα των κολλοειδών σωματιδίων που συγκρατεί το έδαφος μειώνεται με αποτέλεσμα τη διάσπαση του εδάφους.

### 2.Δ.4 Κυριότερες Πηγές Ρύπανσης Εδαφών

Η κυριότερη αιτία ρύπανσης του εδάφους είναι η έντονη ανθρωπογενής δραστηριότητα κυρίως λόγω βιομηχανικών και εμπορικών δραστηριοτήτων. Το έδαφος αποτελεί τον τελικό αποδέκτη α) των ατμοσφαιρικών ρύπων, οι οποίοι κατακρημνίζονται με αργούς ρυθμούς ανάλογα με τις συνθήκες και τη γεωμορφολογία των περιοχών, β) των υγρών και στερεών αποβλήτων των οποίων η τελική διάθεση, ακόμα και αν υφίστανται κάποιο στάδιο επεξεργασίας ή απορρύπανσης, είναι το έδαφος και γ) των υδάτων (υπόγειων και επιφανειακών) καθώς οι ρύποι που βρίσκονται στα νερά μεταφέρονται και στο έδαφος αφού τα δύο αυτά στοιχεία της φύσης είναι αλληλένδετα μεταξύ τους. Συγκεντρωτικά, οι σπουδαιότερες πηγές ρύπανσης του εδάφους απαριθμούνται ακολούθως:

1. Η έντονη και εντατική χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων στις καλλιεργήσιμες εκτάσεις. Ιδιαίτερα προβλήματα προκαλούν τα φυτοφάρμακα που βιοαποικοδομούνται με αργούς ρυθμούς ή κατά τη διάσπασή τους παράγουν τοξικούς μεταβολίτες.<sup>62-64</sup>
2. Τα υγρά και στερεά απόβλητα κτηνοτροφικών μονάδων και χημικών βιομηχανιών. Τα απόβλητα και η διαχείρισή τους αποτελεί μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα σε πολλές αναπτυγμένες χώρες, ιδιαίτερα για την ποιότητα των εδαφών και τις τοξικές δράσεις σε ζωντανούς οργανισμούς.<sup>65</sup>
3. Τα αστικά και νοσοκομειακά απόβλητα που διατίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής και αποτέφρωσης.
4. Η ρύπανση από εξόρυξη και χρήση καυσίμων, λιπαντικών υλών και κατασκευή ελαστικών των οχημάτων.
5. **Η ρύπανση από βαρέα μέταλλα από τις χημικές βιομηχανίες και τα απόβλητα μεταλλευτικών και λατομικών επιχειρήσεων, από την καύση στερεών και υγρών ορυκτών καυσίμων και άλλες διεργασίες εμπλουτισμού ή καθαρισμού μεταλλευμάτων.**

Το έδαφος δέχεται όλες αυτές τις τοξικές και επικίνδυνες χημικές ουσίες και παρασκευάσματα ή απόβλητα, τα οποία ανάλογα με τη γεωμορφολογία του εδάφους και άλλες εξωγενείς συνθήκες ρυπαίνουν τοπικά το έδαφος ή διασκορπίζονται σε άλλα περιβαλλοντικά διαμερίσματα (π.χ. υπόγεια νερά) ή ακόμα εκπλένονται στα διάφορα υδάτινα συστήματα. Η αλληλεπίδραση αυτή των ρύπων με το έδαφος ονομάζεται γεωχημική υποβάθμιση των ρύπων. Στη γεωχημική υποβάθμιση των ρύπων συντελείται μία πλειάδα φυσικών αντιδράσεων (προσρόφηση, διάλυση, καθίζηση), χημικών αντιδράσεων (αντιδράσεις εξουδετέρωσης και οξειδοαναγωγής) και βιολογικών διεργασιών. Αποτέλεσμα όλων των παραπάνω αποτελεί η μετακίνηση των ρύπων του εδάφους, γεγονός που παρατηρείται σε παγκόσμια κλίμακα. Η μετακίνηση των ρύπων στο έδαφος συντελείται μέσω τριών κυρίως μηχανισμών:

1. **Τη Μεταγωγή.** Στο μηχανισμό αυτό μεταφοράς ο ρύπος παρασύρεται από το υπόγειο νερό και ακολουθεί την κίνηση του μέσω των εδαφικών πόρων. Συνεπώς, η συγκέντρωση του ρύπου αλλάζει από θέση σε θέση, αλλά στο σύνολο του όγκου του νερού παραμένει σταθερή.<sup>66-68</sup>

2. **Τη Διάχυση.** Στη διάχυση ο ρύπος διαχέεται στα υπόγεια νερά και μετακινείται λόγω της διαφοράς συγκέντρωσής του (από τη μεγαλύτερη στη μικρότερη). Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η διάχυση, σε αντίθεση με τη μεταγωγή πραγματοποιείται ακόμα και αν δεν υπάρχει υπόγεια ροή του νερού.<sup>66-68</sup>

3. **Τη Διασπορά.** Η διασπορά του ρύπου οφείλεται στην τυχαία διάταξη των κόκκων του εδάφους και πραγματοποιείται είτε κατά μήκος είτε εγκάρσια. Επιπρόσθετα, εξαιτίας της αταξίας των κόκκων του εδάφους η κίνηση του νερού δεν είναι ομοιόμορφη και εμφανίζει διαφορετικές ταχύτητες ροής.<sup>66-68</sup>

### 2.Δ.5 Έδαφος και Βαρέα Μέταλλα

Τα μέταλλα αποτελούν ένα μικρό τμήμα των συστατικών του εδάφους, ωστόσο διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην ευφορία και τη γονιμότητά του. **Η γνώση των μηχανισμών με τους οποίους τα μέταλλα αλληλεπιδρούν με τα συστατικά του εδάφους είναι απαραίτητη για την κατανόηση της συμπεριφοράς τους στο έδαφος, αλλά και των μηχανισμών απομάκρυνσής τους από αυτό, που ουσιαστικά αποτελεί έναν από τους κυριότερους στόχους αυτής της εργασίας.**

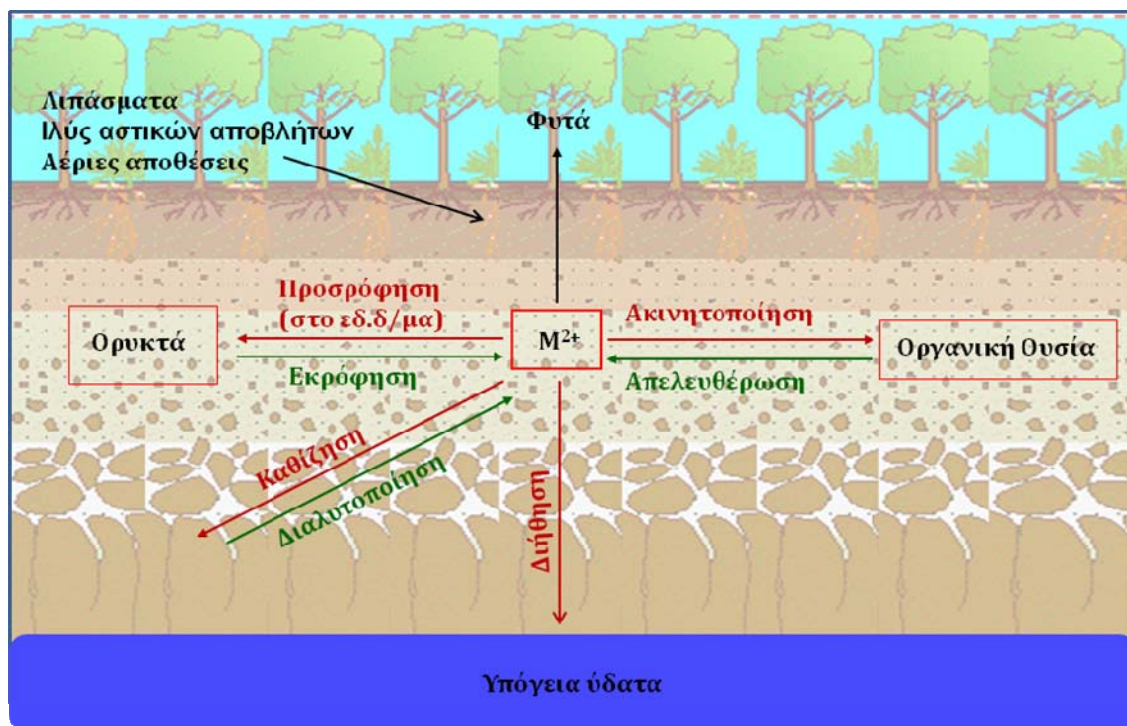
#### 2.Δ.5.1 Διαθεσιμότητα Βαρέων Μετάλλων στο Έδαφος

Η εισαγωγή των βαρέων μετάλλων στο έδαφος οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενής δραστηριότητες και συντελείται μέσω κυρίως των ακόλουθων διαδικασιών:

✓ Σε γεωργικές περιοχές η εισαγωγή των βαρέων μετάλλων στο έδαφος οφείλεται στη λίπανση των καλλιεργήσιμων εκτάσεων και τα φυτοφάρμακα. Το πρόβλημα αυτό είναι ακόμα εντονότερο όταν πραγματοποιείται αλόγιστη χρήση λιπασμάτων (υπερλίπανση) γεγονός το οποίο λαμβάνει χώρα στην πλειονότητα των γεωργικών εκτάσεων παγκοσμίως.

✓ **Κατά την υγρή ή ξηρή εναπόθεση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος.** Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο σε περιοχές με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα. Ωστόσο, οι ρύποι έχουν την δυνατότητα να μεταφέρονται σε πολύ μεγάλες αποστάσεις εξαιτίας της αέριας κυκλοφορίας με αποτέλεσμα να συντελείται η εναπόθεση βαρέων μετάλλων σε ακτίνα δεκάδων χιλιομέτρων από την εστία ρύπανσης.<sup>69,70</sup>

- ✓ Από την εφαρμογή της υλός αστικών αποβλήτων στο έδαφος (sewage sludge).



Σχήμα 2.Δ.5.1-1. Χημικές διεργασίες στο εδαφικό διάλυμα.<sup>69</sup>

Έπειτα από την εισαγωγή των Βαρέων Μετάλλων στο έδαφος αρχίζει μια αλληλουχία φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών, οι οποίες διαδραματίζουν αποφασιστικό ρόλο στο αν μέρος της συγκέντρωσής τους που εισήχθησαν στο έδαφος θα απολεσθεί. Δύο είναι οι οδοί για την απομάκρυνσή τους από το επιφανειακό στρώμα του εδάφους α) Η έκπλυσή τους προς τους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες και β) η απορρόφησή τους από τη φυτομάζα.<sup>69,70</sup>

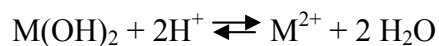
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν είναι διαθέσιμες όλες οι ποσότητες των βαρέων μετάλλων που εισέρχονται στο έδαφος. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων τόσο μεγαλύτερος είναι και ο κίνδυνος εισαγωγής τους στην τροφική αλυσίδα του ανθρώπου και τόσο μεγαλύτερος είναι και ο κίνδυνος έκπλυσής τους στα υπόγεια νερά και συνεπώς η εισαγωγή τους στον κύκλο του νερού. Η διαθεσιμότητα ενός μετάλλου σχετίζεται άμεσα με την

κινητικότητα του, στο εδαφικό περιβάλλον (αυξημένη κινητικότητα οδηγεί σε αυξημένη διαθεσιμότητα).<sup>†</sup>

### 2.Δ.5.2 Παράγοντες που Επιδρούν στη Διαθεσιμότητα των Βαρέων Μετάλλων στο Έδαφος

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επιδρούν στη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος είναι:

✚ Το pH του εδάφους αποτελεί το σημαντικότερο παράγοντα που επηρεάζει άμεσα τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων. Συγκεκριμένα, όσο χαμηλότερη είναι η τιμή του pH τόσο μειώνεται η ικανότητα απορρόφησης των μετάλλων από το έδαφος και συνεπώς αυξάνεται η κινητικότητα και η διαλυτότητά τους. Σε χαμηλές τιμές pH αυξάνεται η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων, τα οποία παρουσιάζουν υψηλή συγγένεια με τα ανιόντα των κolloειδών του εδάφους {M(Ψ)<sub>x</sub> όπου Ψ= -OH<sup>-</sup>, -Cl<sup>-</sup>, -HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, άργιλο, οργανική ουσία}, ανταγωνίζονται τις θέσεις δέσμευσης των μετάλλων με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται τα μέταλλα στο έδαφος. Για την προαναφερθείσα διαδικασία έχει προταθεί το ακόλουθο σχήμα αντίδρασης όπου για λόγους απλότητας ως συμπλόκο μετάλλου χρησιμοποιείται η ρίζα OH:

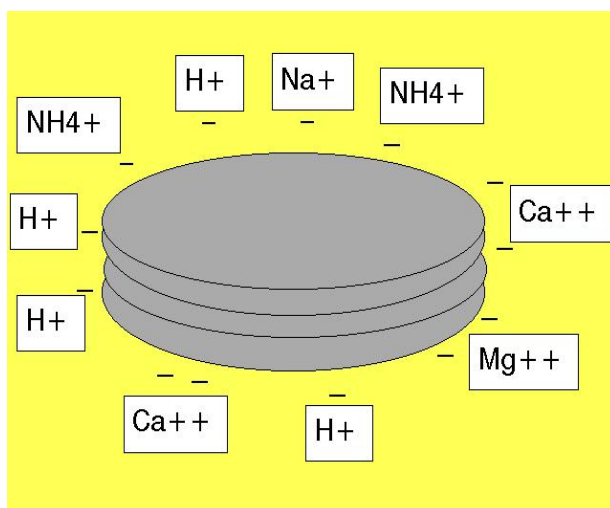


όπως παρατηρείται στην τελευταία εξίσωση, η μείωση του pH του εδαφικού διαλύματος επιφέρει αύξηση των κατιόντων του μετάλλου M<sup>2+</sup>, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διαλυτότητά τους και επομένως η κινητικότητά τους. Ουσιαστικά, η μείωση του pH (αύξηση της συγκέντρωσης των H<sup>+</sup>) μετατοπίζει την ισορροπία προς τα δεξιά σύμφωνα με το νόμο Le Chatelier αυξάνοντας τη διαθεσιμότητα των κατιόντων του μετάλλου.<sup>71-74</sup>

✚ Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Η ανταλλαγή κατιόντων είναι μία από τις σημαντικές χημικές δράσεις των εδαφών και ιζημάτων. Η δράση αυτή των ιζημάτων και εδαφών εκφράζεται με τον όρο ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC,

<sup>†</sup> Το Cd, ο Zn και λιγότερο το Ni θεωρούνται τα πιο κινητικά, ενώ ο Cu, ο Pb και ο Hg τα λιγότερο κινητικά μέταλλα.

cation-exchange capacity),<sup>75,76</sup> η οποία αποδίδει την ποσότητα κατιόντων που μπορούν να ανταλλάγουν ανά 100 γραμμάρια εδάφους.<sup>‡</sup> **Ουσιαστικά η CEC του εδάφους εκφράζει την ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί κατιόντα** όπως  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ , κ.α (Σχήμα 2.A.5.2-1).<sup>77</sup> Η κατακράτηση αυτή των θετικά φορτισμένων στοιχείων του εδάφους από τα ανιόντα της αργίλου και της οργανικής ύλης επιτυγχάνεται μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Η ικανότητα ανταλλαγής των κατιόντων **εξαρτάται κυρίως από το pH και το pE οξειδοαναγωγικό δυναμικό**. Σε υψηλές τιμές pH αυξάνεται η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους, (Cation Exchange Capacity, CEC) με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων και συνεπώς η ενεργότητά τους.



Σχήμα 2.A.5.2-1. Σχηματική αναπαράσταση δέσμευσης κατιόντων από κολλοειδή σωματίο του εδάφους.<sup>78</sup>

- ✚ **Οι στερεές επιφάνειες του εδάφους.** Όσο μεγαλύτερο το ποσοστό της αργίλου, της οργανικής ουσίας και των άλλων στερεών επιφανειών στο έδαφος, τόσο χαμηλότερη η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων, σε σχέση με τις ολικές τους συγκεντρώσεις στο έδαφος.<sup>80</sup>
- ✚ **Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του εδάφους.** Αναγωγικές συνθήκες επικρατούν κυρίως στα εδάφη που είτε είναι πλημμυρισμένα, είτε η στάθμη του υπόγειου νερού σε αυτά είναι υψηλή. Αντιθέτως **οξειδωτικές συνθήκες** επικρατούν στα καλά

<sup>‡</sup> Ως μονάδα μέτρησης της CEC χρησιμοποιείται το μιλι-ισοδύναμο του κατιόντος (milliequivalent) (meq) ανά 100 gr (meq/gr).



αεριζόμενα εδάφη. Κάτω από αναγωγικές συνθήκες, δηλαδή απουσία οξυγόνου, τα βακτήρια του εδάφους αναπνέουν αναερόβια με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν της αναπνοής τους να είναι το υδρόθειο,  $H_2S$  και όχι το νερό,  $H_2O$ . Τα βαρέα μέταλλα αντικαθιστούν το  $H^+$  στην ένωση του  $H_2S$  και σχηματίζουν ενώσεις του θείου  $M_2S_y$ <sup>§</sup> με αποτέλεσμα να καθιζάνουν. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε το κάδμιο  $Cd^{2+}$  το οποίο σε αναερόβιες συνθήκες σχηματίζει την ένωση  $CdS$ , η οποία καθιζάνει μειώνοντας τις ποσότητες του  $Cd$  στο εδαφικό διάλυμα, άρα και τη διαθεσιμότητά του. **Συνεπώς, σε εδάφη όπου κυριαρχούν οι αναερόβιες (αναγωγικές συνθήκες) τα μέταλλα καθιζάνουν με αποτέλεσμα να μειώνεται η βιοδιαθεσιμότητά τους και να είναι αδύνατη η απορρόφησή τους από τα φυτά.**<sup>79,80</sup>

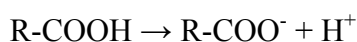
✚ **Ο ανταγωνισμός μεταξύ των βαρέων μετάλλων του εδάφους.** Η ανταγωνιστική δράση δύο βαρέων μετάλλων  $M_1$  και  $M_2$  για την πλήρωση ανταλλάξιμων θέσεων στις στερεές επιφάνειες του εδαφικού περιβάλλοντος (κolloειδή), αποτελεί έναν εξίσου σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει τη διαθεσιμότητά τους στο έδαφος. Επομένως, αν το  $M_1$  εμφανίζει μεγαλύτερη δραστηριότητα από το  $M_2$  τότε η διαθεσιμότητα του μετάλλου  $M_2$  στο έδαφος αυτομάτως θα αυξηθεί. Χαρακτηριστικά στοιχεία τα οποία εμφανίζουν ανταγωνιστική δράση είναι ο ψευδάργυρος ( $Zn$ ) και το κάδμιο ( $Cd$ ) όπου όταν σε ένα σύστημα (έδαφος ή νερό) η συγκέντρωση του  $Zn$  αυξάνεται, τότε η προσρόφηση του  $Cd$  μειώνεται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η κινητικότητα και η διαθεσιμότητα του  $Cd$ .<sup>80</sup>

✚ **Η παρουσία οργανικής ουσίας στο έδαφος.** Οι φουλβικές και χουμικές ενώσεις, οι οποίες βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία στην οργανική ύλη αλληλεπιδρούν με τα βαρέα μέταλλα και τα δεσμεύουν. Η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων σε αυτήν την περίπτωση εξαρτάται από τη διαλυτότητα της οργανικής ουσίας στο νερό. **Όταν τα μέταλλα συμπλοκοποιούνται με δυσδιάλυτες οργανικές ενώσεις τότε η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητά τους περιορίζεται.** Ωστόσο θα πρέπει να σημειωθεί ότι η προσθήκη οργανικής ουσίας στο έδαφος συνήθως επιφέρει μείωση του  $pH$  επομένως αύξηση της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων.<sup>81-83</sup>

<sup>§</sup> Στην Ένωση  $M_2S_y$  η μεταβλητή  $y$  εκφράζει τον αριθμό οξείδωσης του μετάλλου.

✚ **Η παρουσία μικροοργανισμών στο έδαφος.** Το έδαφος αποτελεί ένα περιβάλλον έντονης βιολογικής ανάπτυξης και δράσης, όπου δισεκατομμύρια μικροοργανισμοί διαβιώνουν σε αυτό (βακτήρια, μύκητες, ακτινομύκητες κτλ.). Η παρουσία αυτή των μικροβίων είναι καθοριστική για τη διαθεσιμότητα των κατιόντων των μετάλλων στο έδαφος καθώς οι μικροοργανισμοί:

1. Καταλύουν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, επιδρώντας άμεσα στο οξειδοαναγωγικό δυναμικό του εδάφους.
2. Εκκρίνουν **μικρού μοριακού βάρους οργανικά οξέα** R-COOH τα οποία υπό κατάλληλες συνθήκες δίστανται:



Σύμφωνα με την προηγούμενη αντίδραση η αρνητική ρίζα R-COO<sup>-</sup> αντιδρά με τα βαρέα μέταλλα σχηματίζοντας οργανικές ενώσεις μετάλλων (R-COO-M, όπου M μέταλλο) με σπουδαιότερα τα ευδιάλυτα σύμπλοκα. Επίσης, η διάσταση των οργανικών οξέων επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων του εδάφους, μείωση του pH και συνεπώς αύξηση της διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων στο έδαφος.

**Συμπερασματικά, η παρουσία των μικροοργανισμών επιδρά στη διαθεσιμότητα των μετάλλων με δύο διαφορετικούς και άκρως αντίθετους μηχανισμούς.**<sup>80</sup>

✚ **Η Αλατότητα του εδάφους.** Η αύξηση της αλατότητας του εδάφους σηματοδοτεί και την αύξηση των συγκεντρώσεων των ανιόντων χλωρίου (Cl<sup>-</sup>) σε αυτό. Τα βαρέα μέταλλα με τα ανιόντα χλωρίου σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις της μορφής (MCl<sub>x</sub> ή MCl<sub>x</sub><sup>+</sup>), όπως για παράδειγμα οι ενώσεις του καδμίου με το χλώριο CdCl<sub>2</sub> και CdCl<sup>+</sup>. Τα φυτά έχουν την ικανότητα να απορροφούν τις ενώσεις του Cl από τις ρίζες τους επομένως, η αύξηση της αλατότητας του εδάφους έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων.<sup>84</sup>

✚ **Το Γενότυπο των φυτών.** Η διαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος εξαρτάται φυσικά και από την ικανότητα των φυτικών οργανισμών να τα απορροφούν. Ωστόσο η δυνατότητα απορρόφησης των βαρέων μετάλλων είναι χαρακτηριστική για την κάθε οικογένεια φυτών αλλά και για το κάθε μέταλλο ξεχωριστά, συνεπώς διαφορετική αναμένεται να είναι και η διαθεσιμότητα τους στο έδαφος. Στο

κεφάλαιο 6 αναφέρονται οι σημαντικότερες οικογένειες φυτών που έχουν μεγάλη ικανότητα απορρόφησης βαρέων μετάλλων (υπερσυσσωρευτές).

✚ **Τις εκάστοτε κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή.** Το κλίμα και γενικότερα οι περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν σε μία περιοχή επηρεάζουν άμεσα τις συνθήκες του εδάφους και συνεπώς τη διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων σε αυτό. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε πως επηρεάζεται η διαθεσιμότητα σε δύο ακραίες μεταξύ τους συνθήκες:

→ Εξαιτίας του φαινομένου της όξινης βροχής σε περιοχές με υψηλά επίπεδα ετήσιων βροχοπτώσεων το pH του εδάφους μειώνεται (γίνεται πιο όξινο) με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διαθεσιμότητά τους (όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως).

→ Αντιθέτως, σε περιβάλλοντα όπου επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες, η αποσύνθεση της οργανικής ύλης του εδάφους από τους μικροοργανισμούς που φιλοξενούνται σε αυτό είναι σαφώς ταχύτερη εν συγκρίσει με ψυχρότερα περιβάλλοντα. Με την αποσύνθεση της οργανικής ύλης απελευθερώνονται ποσότητες βαρέων μετάλλων, που είχαν προσροφηθεί σε χουμικές ομάδες, στο εδαφικό διάλυμα αυξάνοντας τελικά τη διαθεσιμότητα των μετάλλων αυτών.

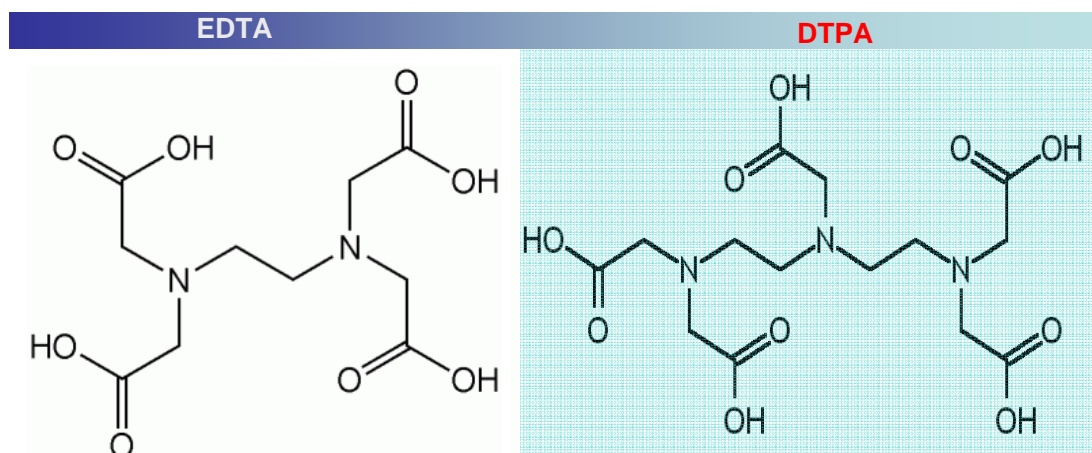
### 2.Δ.5.3 Μέτρηση Διαθεσιμότητας Βαρέων Μετάλλων στα Φυτά

Η μέτρηση της φυτο-διαθεσιμότητας και γενικότερα της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων στα εδάφη πραγματοποιείται κυρίως με 4 διαφορετικές μεθόδους:

**1. Τις εδαφικές εκχυλίσσεις.** Για τον προσδιορισμό του φυτό-διαθέσιμου κλάσματος των βαρέων μετάλλων στα εδάφη, χρησιμοποιούνται κυρίως τα αντιδραστήρια EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) και DTPA (diethylenetriamine pentaacetic acid) τα οποία αποτελούν τα γενικότερα αποδεκτά εκχυλιστικά μέσα\*\* προσδιορισμού της ποσότητας των μετάλλων που εκχυλίζεται και των μορφών που είναι διαθέσιμες στα φυτά.<sup>85</sup> Συγκεκριμένα το EDTA επιλέγεται στην πλειονότητα των περιπτώσεων καθώς εκχυλίζει μεγαλύτερες ποσότητες μετάλλων ενώ το διάλυμά του είναι απλό στην παρασκευή και την χρήση του. Αντιθέτως, το DTPA εφαρμόζεται σχεδόν αποκλειστικά

\*\* Εκτός από τα EDTA και DTPA χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια που περιλαμβάνουν οξέα, χηλικά αντιδραστήρια και άλατα αμμωνίου, ασβεστίου και βαρίου όπως για παράδειγμα το  $\text{CaCl}_2$ .

για την εκτίμηση των διαθέσιμων κλασμάτων μετάλλων από ανθρακικά εδάφη.<sup>86</sup> Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι εκτός από το είδος του αντιδραστηρίου (EDTA, DTPA) το εκάστοτε εκχυλιστικό μέσο εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αντιδραστηρίου (συνήθως χρησιμοποιούνται συγκεντρώσεις μεταξύ 0.01-0.05 M), το pH της εκχύλισης και την παρουσία αλάτων όπως για παράδειγμα του CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>.<sup>87</sup>



Σχήμα 2.Α.5.3-1. Δομή των αντιδραστηρίων EDTA και DTPA τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως στην ανίχνευση της διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων στο έδαφος.<sup>88,89</sup>

**2. Τη μέτρηση των βαρέων μετάλλων στη φυτομάζα.** Η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται ως η πλέον αξιόπιστη για τη μέτρηση της διαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων, καθότι εξ' ορισμού είναι η πρόσληψη των ΒΜ του εδάφους από τη φυτομάζα.<sup>87</sup>

**3. Τον υπολογισμό του συντελεστή μεταφοράς, T<sub>c</sub>.** Ο συντελεστής μεταφοράς των βαρέων μετάλλων περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$T_c = \frac{[M]_{\text{φυτό}}}{[M]_{\text{εδάφους}}}$$

όπου [M]<sub>φυτό</sub> → είναι η συγκέντρωση του εκάστοτε μετάλλου στο φυτό και

[M]<sub>εδάφους</sub> → είναι η **ολική** συγκέντρωση του μετάλλου στο έδαφος.

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του παράγοντα T<sub>c</sub>, τόσο μεγαλύτερη είναι και η διαθεσιμότητα του εκάστοτε βαρέως μετάλλου. Ωστόσο για τον ακριβή προσδιορισμό

του  $T_c$  θα πρέπει να είναι επακριβώς γνωστή η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Γι' αυτό συνήθως ο παράγοντας  $T_c$  προσδιορίζεται σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις κυρίως (field experiments) όπου το έδαφος είναι ρυπασμένο από γνωστές ποσότητες βαρέων μετάλλων.

**4. Τα πειράματα προσρόφησης.** Μέσω των πειραμάτων προσρόφησης είναι εφικτός ο προσδιορισμός του παράγοντα υστέρησης  $R_f$  (retardation factor) ο οποίος αποτελεί μια ένδειξη της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Ο παράγοντας υστέρησης είναι ο λόγος της ταχύτητας του υπόγειου νερού προς την ταχύτητα κίνησης του ρυπαντή. Για την πληρέστερη κατανόηση του δείκτη  $R_f$ , αναφέρεται ότι όταν το νερό του εδάφους μετακινηθεί 100m και το Cd που είναι διαλυμένο στο νερό μετακινηθεί μόνο 2m (λόγω προσρόφησης του), τότε ο  $R_f$  θα είναι 50.<sup>90</sup> Αποτελεί έναν αδιάστατο παράγοντα και ουσιαστικά **εκφράζει την καθυστέρηση στην μετακίνηση του εκάστοτε ρυπαντή σε σχέση με την κίνηση του ίδιου του νερού.** Στον παράγοντα  $R_f$  συμπεριλαμβάνονται σχεδόν όλες εκείνες οι διαδικασίες, μηχανισμοί και αντιδράσεις που διέπουν την υδατική χημεία. **Επομένως, όσο μεγαλύτερος ο  $R_f$ , τόσο λιγότερο κινητικός, άρα και διαθέσιμος είναι ο ρυπαντής.**

**Εργαστηριακά** ο παράγοντας υστέρησης προσδιορίζεται πραγματοποιώντας πειράματα εκπλύσεων από εδαφικές στήλες. Η σχέση από την οποία εξάγεται είναι<sup>91</sup>:

$$R_f = 1 + \frac{\rho}{n} K_f$$

Όπου  $\rho$  → το φαινόμενο ειδικό βάρος του εδάφους σε  $\text{g cm}^{-3}$

$n$  → το πορώδες %, και

$K_f$  → Χαρακτηριστικός παράγοντας κατανομής ο οποίος εξάγεται πειραματικά.

Συγκεκριμένα η διαδικασία που ακολουθείται για τον υπολογισμό του  $K_f$  και εν τέλει του  $R_f$  είναι η εξής: Αρχικά, τροφοδοτείται η στήλη με διαλύματα γνωστής και διαφορετικής συγκέντρωσης του ρυπαντή,  $C_0$ . Στη συνέχεια τα εκπλύματα συλλέγονται και μετράται σε αυτά η συγκέντρωση  $C$  του ρυπαντή. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιοριστεί η ποσότητα της ουσίας που κατακρατήθηκε από τη στήλη εδάφους  $C_{\text{ads}} = C_0 - C$ . Ακολούθως, σχηματίζεται κατάλληλο γράφημα της συγκέντρωσης του ρυπαντή που κατακρατήθηκε  $C_{\text{ads}}$  συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης  $C_0$ , και από

την κλίση της ευθείας εξάγεται ο παράγοντας κατανομής  $k_f$  και επομένως ο συντελεστής υστέρησης.<sup>92,93</sup>

### 2.Δ.5.4 Ανάκτηση Εδάφους

Η βελτίωση εδαφών τα οποία έχουν ρυπανθεί και επιβαρυνθεί από βαρέα μέταλλα αποτελεί ένα πολύ κρίσιμο περιβαλλοντικό πρόβλημα το οποίο έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα. Για την ανάκτηση του εδάφους απαιτείται πλήρης κατανόηση των ιδιοτήτων του εδάφους και των παραγόντων από τους οποίους αυτές καθορίζονται. Υπάρχει μια πλειάδα τεχνικών που εφαρμόζονται για τη βελτίωση του εδάφους, οι οποίες στηρίζονται κυρίως στη διήθηση των ευδιάλυτων στοιχείων και την ακινητοποίηση των κατιόντων στο έδαφος. Αναλυτικά οι τεχνικές και οι μέθοδοι ανάκτησης των εδαφών από τα βαρέα μέταλλα περιγράφονται στο κεφάλαιο 6.

### Βιβλιογραφία

- <sup>1</sup> Alloway, B.J. Heavy Metals in Soils, Blackie Academic Professional, Second Edition (1995).
- <sup>2</sup> Kabata-Pendias, A and Pendias, H. Trace Elements in Soils and Plants, CRS Press, Boca Raton, FL (1992)..
- <sup>3</sup> Bowen, H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press, London (1979)..
- <sup>4</sup> Μαρία Κανακίδου, Νικόλαος Μιχαλόπουλος, Γεώργιος Κουβαράκης, Ειδικά Κεφάλαια περιβαλλοντικής Χημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης, Ηράκλειο, Δεκέμβρης 2004
- <sup>5</sup> Meybeck M., D.V. Chapman and R. Helmer, Global Freshwater Quality, A First Assessment. WHO, and UNEP, B. Blackwell, Ltd, U.K 1990.
- <sup>6</sup> Mc Cutcheon, S.C., J.L. Martin and T.O. Barnwell, Jr. Water quality. In Maidment D. (ed), Handbook of Hydrology, McGraw-Hill, Inc, New York, pp 11.1-11.73, 1994.
- <sup>7</sup> Χαλβαδάκης Κ. Π., "υδατική χημεία", Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τομέας Περιβαλλοντικής Μηχανικής και Επιστήμης, Ιανουάριος 2004
- <sup>8</sup> Βασίλης Αντωνόπουλος. Ποιότητα Νερού και Ρύπανση Υδατικών Πόρων Τομέας Εργείων Βελτιώσεων, Εδαφολογίας και Γεωργικής Μηχανικής, Τμήμα Γεωπονίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54006 Θεσσαλονίκη E-mail: vasanton@agro.auth.gr
- <sup>9</sup> Oil in the Sea: Inputs, Fates and Effects. National Research Council. National Academy Press, Washington DC, 1985.
- <sup>10</sup> Oil Pollution of the Sea. Royal Commission on Environmental Pollution. 8th Report. HMSO, 1981.
- <sup>11</sup> Green J, Trett MW. The Fate and Effects of Oil in Fresh Water. Elsevier Applied Science, London, 1989.
- <sup>12</sup> Wells PG, Butler JN, Hughes JS, eds. Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995
- <sup>13</sup> Clark RB, ed. The Long-term Effects of Oil Pollution on Marine Population, Communities and Ecosystems. Royal Society, London, 1982.

- <sup>14</sup> Overton EB, Sharp WD, Roberts P. Toxicity of petroleum. In: Cocketham LG, Shane BS, eds. Basic Environmental Toxicology. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994: 133-156.
- <sup>15</sup> Clark RB. Oil pollution. In: Clark RB, Frid C, Attrill M, eds. Marine Pollution, 4th ed. Oxford University Press, Oxford, 1998: 38-60.
- <sup>16</sup> a) Mitchell RB. Lessons from international oil pollution. Environment 1995, 37:10 41; b) Oil spills decline. The Worldwatch Institute. Vital Signs 2002. WW Norton & Co, New York, 2002: 68-69.
- <sup>17</sup> Φυτιάνος Κ. Η Ρύπανση των Θαλασσών. Β' εκδ. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 2003.
- <sup>18</sup> Clark RB. Marine Pollution, 4th ed. Oxford University Press, Oxford, 1997.
- <sup>19</sup> Hites RA, Eisenreich SJ, eds. Sources and Fates of Aquatic Pollution. Advances in Chemistry, Series 216, American Chemical Society publications, Washington DC, 1987.
- <sup>20</sup> Κουϊμτζής Θ, Φυτιάνος Κ, Σαμαρά Κ. Ρύπανση του Περιβάλλοντος. Θεσσαλονίκη, 2002.
- <sup>21</sup> Mance G. Pollution Threat of Heavy Metals in Aquatic Environments. Elsevier Applied Science, Amsterdam, 1987.
- <sup>22</sup> Hayes JA. Metal toxicity. In: Marquis JA, ed. A Guide to General Toxicology. Karger, New York, 1989: 179-189.
- <sup>23</sup> Waldron HA, ed. Metals in the Environment. Academic Press, London, 1980.
- <sup>24</sup> Mance G. Pollution Threat of Heavy Metals in Aquatic Environment. Elsevier Science Publishing Co, New York, 1987.
- <sup>25</sup> Fergusson JE. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press, New York, 1990.
- <sup>26</sup> Chang LW, Cockerham LG. Toxic metals in the environment. In: Cockerham LG, Shane BS, eds. Basic Environmental Toxicology. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994: 109-132.



- <sup>27</sup> Βαλαβανίδης Α. Ο ρόλος των μετάλλων σε μηχανισμούς οξειδωτικών βλαβών στο DNA των κυττάρων και προαγωγής των κακοηθών νεοπλασιών. *Ελληνική Ογκολογία*, 1999, 35: 110-120.
- <sup>28</sup> Wang S, Shi X. Molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenesis. *Mol Cell Biochem*, 2001, 222: 3-9.
- <sup>29</sup> Stohs SJ, Bagchi D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metals. *Free Rad Biol Med*, 1995, 18: 321-336.
- <sup>30</sup> Kasprzak KS. Oxidative DNA damage in metal-induced carcinogenesis. In: Chang LW, Magos L, Suzuki T, eds. *Toxicology of Metals*. CRC Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1996: 299-320.
- <sup>31</sup> Furst A. Toward mechanism of metal carcinogenesis. In: Fisshebein L, Furst A, eds. *Biological Effects of Metals*. Plenum Press, New York, 1987:295-327.
- <sup>32</sup> US Geological Survey. *Minerals Yearbook and Mineral Commodity Summaries*. UN, Industrial Commodities Statistics, New York, 2001.
- <sup>33</sup> Hutchinson TC, Meema KM, eds. *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*. Wiley, New York, 1987.
- <sup>34</sup> Furness RW, Rainbow PS, eds. *Heavy Metals in the Marine Environment*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1990; Tessier A, Turner DR, eds. *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. IUPAC Series. John Wiley & Sons, Chi Chester, 1999.
- <sup>35</sup> Nriagu JO, Pacyna JM. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333: 134-139, 1988.
- <sup>36</sup> Sanchez-Hernandez JC. Trace element contamination in Antarctic ecosystems. *Rev Environ Contam Toxicol*, 166: 83-127, 2000.
- <sup>37</sup> Nimmo DR. Pesticides. In: Rand GM, Petrocelli SR, eds. *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. Hemisphere, New York: 49-65, 1985.
- <sup>38</sup> Sheets TJ. Agricultural pollutants. In: Guthrie FE, Perry JJ, eds. *Introduction to Environmental Toxicology*. Elsevier/North Holland, Amsterdam: 24-33, 1980.

- <sup>39</sup> Carsel RF, Smith CN. Impact of pesticides on ground water contamination. In: Marco GJ, Hollingworth RM, Durham W, eds. Silent Spring Revisited. American Chemical Society, Washington DC: 71- 84, 1987.
- <sup>40</sup> Nimmo DR. Pesticides. In: Rand GM, Petrocelli SR, eds. Fundamentals of Aquatic Toxicology. Hemisphere, New York: 49-65, 1985.
- <sup>41</sup> Holden PW. Pesticides and Groundwater Quality. National Academy Press, Washington DC, 1986.
- <sup>42</sup> Conway GR. The Double Green Revolution. Penguin, London, 1997.
- <sup>43</sup> Day KE. Pesticide residues in freshwater and marine zooplankton: a review. Environ Pollut, 67: 205-222, 1990.
- <sup>44</sup> U.S. EPA. Pesticide Fact Handbook, Vol. 1 & 2. Noyes Data Corporation. Park Ridge, NJ, 1988.
- <sup>45</sup> Nimmo DR, McEwen LC. Pesticides. In: Calow P, ed. Handbook of Ecotoxicology. Blackwell Science, Oxford: 619-667, 1999.
- <sup>46</sup> Somerville L, Walker CH, eds. Pesticide Effects on Terrestrial Wildlife. Taylor & Francis, London, 1990
- <sup>47</sup> Khan MAQ, Lech JJ, Menn JJ, eds. Pesticide and Xenobiotic Metabolism in Aquatic Organisms. American Chemical Society, Washington DC, 1979.
- <sup>48</sup> Chambers JE. Toxicity of pesticides. In: Cocjerham LG, Shane BS, eds. Basic Environmental Toxicology. CRC Press, Boca Raton, FL: 185- 198, 1994.
- <sup>49</sup> Touart LW. Aquatic Mesocosm Tests to Support Pesticide Registration. EPA 540/09-88-035. USA EPA Office of Pesticide Programs. Washington, DC, 1988.
- <sup>50</sup> Murphy SD. Toxic effects of pesticides. In: Klaassen CD, Amdur MO, Doull J, eds. Macmillan Publishing Co, New York: 519-581, 1986.
- <sup>51</sup> Bull D. A Growing Problem: Pesticides and the Third World Poor. Oxfam publications, Oxford, 1982.
- <sup>52</sup> Metcalf & Eddy. Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, Reuse, 3rd Edition, Ch. 12, pp. 765-926, (1991).

- <sup>53</sup> Ευθύμιος Νταράκας. Όρια συγκεντρώσεις και αδρανοποίηση των τοξικών ρύπων για περιβαλλοντικά αποδεκτούς τρόπους διάθεσης ιλύος εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, Οκτώβριος 2006
- <sup>55</sup> U.S. EPA, Standards for the use or disposal of sewage sludge, 40 CFR part 503. In [http://www.access.gpo.gov/mara/cfr/cfrhtml\\_00/Title\\_40/40cfr503\\_00.htm](http://www.access.gpo.gov/mara/cfr/cfrhtml_00/Title_40/40cfr503_00.htm)
- <sup>56</sup> <http://www.tutorvista.com/content/chemistry/chemistry-iii/environmental-chemistry/soil-pollution.php>.
- <sup>57</sup> Β. Αντωνιάδης, Σημειώσεις μαθήματος Εισαγωγής στην Οικολογία
- <sup>58</sup> The composition and properties of soil. In: Williams I. Environmental Chemistry. Wiley & Sons, Chichester: 130-135 , 2001.
- <sup>59</sup> Soil and agricultural chemistry. In: Manahan SE. Fundamentals of Environmental Chemistry. Lewis Publishers, Boca Raton, FL: 516-543, 1993.
- <sup>60</sup> [www.enchantedlearning.com/geology/soil/](http://www.enchantedlearning.com/geology/soil/)
- <sup>61</sup> Sopher, C.D. and J.V. Baird. Soils and Soil Management. Reston, Prentice Hall, 1978.
- <sup>62</sup> Martin A. How toxic are toxic chemicals in soil? Critical Review. Environ Sci Technol, 29: 2713 2717, 1995.
- <sup>63</sup> Briggs GG. Predicting the behaviour of pesticides in soil from their physical and chemical properties. Phil Trans R Soc London B, 329: 375-382, 1990.
- <sup>64</sup> a) Somerville L, Walker CH. Pesticide Effects on Terrestrial Wildlife. Taylor & Francis, London, 1990;  
b) Somerville L, Greaves MP, eds. Pesticide Effects on Soil Microflora. Taylor & Francis, London, 1987.
- <sup>65</sup> Francis EC, Auerbach S, eds. Environment and Solid Wastes: Characterization, Treatment and Disposal. Butterworth, Woburn, MA, 1983.
- <sup>66</sup> Εδαφική Ρύπανση, Παρουσίαση Μαθήματος Κώστας Μαγκανάς, Επιβλέπων Μάρκος Μπωναζούντας, Αθήνα 2004

- <sup>67</sup> Robert Willis, William W-G.Yeh. Groundwater Systems Planning and Management, Prentice-Hall, Inc
- <sup>68</sup> Marc Bonazountas, David M. Hetrick, Paul T. Kostecki, Edward j Calabrese. Sesoil in Enviromental Fate and Risk Modeling.
- <sup>69</sup> G.W. Bruemmer, J. Gerth, U. Herms Z. Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils, Pflanzenernaehr. Bodenk. 149, 382-398 (1986)
- <sup>70</sup> Brummer, G., and Herms, U.: In: B. Vlrich and J. Pankrath (Eds.). Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems, 233-243, 1983.
- <sup>71</sup> P. Bonnissel-Gissingner, M. Alnot, J.J. Ehrhardt, Surface oxidation of pyrite as a function of pH, Environ. Sci. Technol. :32, 28–39, 1998.
- <sup>72</sup> P. A. Waller and W. F. Pickering, The effect of pH on the lability of lead and cadmium sorbed on humic particles.” Gem. Speciat. Bioavail. :5, 1 1-22, 1993.
- <sup>73</sup> K. Uta, W. Jens, Long-term effects of the Aznalco’ llar mine spill—heavy metal content and mobility in soils and sediments of the Guadamar river valley (SW Spain), Sci. Total Environ. :367, 855–871, 2006.
- <sup>74</sup> P. Gundersen, E. Steinnes, Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers, Water Res. :37, 307–318, 2003.
- <sup>75</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Cation\\_exchange\\_capacity](http://en.wikipedia.org/wiki/Cation_exchange_capacity)
- <sup>76</sup> James J. Camberato, Cation Exchange Capacity – Everything You Want to Know and Much More, Clemson University, Crop and Soil Environmental Science
- <sup>77</sup> <http://nmsp.css.cornell.edu/publications/factsheets/factsheet22.pdf>
- <sup>78</sup> [www.okstate.edu/artsci/botany/bisc3034/lnotes/micelle.jpg&imgrefurl](http://www.okstate.edu/artsci/botany/bisc3034/lnotes/micelle.jpg&imgrefurl)
- <sup>79</sup> <http://nick.oncrete.gr/static/notes/edafologia/simeiwseis.txt>
- <sup>80</sup> [http://www.aegean.gr/environment/antoniadis/Webantoniadis/courses\\_gr.htm](http://www.aegean.gr/environment/antoniadis/Webantoniadis/courses_gr.htm) Εδαφολογία: τα Εδάφη στα Οικοσυστήματα

- <sup>81</sup> E. Tipping, Modelling Ion Binding by Humic Acids, Colloids and Surfaces 73: 117-131, 1993 .
- <sup>82</sup> D. M. McKnight and R. L. Wershaw. Complexation of copper by fulvic acid from the Suwannee River-- Effect of counter-ion concentration. In Humic substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, properties, and proposed structures, pp 59-79, U.S. Geological Survey Open File Report 87-557, 1989.
- <sup>83</sup> J. H. Reuter and E. M. Perdue, Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters, Geochim. Cosmochim. Acta : 41,325-334, 1977.
- <sup>84</sup> M.L. Emile, R.P. Jonathan, The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter, Chemosphere. :37, 861-874, 1998.
- <sup>85</sup> Van der Sloot, H.A., Heasman, L., Quevauviller, Ph. Harmonization of leaching/ extraction tests, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- <sup>86</sup> Quevauviller, P., Lachia, M., Barahona, E., Rauret, G., Ure, A., Gomez, A. and Muntau, H.. Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil. The Science of total environment, 178, 127-132, 1996.
- <sup>87</sup> [http://postgrasrv.hydro.ntua.gr/gr/edmaterial/education/xenidis/Statheropoiisi\\_notes.pdf](http://postgrasrv.hydro.ntua.gr/gr/edmaterial/education/xenidis/Statheropoiisi_notes.pdf)
- <sup>88</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/EDTA>
- <sup>89</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/DTPA>
- <sup>90</sup> [http://www.aegean.gr/environment/antoniadis/Webantoniadis/ResearchMethods\\_gr.htm](http://www.aegean.gr/environment/antoniadis/Webantoniadis/ResearchMethods_gr.htm)
- <sup>91</sup> [www.epa.gov/](http://www.epa.gov/)
- <sup>92</sup> Fetter, C.W. Applied Hydrogeology: Macmillan College Publishing Co., NY, pp 461-470, 1994.
- <sup>93</sup> Freeze, R.A., Cherry, J.A. Groundwater: Prentice Hall, NJ, pp 402-408, 1979.

## **Κεφάλαιο 3**

### **«Αναλυτικές Τεχνικές Ανίχνευσης Βαρέων Μετάλλων»**

### 3.1 Εισαγωγή στις Αναλυτικές Τεχνικές

Η Αναλυτική Χημεία είναι ο εφαρμοσμένος κλάδος της Χημείας που έχει ως αντικείμενο εργασίας την εύρεση τόσο της χημικής σύστασης άγνωστων δειγμάτων ύλης όσο και την ποσότητα των ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα. Μια ποιοτική μέθοδος παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ταυτότητα των μοριακών και ατομικών ειδών, ουσιαστικά την επιβεβαίωση ύπαρξης ή απουσίας των στοιχείων ή των χημικών ενώσεων. Μια ποσοτική μέθοδος παρέχει αριθμητικές πληροφορίες ως προς την σχετική ποσότητα των προηγούμενων συστατικών.

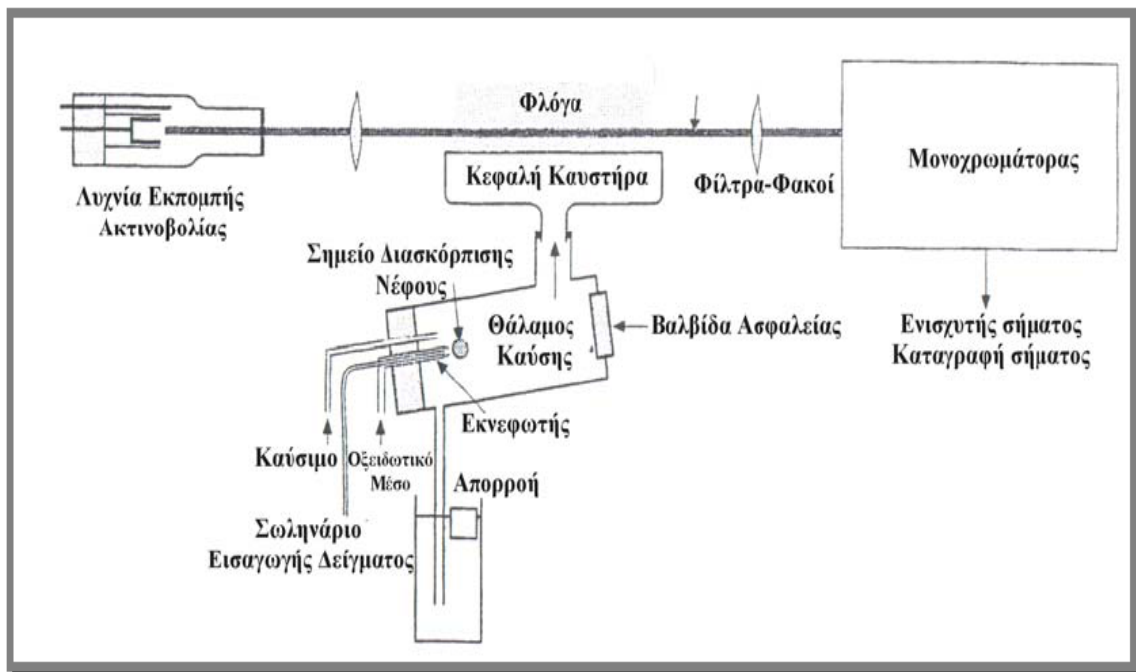
Η αλματώδης τεχνολογική ανάπτυξη στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα εφοδίασε σχεδόν όλες τις επιστήμες με πανίσχυρα όργανα ανάλυσης με υψηλή ακρίβεια και ευαισθησία, δίνοντας ταυτόχρονα το έναυσμα για μια «επανάσταση» στον κλάδο της αναλυτικής χημείας. Αυτές οι νεότερες μέθοδοι ανάλυσης και προσδιορισμού χημικών ουσιών είναι γνωστές ως ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης (instrumental methods of analysis) και ο λόγος για τον οποίο καθυστέρησε αυτή η ανάπτυξη οφειλόταν στην απουσία αξιόπιστης και απλής οργανολογίας.

Ο ρόλος ενός οργάνου αναλυτικής χημείας είναι να μετατρέπει την ιδιότητα που κρύβεται στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του αναλυτή σε πληροφορία την οποία μπορεί εύκολα ο ερευνητής να ερμηνεύσει. Μέχρι και σήμερα για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση δειγμάτων που περιέχουν ίχνη μετάλλων χρησιμοποιούνται 4 κυρίως αναλυτικές τεχνικές **η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης, η Ιοντική Χρωματογραφία, η Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS) και η Τεχνική Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (XRF)**. Στο τμήμα του κεφαλαίου που ακολουθεί θα πραγματοποιηθεί μια σύντομη περιγραφή των αναλυτικών αυτών τεχνικών.

### 3.2 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης

Η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Φ.Α.Α.) αποτελεί μια ευρείας εφαρμογή αναλυτική τεχνική για την ανίχνευση μετάλλων σε δείγματα. Με τις σημερινές δυνατότητες της τεχνολογίας, με την Φ.Α.Α. μπορούν να αναλυθούν πάνω από 70 στοιχεία σε ένα διάλυμα.<sup>1</sup> Η βασική αρχή λειτουργίας της στηρίζεται στη μέτρηση απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα, ενός στοιχείου, που βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση. Η ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου πραγματοποιείται συνήθως με **φλόγα** ή με **θερμαινόμενο κλίβανο**. Η διέγερση των ατόμων επιτελείται με απορρόφηση ακτινοβολίας η οποία παράγεται από μια εξωτερική πηγή και διαβιβάζεται μέσα από το νέφος των ατόμων. Το ποσοστό της ακτινοβολίας που απορροφάται εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων που βρίσκονται μέσα στη δέσμη φωτός. Αυτή αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται για μία ηλεκτρονιακή μετάπτωση από τη θεμελιώδη στη διεγερμένη κατάσταση.

Ένα τυπικό όργανο Ατομικής Απορρόφησης αποτελείται από: α) το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας β) το σύστημα ατομοποίησης γ) το οπτικό μέρος, δ) το ανιχνευτικό μέρος (Σχήμα 3.2.1).



Σχήμα 3.2.1: Διάταξη οργάνου ατομικής απορρόφησης.

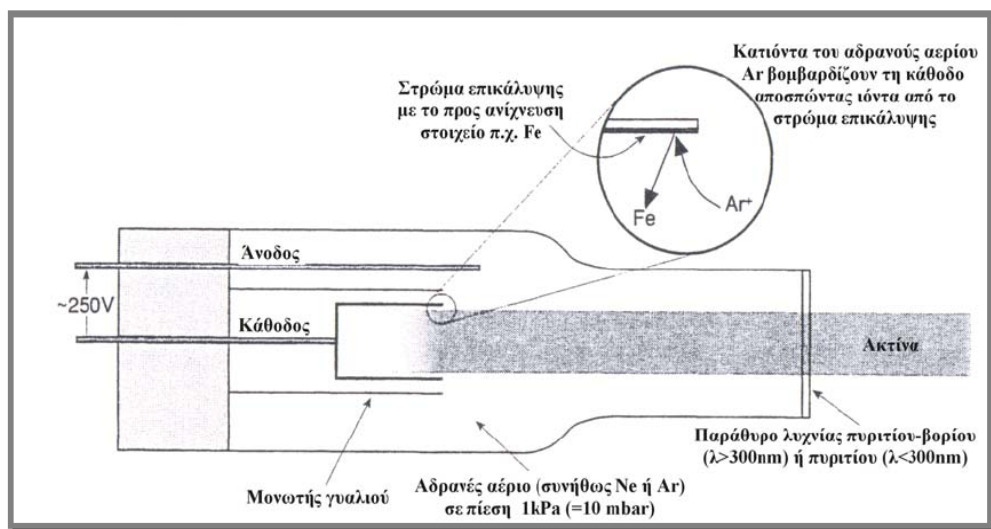


### 3.2.1 Σύστημα Εκπομπής Ακτινοβολίας

Στην Α.Α για κάθε στοιχείο που επιθυμεί να ανιχνεύσει ο ερευνητής απαιτείται συνήθως και διαφορετική πηγή ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος για το προσδιοριζόμενο στοιχείο. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες πηγές ακτινοβολίας είναι:

#### 1. Η Κυλινδρική Λυχνία Κοίλης Καθόδου (ΛΚΚ).

Η ΛΚΚ αποτελείται από γυάλινο σωλήνα γεμάτο με φέρον αέριο, συνήθως κάποιο ευγενές αέριο He ή Ar, που φέρει δύο ηλεκτρόδια από τα οποία η κάθοδος είναι κατασκευασμένη από το προσδιοριζόμενο στοιχείο. Εφαρμόζοντας ισχυρή τάση (περίπου 300V) στη λυχνία ιονίζεται το ευγενές αέριο και τα θετικά ιόντα που προσπίπτουν στην επιφάνεια της καθόδου προκαλούν την εξαέρωση και ατομοποίηση μέρους αυτής. Τα άτομα του στοιχείου που παράγονται μέσα στην κάθοδο διεγείρονται από την εκκένωση και εκπέμπουν την επιθυμητή χαρακτηριστική ακτινοβολία, είτε στο ορατό ή στο υπέρυθρο φάσμα, του προσδιοριζόμενου στοιχείου που υπάρχει στο εσωτερικό της (Σχήμα 3.2.2.1).



Σχήμα 3.2.2.1: Σχηματική αναπαράσταση της λυχνίας κοίλης καθόδου

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στο καυστήρα (ατομοποίηση). Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο Beer- Lambert.

$$A = -\log T = Cl\sigma$$

όπου

$A \rightarrow$  Η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

$T \rightarrow$  Η διαπερατότητα του δείγματος στην ακτινοβολία που εκπέμπεται

$l \rightarrow$  Η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

$\sigma \rightarrow$  Η μοριακή απορροφητικότητα (crosssection), η οποία αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρος του κάθε στοιχείου

$C \rightarrow$  Η συγκέντρωση του στοιχείου στο δείγμα

## 2. Η Λυχνία Εκκένωσης Άνευ Ηλεκτροδίων (ΛΕΑΗ)

Η διαφορά των συγκεκριμένων λυχνιών έγκειται στο τρόπο διέγερσης των ατόμων του στοιχείου, αφού στις ΛΕΑΗ η εκκένωση επιτυγχάνεται με μικροκύματα.

### 3.2.2 Σύστημα Ατομοποιήσεως

Ως ατομοποίηση αποκαλείται η διαδικασία εξαέρωσης των δειγμάτων από τις διαλυμένες σε αυτό ουσίες. Η απελευθέρωση τους συντελείται υποβάλλοντας το υπό μελέτη δείγμα σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Συνήθως ο ατομοποιητής αποτελείται από εκνεφωτή και φούρνο από γραφίτη.

### 3.2.3 Οπτικό Μέρος

Το οπτικό μέρος είναι ένας μονοχρωμάτορας ο οποίος είναι ένα πρίσμα ή ένα φράγμα, επιτρέποντας την διέλευση μόνο της επιθυμητής ακτινοβολίας.

### 3.2.4 Ανιχνευτικό Μέρος

Για την ανίχνευση χρησιμοποιείται συνήθως ένας φωτοπολλαπλασιαστής ο οποίος ανιχνεύει την ακτινοβολία, συλλέγει τον αριθμό των φωτονίων που συγκρούονται σε αυτόν και το μετατρέπει σε αναλογικό σήμα. Στην συνέχεια το σήμα αυτό ενισχύεται και καταγράφεται είτε σε ένα αναλογικό καταγραφέα ή σε ένα ψηφιακό υπολογιστή.

### 3.2.5 Παρεμποδίσεις στην Ατομική Απορρόφηση

Παρά την χρησιμότητα και ευκολία διεξαγωγής των μετρήσεων στην ατομική απορρόφηση πολλές φορές συναντούνται παρεμποδίσεις οι οποίες χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής για την αποφυγή σφαλμάτων στις μετρήσεις. Οι κυριότερες εξ αυτών είναι:

### 3.2.5.1 Φασματικές Παρεμποδίσεις

Ως φασματική παρεμπόδιση χαρακτηρίζεται η ακτινοβολία που προσπίπτει στον ανιχνευτή χωρίς να προέρχεται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο. Συνήθως οφείλονται σε ταινιωτά φάσματα εκπομπής των μοριακών σωματιδίων που υπάρχουν στη φλόγα ή σε μη ικανοποιητικό διαχωρισμό δύο φασματικών γραμμών όταν δεν χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας. Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι οι φασματικές αυτές παρεμποδίσεις είναι περιορισμένες στην Φ.Α.Α. καθώς το εύρος των ταινιών των ακτινοβολιών που εκπέμπονται από την πηγή είναι πολύ στενό με αποτέλεσμα να μην παρατηρούνται αλληλεπικαλύψεις.

### 3.2.5.2 Φυσικές Παρεμποδίσεις

Οι φυσικές παρεμποδίσεις οφείλονται στην αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων του διαλύματος από ηλεκτρολύτες ή οργανικές ουσίες.

### 3.2.5.3 Χημικές Παρεμποδίσεις

Οι χημικές παρεμποδίσεις οφείλονται στο σχηματισμό δύστηκτων ενώσεων του προσδιοριζόμενου στοιχείου με αποτέλεσμα η ατομοποίηση τους να συντελείται ατελώς. Για την ελαχιστοποίηση τους απαιτείται είτε αύξηση της θερμοκρασίας της φλόγας ή η προσθήκη κατάλληλου αντιδραστηρίου το οποίο ανταγωνίζεται το προσδιοριζόμενο στοιχείο για την παρεμποδίζουσα ουσία ή το συμπλοκοποιεί προς σύμπλοκα με χαμηλότερη τάση ατμών.

Όσον αφορά την ευαισθησία της μεθόδου αυτή κυμαίνεται από μερικά ppm σε μερικά ppb και ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της είναι η ταχύτητα και απλότητα ανάλυσης των δειγμάτων.

### 3.3 Ιοντική Χρωματογραφία

#### 3.3.1 Ιστορική Αναδρομή

Η τεχνική της χρωματογραφίας ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα από τον Ρώσο βοτανολόγο M. Tswett. Θεωρείται ως μια από τις πιο ισχυρές τεχνικές διαχωρισμού συστατικών πολύπλοκων μιγμάτων με τις εφαρμογές της να έχουν αυξηθεί με ραγδαίο ρυθμό τα τελευταία σχεδόν 50 χρόνια.

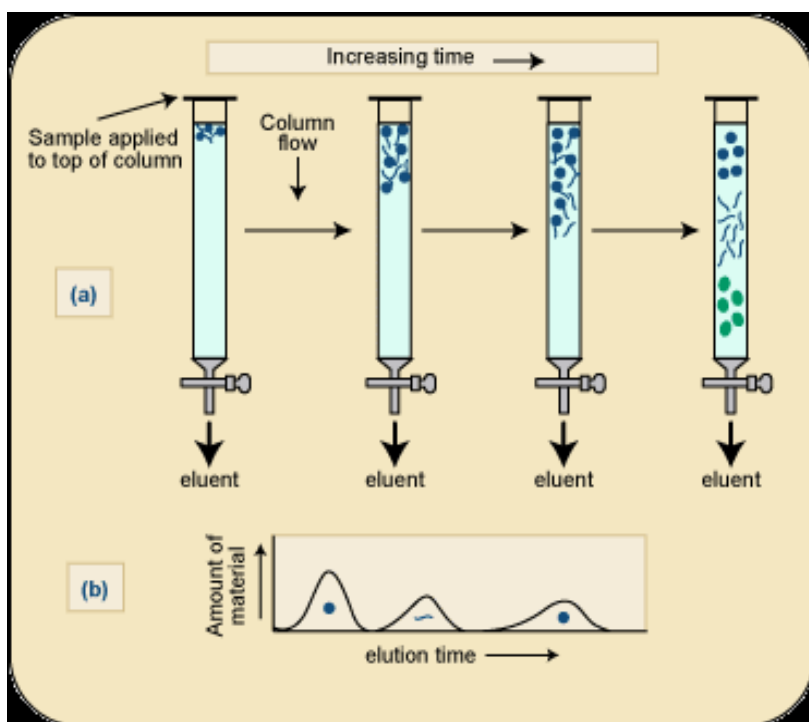
Ο όρος “ιοντική χρωματογραφία” εισήχθη στη διεθνή βιβλιογραφία το 1975 από τον H. Small, με σκοπό την περιγραφή μίας τεχνικής υγρής χρωματογραφίας διαχωρισμού ανόργανων ιόντων, όπου η στατική φάση της στήλης διαχωρισμού ήταν ιονανταλλακτική ρητίνη, το υγρό έκλουσης υδατικό διάλυμα ηλεκτρολυτών και ο ανιχνευτής αγωγιμομετρικός. Επιπρόσθετα στην διάταξη αυτή, για την βελτίωση του ορίου ανίχνευσης της τεχνικής κρίθηκε απαραίτητη η τοποθέτηση σε σειρά με τη στήλη διαχωρισμού μίας δεύτερης στήλης ιονανταλλακτικής ρητίνης, με δραστικές ομάδες αντίθετου φορτίου από τη στήλη για την εξουδετέρωση της κινητής φάσης.<sup>2</sup>

Τα αμέσως επόμενα χρόνια, υπήρξε σημαντική ανάπτυξη στην τεχνική της ιοντικής χρωματογραφίας, από την πλευρά των αναλυτικών εφαρμογών αλλά κυρίως εξαιτίας της αλματώδους ανάπτυξης της τεχνολογίας, με αποτέλεσμα να καταστούν εφικτοί προσδιορισμοί, τόσο οργανικών όσο και ανόργανων κατιόντων και ανιόντων ακόμη και πολύ ασθενώς ιονιζόμενων σωματιδίων.<sup>5</sup> Επιπροσθέτως αξίζει να σημειωθεί, ότι ο μηχανισμός διαχωρισμού ιόντων δεν περιορίζεται πλέον στον κλασικό ιονανταλλακτικό μηχανισμό, αλλά μπορούν να επιτευχθούν διαχωρισμοί με βάση μηχανισμό αποκλεισμού κατά μέγεθος (ion exclusion chromatography), με μηχανισμό ιοντικών αλληλεπιδράσεων (ion interaction chromatography) ή με συνδυασμό μηχανισμών για ταυτόχρονο προσδιορισμό ανιόντων και κατιόντων (πολυδιάστατη ιοντική χρωματογραφία). Πολύ σημαντική είναι επίσης η εισαγωγή στην ιοντική χρωματογραφία της τεχνολογίας των στηλών υψηλής απόδοσης, που βασίζονται σε πληρωτικά υλικά μικρής χωρητικότητας και μικρού μεγέθους σωματιδίων.

**Ως μέθοδος η Ιοντική Χρωματογραφία κρίνεται ιδιαίτερα κατάλληλη για την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων, κυρίως για τον προσδιορισμό της ιοντικής σύστασης ατμοσφαιρικών δειγμάτων, καθώς συνδυάζει μια σειρά από πλεονεκτήματα όπως η μικρή ποσότητα δείγματος, η επαναληψιμότητα και ακρίβεια.**<sup>3,4</sup>

### 3.3.2 Αρχή Λειτουργίας

Στην πλειοψηφεία των χρωματικών διαχωρισμών το υπό μελέτη δείγμα κινείται σε μια κινητή φάση, υγρή ή αέρια. Ακολούθως η κινητή φάση, η οποία περιλαμβάνει το δείγμα, διέρχεται μέσω μιας στατικής φάσης η οποία είναι καθηλωμένη σε μια στήλη ή σε μια στερεή επιφάνεια. Η ταχύτητα κίνησης των συστατικών της κινητής φάσης εξαρτάται από την ισχύς της αλληλεπίδρασης τους με την στερεή φάση. Επομένως όσο πιο ισχυρή είναι αυτή η αλληλεπίδραση τόσο ισχυρότερη είναι η κατακράτηση τους.<sup>5</sup>



3.3.2.1: Διάγραμμα απεικόνισης διαχωρισμού μίγματος ουσιών με χρωματογραφία έκλουσης στήλης.<sup>6</sup>

### 3.3.3 Οργανολογία Ιοντικής Χρωματογραφίας

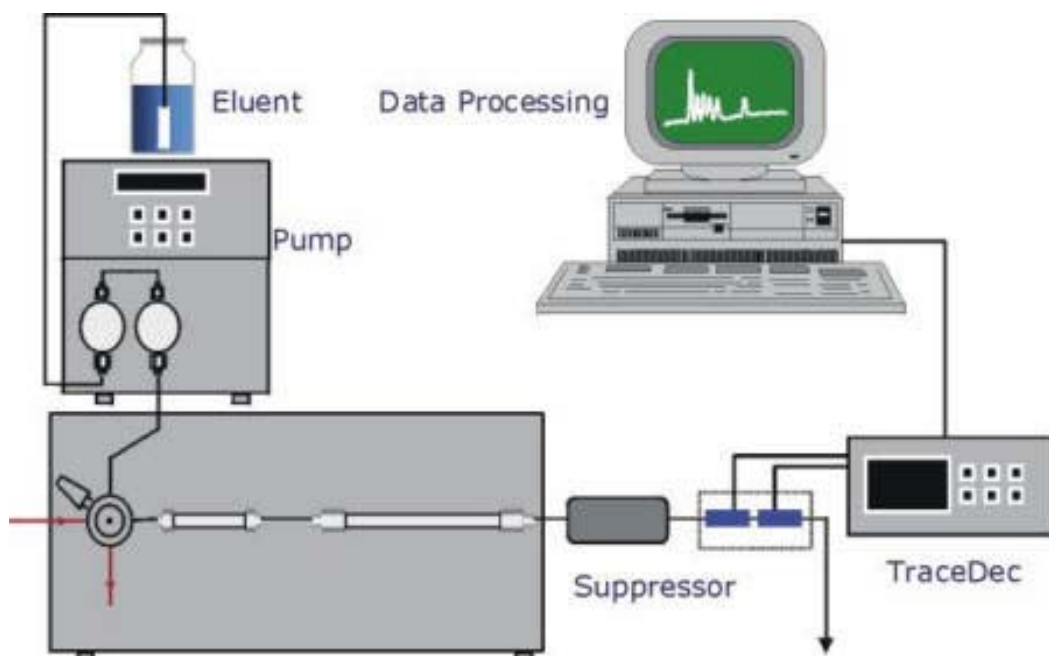
Ένα τυπικό σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας (Σχήμα 3.3.3.1) αποτελείται από επτά κυρίως τμήματα:

1. Τα δοχεία παροχής κινητής φάσης.\*
2. Την αντλία, η οποία καθορίζει τη ροή της κινητής φάσης με την παλινδρομική κίνηση ενός ή δύο πιστονιών, τα οποία τοποθετούνται σε σειρά ή παράλληλα.

\* Η σύσταση της κινητής φάσης μπορεί να είναι σταθερή (ισοκρατική έκλυση) ή μεταβαλλόμενη (βαθμιδωτή έκλυση) κατά τη διάρκεια του χρωματογραφικού διαχωρισμού.

3. Το σύστημα εισαγωγής δείγματος, το οποίο αποτελείται από βρόχο καθορισμένου όγκου και μπορεί να συνοδεύεται από σύστημα αυτόματης δειγματοληψίας.
4. Την αναλυτική στήλη, η οποία είναι υπεύθυνη για το χρωματογραφικό διαχωρισμό και συνήθως έχει ως υλικό στήριξης συμπολυμερές στυρενίου / διβινυλοβενζολίου με κάποιο ποσοστό σταυροδεσμών ή πηκτή διοξειδίου του πυριτίου (silica gel), όπου στην περίπτωση του ιονανταλλακτικού μηχανισμού το υλικό στήριξης έχει τροποποιηθεί χημικώς με την προσθήκη δραστικών ιονανταλλακτικών ομάδων.
5. Το σύστημα καταστολής, το οποίο μειώνει με χημικό, ηλεκτροχημικό ή ηλεκτρονικό τρόπο την αγωγιμότητα υποβάθρου και επομένως τοποθετείται, χωρίς να είναι πάντα απαραίτητο, μόνο στην περίπτωση που ο ανιχνευτής είναι αγωγιμομετρικός.
6. Τον ανιχνευτή
7. Το σύστημα ελέγχου, το λογισμικό επεξεργασίας και τη μονάδα αποθήκευσης των δεδομένων.

Με εξαίρεση το θάλαμο της αντλίας, το υλικό κατασκευής των τμημάτων της ιοντικής χρωματογραφίας είναι το οργανικό πολυμερές PEEK (Poly-Ether-Ether-Ketone), το οποίο είναι ανθεκτικό σε όλη την περιοχή του pH.



Σχήμα 3.3.3.1: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ιοντικής χρωματογραφίας.<sup>7</sup>

Η εισαγωγή της καθορισμένης ποσότητας του δείγματος γίνεται μέσω ενός βρόγχου, με τη βοήθεια ενός αυτόματου εισαγωγέα. Έπειτα το δείγμα εισέρχεται στην κατάλληλη στήλη ανιόντων ή κατιόντων, όπου και πραγματοποιείται ο ιοντικός διαχωρισμός. Ακολουθεί η στήλη καταστολής προκειμένου να επιτευχθεί καταστολή του σήματος του διαλύτη έκλυσης. Στη συνέχεια τα ιόντα διέρχονται από την κυψελίδα του ανιχνευτή (που όπως αναφέρθηκε είναι συνήθως αγωγιμομετρικού τύπου) και το σήμα τους καταγράφεται με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού. Με αυτή τη διαδικασία προκύπτει μια εικόνα, το χρωματογράφημα, από το οποίο προκύπτουν μετά από επεξεργασία οι συγκεντρώσεις των ιόντων.

Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός με το μηχανισμό της ιονανταλλαγής στηρίζεται, στο μερισμό μίας ουσίας μεταξύ δύο φάσεων και στη στιγμιαία αποκατάσταση χημικής ισορροπίας. Οι φάσεις που συμμετέχουν στον παραπάνω διαχωρισμό είναι: α) ένα διάλυμα ιόντων, με διαλύτη συνήθως νερό, υπό ροή (κινητή φάση) και β) ένα στερεό πολυμερές, με σχεδόν μηδενική διαλυτότητα στο διαλύτη της κινητής φάσης, που φέρει ιονισμένες δραστικές ομάδες (functional groups) χημικώς προσδεμένες στο πολυμερές υπόστρωμα (ιονανταλλάκτης). Η ηλεκτρική ουδετερότητα του ιονανταλλάκτη επιτυγχάνεται με την ύπαρξη ίσου και αντίθετου φορτίου προς τις δραστικές ομάδες αντισταθμιστικών ιόντων, τα οποία συγκρατούνται στη ρητίνη εξαιτίας ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τις δραστικές ομάδες.

### 3.3.4 Στήλες Ιοντικής Χρωματογραφίας

Οι ρητίνες ιονανταλλαγής είναι εν γένει το υλικό επιλογής για την πλήρωση στηλών ιοντικής χρωματογραφίας. Οι ρητίνες ιονανταλλαγής είναι αδιάλυτες ενώσεις οι οποίες περιέχουν ιόντα, ασθενώς συνδεδεμένα μεταξύ τους, ικανά να «ανταλλαχθούν» με άλλα ιόντα καθώς αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.<sup>8</sup> Μια ιονανταλλακτική ρητίνη αποτελείται από τρία κυρίως τμήματα:

1. Διαλυτό οργανικό ή ανόργανο υπόστρωμα,
2. Δραστικές ιονανταλλακτικές ομάδες (functional groups) και
3. Αντισταθμιστικά ιόντα αντίθετου φορτίου προς τις ιονανταλλακτικές ομάδες (counter ions), έτσι ώστε να διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα.

Η καταλληλότητα του υλικού πλήρωσης των στηλών ιοντικής χρωματογραφίας χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένα πρότυπα (standards) προκειμένου να είναι κατάλληλες ως υλικό πλήρωσης. Τα πρότυπα αυτά είναι: 1) ταχύτητα ανταλλαγής

των ιόντων όσο το δυνατόν μεγαλύτερη, 2) χημική σταθερότητα σε ευρεία περιοχή pH, 3) καλή μηχανική αντοχή και αντίσταση σε μεγάλες μεταβολές της οσμωτικής πίεσης και 4) αντίσταση στην αποσύνθεση κατά την πλήρωση και τη ροή της κινητής φάσης. Το υλικό που κυριαρχεί πλέον στις σύγχρονες στήλες ιοντικής χρωματογραφίας είναι τα οργανικά συμπολυμερή του στυρενίου, ενώ χρησιμοποιείται και η πηκτή διοξειδίου του πυριτίου.<sup>5</sup>

### 3.3.5 Οργανικά Πολυμερή ως Υποστρώματα Στατικών Φάσεων Στηλών Ιοντικής Χρωματογραφίας

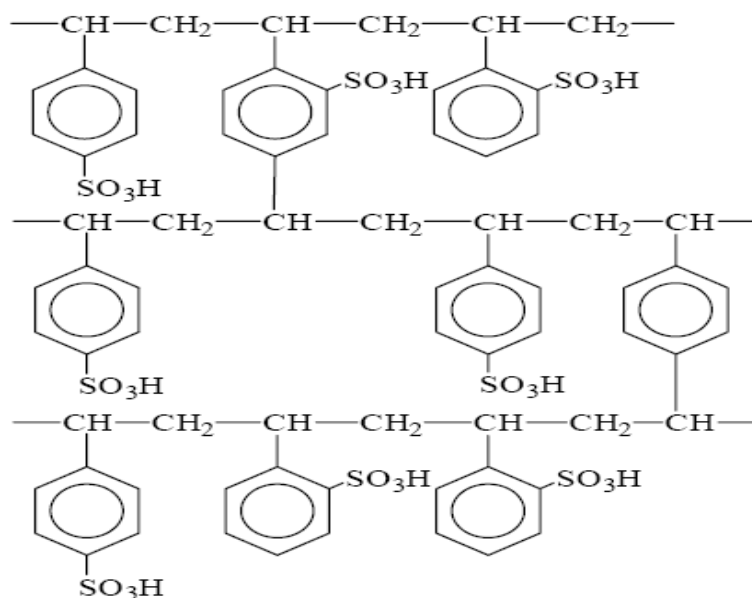
Υπάρχουν δύο ειδών πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα στατικών φάσεων στηλών ιοντικής χρωματογραφίας: α) τα πολυμερή τύπου πηκτής ή μικροπορώδη και β) τα μακροπορώδη πολυμερή. Η διαφορά στη δομή μεταξύ των δύο υλικών έχει σημαντική επίδραση στην ταχύτητα ιονανταλλαγής.<sup>5</sup> Τα πολυμερή τύπου πηκτής σχηματίζονται με το συμπολυμερισμό στυρενίου και διβινυλοβενζολίου παρουσία καταλύτη βενζυλοϋπεροξειδίου. Η ύπαρξη του διβινυλοβενζολίου είναι καταλυτική, καθώς βοηθάει στο σχηματισμό σταυροδεσμών, ο αριθμός των οποίων ελέγχεται με το ποσοστό της συγκέντρωσης του διβινυλοβενζολίου στο αρχικό μίγμα των μονομερών, προσδίδοντας στα σφαιρίδια μηχανική σταθερότητα. Για να γίνει το πολυμερές δραστικό ως προς τα ιόντα είναι απαραίτητη η σύνδεση δραστικών όξινων ή βασικών ομάδων στο πλέγμα, συνήθως όξινη σουλφονική ή τεταρτοταγείς αμίνες.<sup>5-9</sup>

Τα μακροπορώδη πολυμερή σχηματίζονται επίσης με το συμπολυμερισμό στυρενίου και διβινυλοβενζολίου. Σε αυτήν την περίπτωση όμως, έχει προστεθεί στο αρχικό μίγμα των μονομερών ένας διαλύτης μη αναμίξιμος με το νερό, αναμίξιμος με τα μονομερή, αλλά φτωχός διαλύτης για το τελικό πολυμερές. Ο διαλύτης κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού δημιουργεί σταγονίδια εντός του σχηματιζόμενου πολυμερούς με αποτέλεσμα τη δημιουργία πόρων μεγάλου μεγέθους στο τελικό πολυμερές. Τα πολυμερή αυτού του τύπου έχουν μεγάλο ποσοστό διβινυλοβενζολίου με αποτέλεσμα η ρητίνη να είναι αρκετά άκαμπτη. Οι μακροπορώδεις ρητίνες χρησιμοποιούνται για κατασκευή στηλών μεγάλης χωρητικότητας ή για ιοντική χρωματογραφία ζεύγους ιόντων.<sup>10</sup>



### 3.3.6 Κατιοανταλλακτικές Ρητίνες

Στις κατιοανταλλακτικές ρητίνες η συνήθως χρησιμοποιούμενη δραστική ομάδα είναι η σουλφονική ομάδα  $-\text{SO}_3^-$ , η οποία εισάγεται εκ των υστέρων στο πολυμερές υπόστρωμα. Ωστόσο, ο αριθμός των σουλφονικών ομάδων που θα εισαχθούν πρέπει να είναι ελεγχόμενος, διότι καθορίζει τη χωρητικότητα της ρητίνης. Εκτός από τη χρήση της σουλφονικής ομάδας, σημαντική εφαρμογή έχει και η χρήση της καρβοξυλικής ομάδας ( $-\text{COO}^-$ ). Η διαφορά σε σχέση με τη σουλφονική ομάδα είναι ότι επειδή τα καρβοξυλικά οξέα είναι ασθενή οξέα, ο βαθμός διάστασης των καρβοξυλικών ομάδων εξαρτάται από το pH, με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η ρύθμιση της χωρητικότητας της ρητίνης με ρύθμιση του pH της κινητής φάσης. Παράλληλα, ο μεγαλύτερος συντελεστής εκλεκτικότητας της ρητίνης προς το κατιόν του υδρογόνου καθιστά ευκολότερη την έκλουση ισχυρά συγκρατούμενων κατιόντων, όπως είναι τα πολυσθενή κατιόντα.

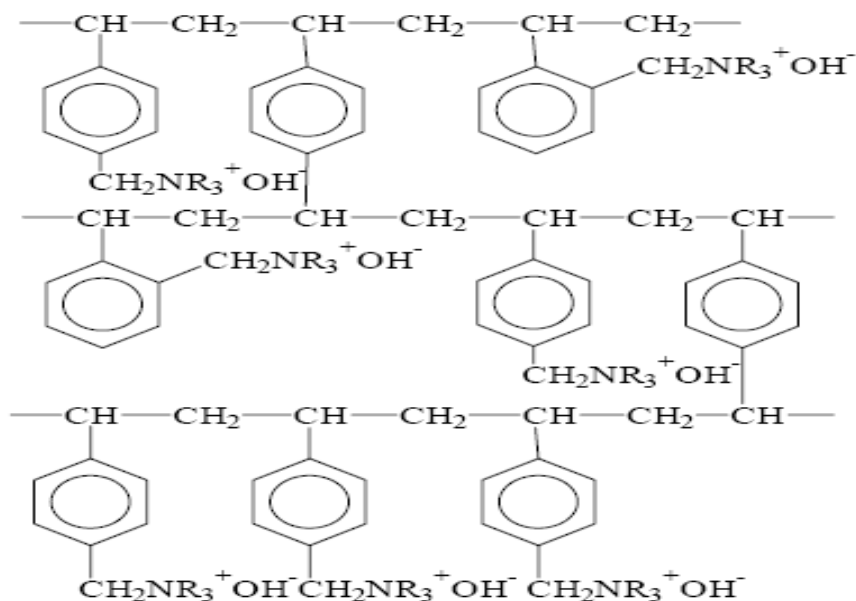


Σχήμα 3.3.6.1: Δομή κατιοανταλλακτικής ρητίνης πολυστυρενίου με διασταυρούμενη σύνδεση.<sup>11</sup>

### 3.3.7 Ανιοανταλλακτικές Ρητίνες

Η συνήθως χρησιμοποιούμενη ομάδα των ανιοανταλλακτικών ρητινών είναι το τεταρτοταγές αμμώνιο<sup>†</sup>  $^-\text{N}(\text{R})_3^+$ .<sup>5,12</sup> Η σημαντική διαφορά σε σχέση με τις κατιοανταλλακτικές στήλες είναι ότι δεν υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου της χωρητικότητας της ρητίνης.

<sup>†</sup> Παράλληλα, ως ασθενώς βασική ανιοανταλλακτική ομάδα μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τριτοταγής, η δευτεροταγής ή η πρωτοταγής αμινομάδα.



Σχήμα 3.3.7.1: Δομή ανιοανταλλακτικής ρητίνης πολυστυρενίου με διασταυρούμενη σύνδεση.

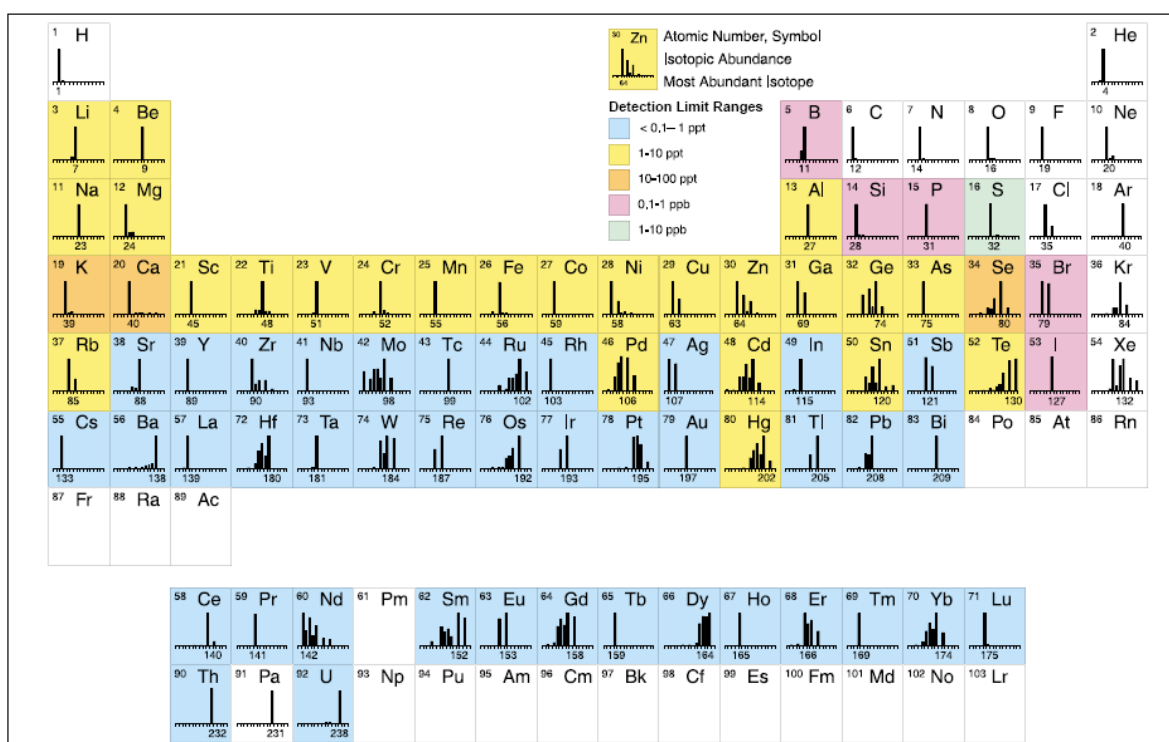
### 3.3.8 Άλλα Είδη Ιονανταλλακτικών στηλών

Εκτός από το υπόστρωμα συμπολυμερούς στυρενίου-διβινυλοβενζολίου, για την κατασκευή στηλών ιοντικής χρωματογραφίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί υπόστρωμα πηκτής διοξειδίου του πυριτίου. Το μέγεθος των πόρων, η ενεργή επιφάνεια και το pH της επιφάνειας της στατικής φάσεως εξαρτώνται από τις συνθήκες παρασκευής της. Τα ενεργά κέντρα προσροφήσεως είναι οι επιφανειακές ομάδες Si-O-H, που ενεργοποιούνται με θέρμανση της πηκτής στους 200<sup>0</sup>C για την εκδίωξη του νερού που προσροφάται από αυτές από την ατμόσφαιρα. Η πηκτική διοξειδίου του πυριτίου είναι ασθενής όξινη και για αυτό τον λόγο αλληλεπιδρά ισχυρά με βασικά συστατικά. Σημαντικό μειονέκτημα αυτών των στηλών είναι η χημική αστάθεια σε αλκαλικό περιβάλλον και η περιορισμένη δυνατότητα κατασκευής στηλών με σημαντικές διαφοροποιήσεις στη χωρητικότητα και την εκλεκτικότητα.<sup>13</sup>

Με περιορισμένη αλλά αυξανόμενη χρήση είναι οι στήλες που βασίζονται σε υπόστρωμα ακρυλικού. Οι στήλες αυτές είναι χημικώς περισσότερο σταθερές από τις στήλες πηκτής διοξειδίου του πυριτίου, αλλά λιγότερο σταθερές σε σχέση με τις ρητίνες πολυστυρενίου. Σημαντικό πλεονέκτημα αυτών των στηλών είναι ότι το σχήμα της κορυφής και ο χρόνος έκλουσης επηρεάζονται λιγότερο από τις ποσότητες των ιόντων, είναι δηλαδή περισσότερο ανεκτικές στο φαινόμενο της υπερφόρτωσης.

### 3.4 Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)

Η φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, ICP-MS, αναπτύχθηκε και διατέθηκε εμπορικά στις αρχές της δεκαετίας του 1980. Αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης λόγω των χαμηλών ορίων ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία, του υψηλού βαθμού εκλεκτικότητας, της σχετικά καλής επαναληψιμότητας και ακρίβειας, της δυνατότητας πολυστοιχειακής ανάλυσης και της δυνατότητας μέτρησης ισοτοπικών λόγων (Σχήμα 3.4.1).<sup>14-16</sup>

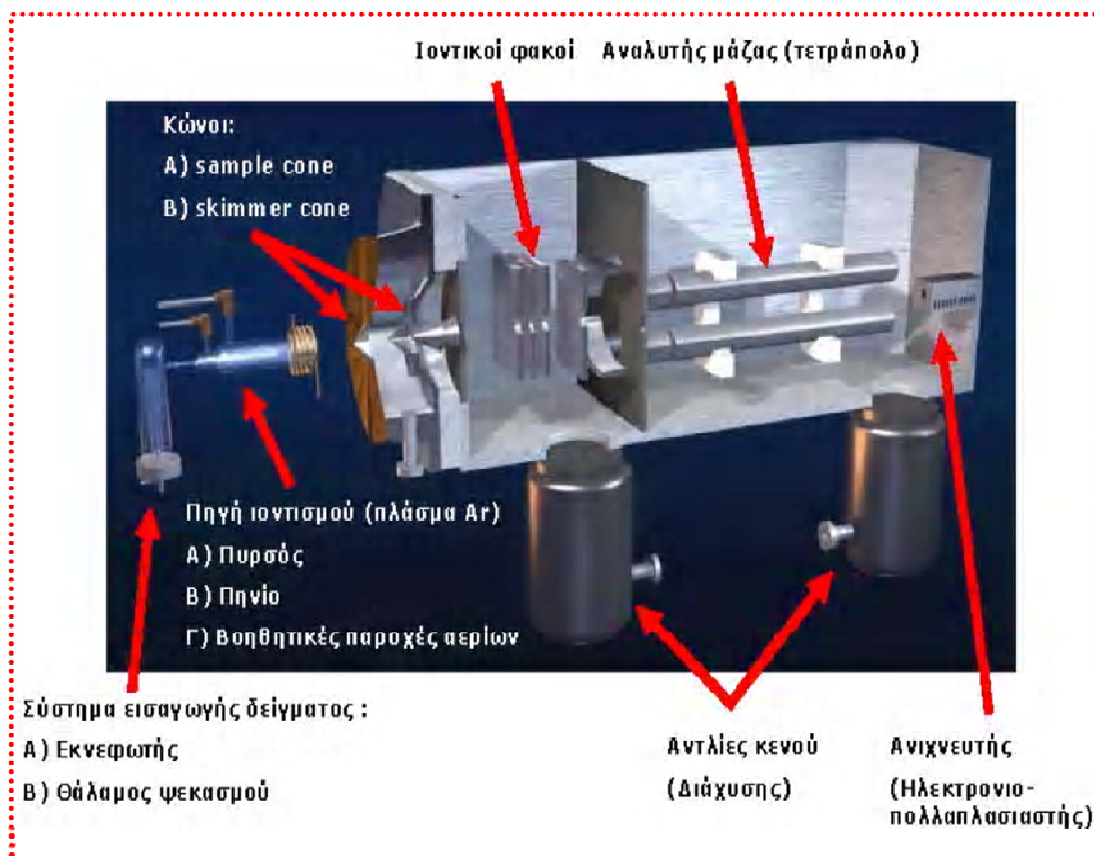


Σχήμα 3.4.1: Στοιχεία τα οποία είναι δυνατόν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS και προσεγγιστικά παρουσιάζονται τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής.<sup>17</sup>

Στο ICP-MS, το πλάσμα, που αποτελείται από ιόντα, ηλεκτρόνια και ουδέτερα μόρια, σχηματίζεται από αέριο αργό (Ar) και χρησιμοποιείται για την ατομοποίηση και τον ιονισμό του αναλύτη στο υπό εξέταση δείγμα. Τα παραγόμενα ιόντα διέρχονται μέσα από τα διάφορα τμήματα του οργάνου και καταλήγουν στον αναλυτή μάζας, όπου γίνεται ο διαχωρισμός των ισοτόπων με βάση το λόγο μάζας/φορτίο ( $m/z$ ).<sup>18</sup> Η ένταση μιας συγκεκριμένης κορυφής στο φάσμα μάζας, είναι ανάλογη με την ποσότητα του ισοτόπου στο δείγμα.<sup>19</sup>

### 3.4.1 Οργανολογία ICP-MS

Η οργανολογία ICP-MS αποτελείται από τρία βασικά μέρη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, την πηγή ιόντων (πλάσμα αργού) και τον αναλυτή μάζας (Σχήμα 3.4.1.1).



Σχήμα 3.4.1.1 Σχηματική αναπαράσταση των βασικών τμημάτων του ICP-MS.

✚ **Το σύστημα εισαγωγής δείγματος:** Ο μηχανισμός εισαγωγής υγρού δείγματος απαρτίζεται από δύο μέρη, τον εκνεφωτή (nebulizer) για τη δημιουργία αερολύματος (aerosol) και το θάλαμο εκνέφωσης (spray chamber) για τη διαλογή των σχηματιζόμενων σταγόνων. Το δείγμα εισάγεται στον εκνεφωτή (τυπική ταχύτητα ροής 1 mL/min), μέσω μιας αντλίας, η οποία εξασφαλίζει σταθερή ταχύτητα ροής. Στον εκνεφωτή, το δείγμα υπό την επίδραση ροής αερίου αργού, διασπάται σε ένα νέφος πολύ λεπτών σταγονιδίων και μετατρέπεται σε αερόλυμα. Το αερόλυμα κατόπιν οδηγείται στο θάλαμο εκνέφωσης, όπου γίνεται η διαλογή των σταγόνων, με τις μεγαλύτερες και βαρύτερες να οδηγούνται στα απόβλητα και τις μικρότερες να κατευθύνονται προς το πλάσμα. Η διαλογή των σταγόνων αποτελεί απαραίτητο στάδιο της ανάλυσης, αφού το πλάσμα δεν είναι ικανό να διασπάσει τις μεγάλες σταγόνες

και επομένως μόνο οι μικρότερες επιτρέπεται να εισέλθουν σε αυτό.<sup>20</sup> Ο πιο κοινός εκνεφωτής είναι ο πνευματικός (pneumatic nebulizer) ο οποίος εκμεταλλεύεται τη μηχανική δύναμη μιας ροής αερίου (πίεσης 20-30 psi) για το σχηματισμό του αερολύματος. Ανάλογα με τη γεωμετρία αλληλεπίδρασης υγρού αερίου, οι πνευματικοί εκνεφωτές διακρίνονται σε ομόκεντρους (concentric) και διασταυρούμενης ροής (cross-flow). Συνήθως, οι εκνεφωτές είναι κατασκευασμένοι από γυαλί ή πολυμερικά υλικά (ιδιαίτερα στην περίπτωση ισχυρά διαβρωτικών δειγμάτων).

✚ **Πηγή ιόντων (πλάσμα αργού)** : Τα κύρια μέρη που χρησιμοποιούνται για την πηγή είναι ο πυρσός πλάσματος (plasma torch), ένα πηνίο ραδιοσυχνοτήτων (πηνίο RF) και μια γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων (γεννήτρια RF). Ο πυρσός πλάσματος αποτελείται από τρεις ομόκεντρους αγωγούς, κατασκευασμένους από χαλαζία (quartz). Οι αγωγοί αυτοί είναι γνωστοί ως: εξωτερικός αγωγός (outer tube), ενδιάμεσος αγωγός (middle tube) και αγωγός εισαγωγής δείγματος (sample injector).<sup>21</sup> Μεταξύ εξωτερικού και ενδιάμεσου αγωγού διέρχεται αέριο αργό (Ar), το οποίο αποτελεί το αέριο πλάσματος και αφενός μεν συμβάλλει στη διατήρηση και σταθεροποίηση του πλάσματος, αφετέρου προστατεύει τον πυρσό από την υψηλή θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο πλάσμα.<sup>‡</sup> Μια δεύτερη ροή αργού διέρχεται μεταξύ ενδιάμεσου αγωγού και αγωγού εισαγωγής δείγματος και είναι αυτή που κατευθύνει το πλάσμα μέσα στον πυρσό. Τέλος, για την εισαγωγή του δείγματος στο κεντρικό τμήμα του πλάσματος χρησιμοποιείται μια τρίτη ροή αργού η οποία διέρχεται μέσα από τον εκνεφωτή, με σκοπό να εισάγει το δείγμα στο κεντρικό τμήμα του πλάσματος. Ο πυρσός είναι τοποθετημένος οριζόντια, στο κέντρο του πηνίου RF και σε απόσταση ~ 10-20 mm από την διεπιφάνεια πλάσματος-αναλυτή μάζας.<sup>22</sup>

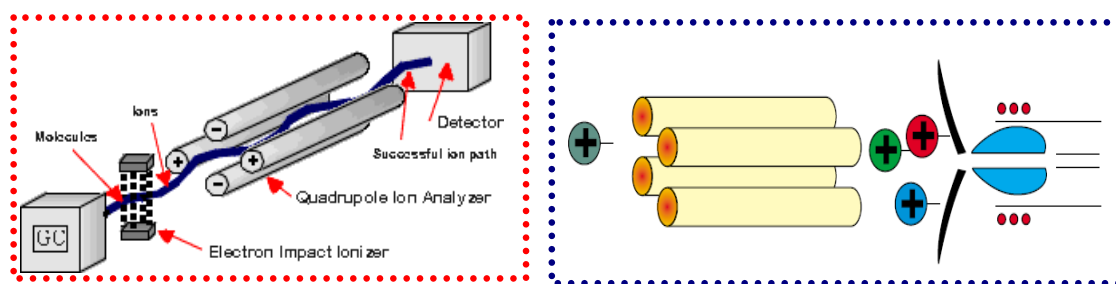
✚ **Αναλυτής μάζας** : Είναι η περιοχή που χωρίζει τα ιόντα σύμφωνα με το λόγο μάζας προς φορτίο (m/z). Ο αναλυτής μάζας (mass analyzer) είναι τοποθετημένος ανάμεσα στους φακούς εστίασης και τον ανιχνευτή και για τη σωστή λειτουργία του απαιτείται κενό της τάξεως των  $10^{-6}$  Torr. Για την επίτευξη τόσο χαμηλών πιέσεων συνήθως χρησιμοποιείται μία στροβιλομοριακή

<sup>‡</sup> Η θερμοκρασία του πλάσματος είναι περίπου 6000°C, δηλαδή περίπου ίση με την θερμοκρασία του ήλιου.

αντλία (turbomolecular pump). Στο εμπόριο διατίθενται 4 διαφορετικά είδη αναλυτών α) **το τετράπολο** το οποίο αποτελεί και το ευρέως χρησιμοποιούμενο σύστημα ανάλυσης, β) **οι αναλυτές διπλής εστίασης**, γ) **οι αναλυτές χρόνου πτήσεως** και δ) **το κελί πρόσκρουσης-αντίδρασης**.

### 3.4.2 Τετραπολικός Αναλυτής Μάζας (Quadrupole Mass Analyzer)

Το τετράπολο αποτελείται από τέσσερις ράβδους κυλινδρικού σχήματος, οι οποίες δρουν σαν ηλεκτρόδια και συνδέονται μεταξύ τους διαγώνια ώστε να σχηματίζουν ένα ζεύγος στον άξονα X και ένα στον άξονα Y. Συνήθως, είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα και μερικές φορές φέρουν επικάλυψη από κεραμικό υλικό για προστασία από τη διάβρωση. Κάθε ζεύγος ράβδων είναι συνδεδεμένο με μια πηγή συνεχούς και εναλλασσόμενης τάσης στην περιοχή ραδιοσυχνότητας (RF). Ανάλογα με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, ιόντα συγκεκριμένου λόγου  $m/z$  διέρχονται μέσω των ράβδων και εστιάζονται στον ανιχνευτή, ενώ τα υπόλοιπα ιόντα (με διαφορετικούς λόγους  $m/z$ ) εκτρέπονται από το τετράπολο. Η ικανότητα του τετραπόλου να διαχωρίζει διαφορετικές μάζες,<sup>§</sup> καθορίζεται από μία πλειάδα παραμέτρων, κατασκευαστικών κυρίως, όπως η διάμετρος και το μήκος των ράβδων, η συχνότητα RF, το κενό λειτουργίας του αναλυτή μαζών, τα δυναμικά RF και DC και η κινητική ενέργεια των ιόντων. Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 3.4.2.1) παρουσιάζεται απλοποιημένα η δομή ενός τετραπολικού αναλυτή μαζών.<sup>23</sup>



Σχήμα 3.4.2.1: Σχηματική αναπαράσταση του Τετραπολικού Αναλυτή Μαζών.<sup>24,25</sup>

<sup>§</sup> Η ικανότητα του τετραπόλου να διαχωρίζει διαφορετικές μάζες ονομάζεται διακριτική ικανότητα resolution.

### 3.5 Τεχνική Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων X (XRF)

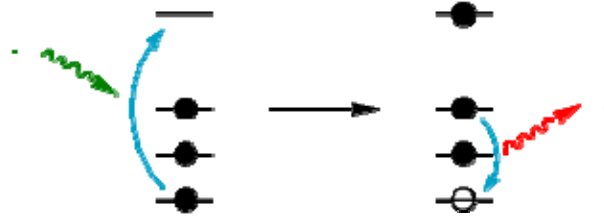
Μια εξίσου σημαντική αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για την ιοντική σύσταση των δειγμάτων είναι η Τεχνική της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων X (X-ray Fluorescence, XRF).<sup>26,27,28,29,30,31</sup> Το χαρακτηριστικό της τεχνικής είναι η μη καταστροφή του δείγματος, σε αντίθεση με τις περισσότερες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί συμπληρωματικά παρέχοντας στον ερευνητή την δυνατότητα ελέγχου και σύγκρισης της επαναληψιμότητας των μετρήσεων του προσαυξάνοντας την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων του.\*\*

#### 3.5.1 Αρχή Λειτουργίας XRF

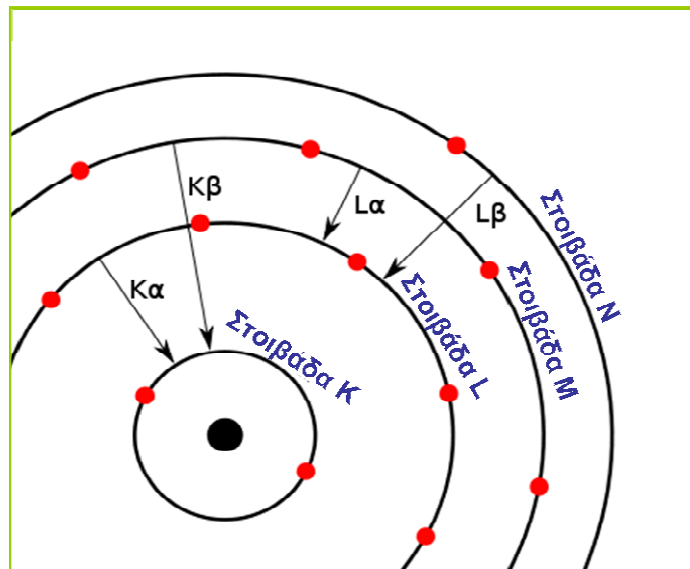
Η απορρόφηση ακτίνων X από το υπό μελέτη δείγμα προκαλεί τον ιονισμό των ηλεκτρονίων των ατόμων, παράγοντας ηλεκτρονιακά διεγερμένα ιόντα. (Σχήμα 3.5.1.1). Μετά από ένα σύντομο χρονικό διάστημα το ιόν επιστρέφει στην βασική του κατάσταση με μία σειρά ηλεκτρονικών μεταπτώσεων. Η ενέργεια που απελευθερώνεται είναι με την μορφή φωτονίων και αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά μεταξύ της διεγερμένης και βασικής κατάστασης, με αποτέλεσμα το υλικό να εκπέμπει ακτινοβολία X, φθορίζοντας (Σχήμα 3.5.1.2).<sup>32</sup> Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι το μήκος κύματος του φθορισμού είναι ελάχιστα μεγαλύτερο από αυτό της απορρόφησης καθώς στην πρώτη περίπτωση πραγματοποιείται μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο ενώ στην απορρόφηση απαιτείται η πλήρης απομάκρυνση του ηλεκτρονίου. Η ενέργεια που απαιτείται για τον ιονισμό του ατόμου είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτήν της μετάπτωσης του ηλεκτρονίου στην βασική κατάσταση, συνεπώς το φάσμα φθορισμού θα βρίσκεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος ( $E=hc/\lambda$ )<sup>††</sup>.<sup>5</sup>

\*\* Η τεχνική XRF χρησιμοποιείται συνήθως για την ποιοτική ταυτοποίηση στοιχείων με ατομικούς αριθμούς μεγαλύτερου του οξυγόνου.

†† Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των φωτονίων της απορρόφησης και της έκθεσης μεταφέρεται στους δονητικούς βαθμούς ελευθερίας και με τη μορφή θερμότητας.



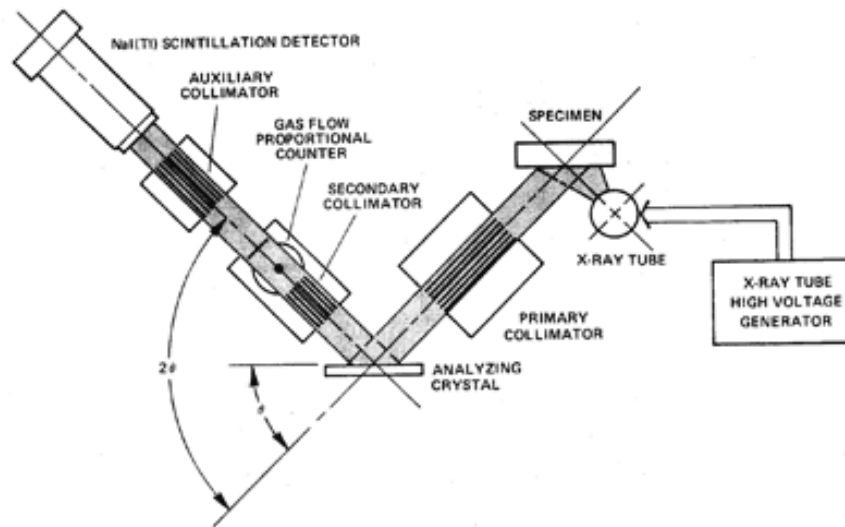
Σχήμα 3.5.1.1: Σχηματική αναπαράσταση απορρόφησης ακτινοβολίας X και ιοντισμού του ατόμου. Όταν το υπό μελέτη δείγμα εκτεθεί σε ακτίνες X τότε η ισχυρή ενέργεια που απορροφάει το άτομο έχει ως αποτέλεσμα τον ιονισμό του, δηλαδή την απομάκρυνση ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από το άτομο. Η απομάκρυνση του ηλεκτρονίου επιφέρει την ανακατανομή της ηλεκτρονική πυκνότητας του ασταθούς πλέον ατόμου και ηλεκτρόνια από υψηλότερα τροχιακά «πέφτουν» σε χαμηλότερης ενέργειας τροχιακά.



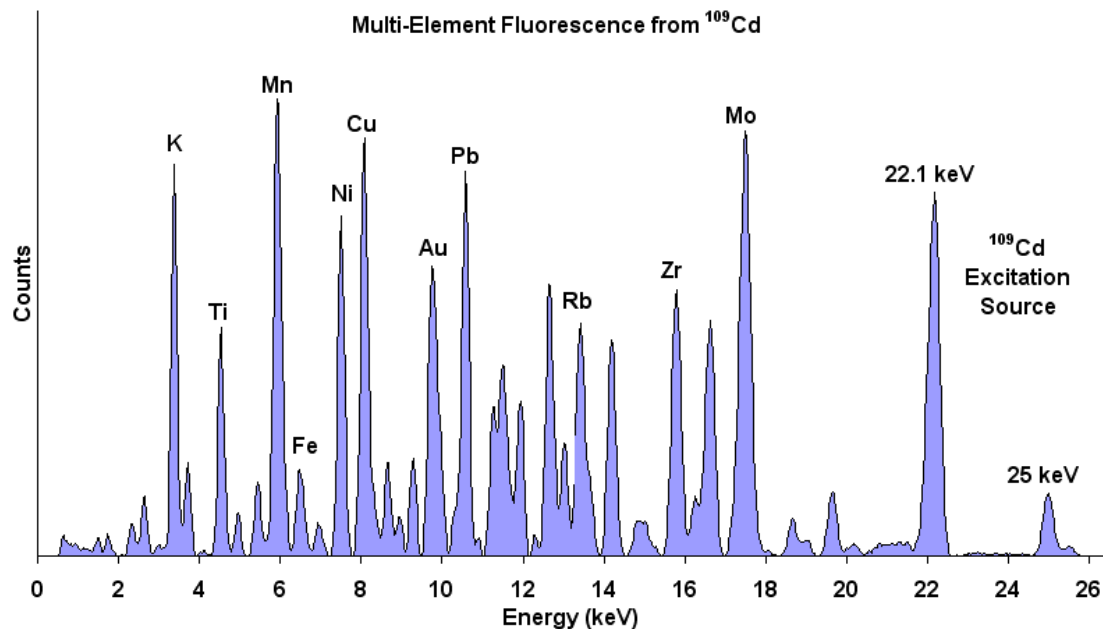
Σχήμα 3.5.1.2: Σχηματική αναπαράσταση των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων στο άτομο ασβεστίου. Οι κύριες μεταβάσεις παρατίθενται με τα εξής ονόματα: Μετάβαση από την L στην K στοιβάδα παραδοσιακά ονομάζεται Kα, Μετάβαση από την M στην K στοιβάδα παραδοσιακά ονομάζεται Kβ, Μετάβαση από την M στην L στοιβάδα παραδοσιακά ονομάζεται Lα.

Η ανάλυση της ακτινοβολίας φθορισμού επιτυγχάνεται είτε ταξινομώντας τις ενέργειες των φωτονίων (Energy-Dispersive Analysis) είτε διακρίνοντας το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (Wavelength-Dispersive Analysis). Αφού γίνει η κατηγοριοποίηση, η ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συνδέεται με το ποσοστό του κάθε στοιχείου στο δείγμα. Στα σχήματα που ακολουθούν, **Σχήμα 3.5.1.3 και Σχήμα 3.5.1.4**, παρατίθενται ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο XRF Wavelength-Dispersive Analysis καθώς επίσης και τυπικά φάσματα XRF πολυστοιχειακού δείγματος χρησιμοποιώντας ως πηγή διέγερσης στοιχειακό κάδμιο.





Σχήμα 3.5.1.3: Σχηματική αναπαράσταση ενός XRF φασματοφωτόμετρου. Μεταβάλλοντας την γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας στο δείγμα με την βοήθεια του γωνιομέτρου επιλέγεται το κατάλληλο μήκος κύματος σύμφωνα με τον νόμο του Bragg:  $n\lambda=2\sin(\theta)$ .<sup>33</sup>



Σχήμα 3.5.1.4: Τυπικό φάσμα XRF πολυστοιχειακού δείγματος χρησιμοποιώντας ως πηγή διέγερσης στοιχειακό κάδμιο  $^{109}\text{Cd}$  στον φασματογράφο ακτίνων X X-123.<sup>34</sup>

Οι μέθοδοι φθορισμού ακτίνων X παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Σε αντίθεση με τις περισσότερες αναλυτικές τεχνικές, οι φασματικές παρεμποδίσεις είναι σπάνιες και τα φάσματα φθορισμού που λαμβάνονται είναι

σχετικά απλά. Επιπροσθέτως, έχουν το πλεονέκτημα να μην καταστρέφουν το δείγμα που υπόκεινται σε ανάλυση<sup>††</sup> καθώς επίσης δύναται να χρησιμοποιηθούν και σε δείγματα διαφόρων διαστάσεων. Ωστόσο σημαντικό μειονέκτημα των τεχνικών αυτών είναι η χαμηλή ευαισθησία καθώς μπορούν να μετρηθούν συγκεντρώσεις της τάξεως των ppm. **Σημαντικά προβλήματα συναντώνται στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση στοιχείων ελαφρότερων του Βαναδίου (A.B=23) εξαιτίας του ανταγωνιστικού μηχανισμού της εκπομπής Auger ο οποίος μειώνει την ένταση φθορισμού του εκάστοτε στοιχείου.**

### 3.6 Σύγκριση Αναλυτικών τεχνικών

Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά των τεχνικών που αναφέρθηκαν καθώς επίσης και τα σημαντικότερα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματά τους.

---

<sup>††</sup> Εξαιτίας της ικανότητας των συγκεκριμένων μεθόδων να μην καταστρέφουν το δείγμα, μπορούν να εφαρμοστούν σε πολύτιμα αντικείμενα όπως οι πίνακες ζωγραφικής τα αρχαιολογικά ευρήματα τα κοσμήματα κ.α.

Τεχνική Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων

Όνομα	Φασματοσκοπία Ατομική Απορρόφηση (Atomic Absorption Spectroscopy)	Ιοντική Χρωματογραφία (Ion Chromatography)	Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (XRF)
Ακτινοβολία διέγερσης	Φωτόνια στο Uv/Vis			Ακτίνες X
Πληροφορίες βάθους	Όχι	Όχι	Όχι	Χαρακτηριστικά φωτόνια ακτίνων X
Χωρική Ανάλυση	Όχι	Όχι	50-110μm (laser)	500Å <sup>0</sup> -10μm
Όριο ανίχνευσης	0.1ppb-100ppm		10ppt-10ppb	1-10ppm
Ανιχνεύσιμα μέταλλα	Όλα		Li-U	Li-U
Ποσοτική ανάλυση	Ναι	Ναι	Ναι, 2-10%	Ναι, υψηλής ακρίβειας
Απεικόνιση	Όχι	όχι	Ναι	Ναι
Σχεδίαση-χαρτογράφηση	Όχι	Όχι	Όχι	Ναι
Κατάσταση ύλης δείγματος	Στερεά, υγρά, αέρια	Στερεά και υγρά	Στερεά και υγρά	Στερεά και υγρά με χαμηλή τάση ατμών
Εφαρμογή σε γεωλογικά και περιβαλλοντικά δείγματα	Ναι	Ναι	Ναι	Ναι
Εφαρμογή - Εξαγόμενες Πληροφορίες	Στοιχειακή ανάλυση σε κατάλληλα δείγματα ή σε εξαμιζόμενα στερεά.		Στοιχειακή ανάλυση, ισοτοπική ανάλυση.	Στοιχειακή ανάλυση
Πλεονεκτήματα	α)Ακριβής επαναλήψιμη β)Χαμηλά όρια ανίχνευσης και όρια	α)Μικρή ποσότητα δείγματος β)Επαναληψιμότητα και ακρίβεια	α)Πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης β)Υψηλή ακρίβεια γ)Ευρεία εφαρμοστικότητα δ)Μερικές πληροφορίες για τη δομή του δείγματος, ισοτοπική ανάλυση	α)Ανίχνευση πολλών στοιχείων β)Δεν καταστρέφεται το υπό μελέτη δείγμα γ)Σχηματική αναπαράσταση και απεικόνιση
Μειονεκτήματα	α)Παρέχει μόνο στοιχειακές πληροφορίες β) Μπορεί να ανιχνευτεί ένα στοιχείο κάθε φορά γ)Παρουσιάζονται παρεμπόδισεις στην ανάλυση		α)Καταστροφή του δείγματος β)Απαιτείται η δημιουργία υψηλού κενού	α)Μόνο στοιχειακή ανάλυση β)Υψηλότερα όρια ανίχνευσης
Διαθεσιμότητα	Ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική	Ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική	Κοινή τεχνική αλλά όχι ευρέως χρησιμοποιούμενη	Κοινή τεχνική αλλά όχι ευρέως χρησιμοποιούμενη

Πίνακας 3.4.2: Συγκεντρωτικός πίνακας των χαρακτηριστικών που διέπουν τις αναλυτικές τεχνικές που αναφέρθηκαν στο παραπάνω τμήμα του κειμένου.<sup>35</sup>

## Βιβλιογραφία

---

- <sup>1</sup> Ν. Χανιωτάκης, Γ. Σαριδάκης, Εγχειρίδιο Εργαστηρίων Αναλυτικής Χημείας.
- <sup>2</sup> [http://www.chem.uoa.gr/courses/analtechn/SAT\\_ion\\_chromatography\\_1.pdf](http://www.chem.uoa.gr/courses/analtechn/SAT_ion_chromatography_1.pdf)
- <sup>3</sup> Pfaff, J.M., Brockhoff, C.A., and O'Dell, J.W. The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography. Method 300.0A, U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring Systems Lab., Cincinnati, Ohio, 1994.
- <sup>4</sup> Lynch, A. J. Manual for the Analysis of Discrete Ambient Air Samples. British Columbia Environmental Laboratory, Air Resources Branch, Ministry of Environment, 1995
- <sup>5</sup> D. A. Skoog, F. James Holler, T. A. Nieman, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης μετάφραση 5ης έκδοσης.
- <sup>6</sup> [http://serc.carleton.edu/microbelife/research\\_methods/biogeochemical/ic.html](http://serc.carleton.edu/microbelife/research_methods/biogeochemical/ic.html)
- <sup>7</sup> <http://www.istech.at>
- <sup>8</sup> Terms Relating to Reactions of Polymers and to Functional Polymeric Materials (IUPAC Recommendations 2003)
- <sup>9</sup> <http://web.virginia.edu/Heidi/chapter4/chp4.htm>
- <sup>10</sup> Θ.Π. Χατζηγιάννου, Μ.Α. Κούππαρης, Ενόργανη Ανάλυση, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2000.
- <sup>11</sup> <http://nzic.org.nz/ChemProcesses>
- <sup>12</sup> <http://www.freewebs.com/amtomson/background.htm>
- <sup>13</sup> Καργάκης, Γεώργιος. Πτυχιακή Εργασία Συντήρηση και Προβλήματα Λειτουργίας Συστημάτων Υγρής Χρωματογραφίας, HPLC, Ηράκλειο 2004
- <sup>14</sup> K. E. Jarvis, A.L.Gray, and R.S.Houk, Handbook of Inductively Coupled Plasma mass spectrometry
- <sup>15</sup> Barefoot, R.R. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. At. Spectrom, 1998 13:1077–1084.
- <sup>16</sup> Bacon, J.R., J.S. Crain, A.W. McMahon, and J.G. Williams. Atomic spectrometry Atomic mass spectrometry. J. Anal. At. Spectrom. 1997, 12:R407–R448.

- <sup>17</sup> [http://las.perkinelmer.com/Content/TechnicalInfo/TCH\\_ICPMSThirtyMinuteGuide.pdf](http://las.perkinelmer.com/Content/TechnicalInfo/TCH_ICPMSThirtyMinuteGuide.pdf)
- <sup>18</sup> De la Guardia, M., and S. Garrigues. Strategies for the rapid characterization of metals and organic pollutants in solid wastes and contaminated soils by using mass spectrometry. *TrAC Trends Anal. Chem* 1998, 17:263–272.
- <sup>19</sup> D. Selvakumar R. Singh M. Nasim G. N. Mathur, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 2005, 180:1011–1017
- <sup>20</sup> L. C. Bates and J. W. Olesik, Characterization of aerosols produced by pneumatic nebulizers for inductively coupled plasma sample introduction: effect of liquid and gas flow rates on volume based drop size distributions, *J. Anal. At. Spectrom* 1990, 5: 239-247
- <sup>21</sup> R. S. Houk, V. A. Fassel and H. J. Svec. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Dyn. Mass Spectrom.*, 1990, 5: 419-424.
- <sup>22</sup> Robert Thomas, *A Beginner's Guide to ICP-MS, Part I*
- <sup>23</sup> E. G. Stephanou, in *Introduction to Modern Mass Spectrometry I*, 2005.
- <sup>24</sup> <http://minerals.cr.usgs.gov/icpms>
- <sup>25</sup> <http://ael.gsfc.nasa.gov>
- <sup>26</sup> Roberts, D.R., A.C. Scheinost, and D.L. Sparks. Zinc speciation in a smelter-contaminated soil profile using bulk and microspectroscopic techniques. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36:1742-1750
- <sup>27</sup> Perry, D.L., A.C. Thompson, R.E. Russo, X.L. Mao, and K.L. Chapman. Characterization of quaternary metal oxide films by synchrotron X-ray fluorescence microprobe. *Appl. Spectrosc.* 1997, 51:1781-1783
- <sup>28</sup> Hansel, C.M., S. Fendorf, S.R. Sutton, and M. Newville. Characterization of Fe plaque and associated metals on the roots of mine waste impacted aquatic plants. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35:3863-3868
- <sup>29</sup> Togunaga, T.K., S.R. Sutton, and S. Bajt. Mapping of selenium concentrations in soil aggregates with synchrotron X-ray fluorescence microprobe. *Soil Sci*, 1994 158:421-434

<sup>30</sup> Sutton, S.R., M.L.Rivers, S. Bajt, K. Jones, and J.V. Smith. Synchrotron X-ray Fluorescence microprobe-A microanalytical instrument for trace element studies in geochemistry, cosmochemistry, and the soil and environmental science. Nucl. Instrum.Methods Phys.Res.Sect.A 1994, 347:412-416.

<sup>31</sup>Anderson, P., J.C Elliot, C.R. Thomas, and F. Vanlangevelde. Study of diffusion coefficient in multicomponent solution using the Daresbury Synchrotron X-ray fluorescence microprobe. X-ray spectrum. 1993, 22:265-271

<sup>32</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_fluorescence](http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence).

<sup>33</sup> [archaeometry.missouri.edu/xrf\\_overview.html](http://archaeometry.missouri.edu/xrf_overview.html)

<sup>34</sup> <http://www.amptek.com/x123.html>.

<sup>35</sup> J. J. D'Amore, S. R. Al-Abed, K. G. Scheckel, and J. A. Ryan Methods for Speciation of Metals in Soils: A Review J. Environ. Qual., 2005, VOL. 34.

## **Κεφάλαιο 4**

### **«Ανατομία και Φυσιολογία των Φυτών»**

### 4.1 Εισαγωγή

Στόχος του παρόντος τμήματος της εργασίας, αποτελεί η αναφορά των μηχανισμών μέσω των οποίων τα φυτά απορροφούν τα θρεπτικά συστατικά από το έδαφος και την ατμόσφαιρα. Η γνώση αυτών των μηχανισμών είναι απαραίτητη για την κατανόηση των διαδικασιών που εμπλέκονται στην τεχνική της φυτοεξυγίανσης, η οποία αποτελεί και το βασικό στόχο της εργασίας. Ωστόσο προτού αναφερθούν οι μηχανισμοί κρίνεται απαραίτητο να περιγραφούν τα γενικά χαρακτηριστικά της ανατομίας, φυσιολογίας των φυτών και οι παράγοντες οι οποίοι ρυθμίζουν την ανάπτυξη τους.

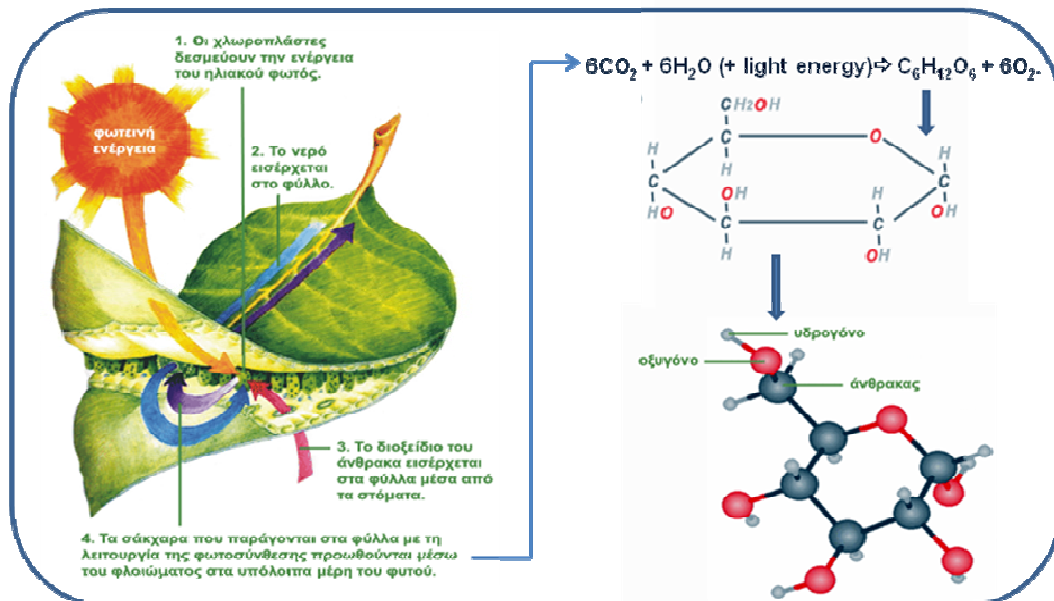
### 4.2 Ρυθμιστές της Αύξησης των Φυτών

Ως αύξηση ορίζεται η μη αναστρέψιμη μεγέθυνση ή διόγκωση που συνοδεύεται από βιοσύνθεση νέων πρωτοπλασματικών συστατικών. Η αύξηση των φυτών συντελείται μέσω δύο διαδικασιών την κυτταρική διαίρεση και την κυτταρική επιμήκυνση. Η κυτταρική διαίρεση αποτελεί το πρώτο στάδιο αύξησης όπου δημιουργούνται δύο θυγατρικά κύτταρα από ένα μητρικό και διογκώνονται μέχρι να φτάσουν το μέγεθος του μητρικού κυττάρου. Κατά το δεύτερο στάδιο, την κυτταρική επιμήκυνση, παρατηρείται περαιτέρω αύξηση του μεγέθους των νέων κυττάρων όπου ουσιαστικά τα θυγατρικά υπερβαίνουν το μέγεθος του μητρικού κυττάρου.

Στις γενετικές πληροφορίες κάθε έμβιου οργανισμού υπάρχουν συγκεκριμένες «εντολές» που σχετίζονται με την ανάπτυξή του. Ωστόσο ο φαινότυπος του φυτού, ο οποίος είναι αποτέλεσμα της γενετικής του σύστασης και αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξή του, επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες του περιβάλλοντος όπου αναπτύσσεται το φυτό. Οι περιβαλλοντικές αυτές συνθήκες που επικρατούν και ρυθμίζουν εν μέρει την ανάπτυξη των φυτών, ονομάζονται **εξωτερικοί παράγοντες**, οι κυριότεροι εκ των οποίων είναι:

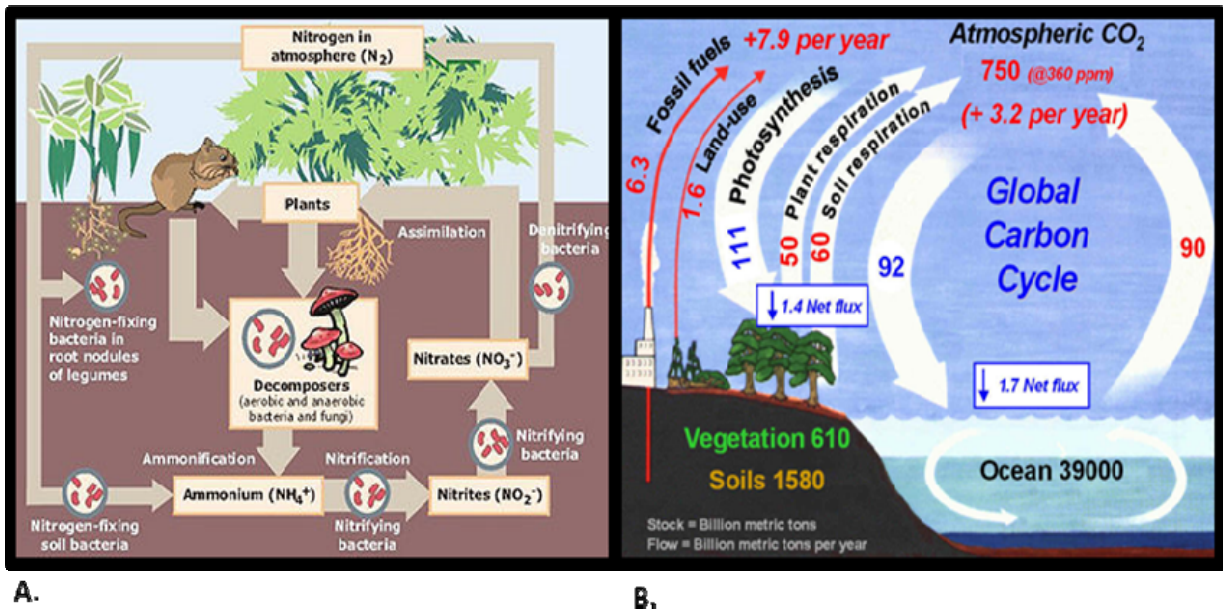
- ✚ **Η παρουσία φωτός**, καθώς είναι απαραίτητη για τη διεξαγωγή της φωτοσύνθεσης, διαδικασία κατά την οποία παράγονται ενώσεις αναγκαίες για την ανάπτυξη του φυτού (Σχήμα 4.2.1).<sup>1-5</sup>





Σχήμα 4.2.1: Η διαδικασία της φωτοσύνθεσης και η γλυκόζη που παράγει.

- ✚ **Η θερμοκρασία περιβάλλοντος.** Το κάθε φυτικό είδος έχει ένα ανώτατο και ένα κατώτατο όριο θερμοκρασίας πέρα από τα οποία η ανάπτυξή του είτε πραγματοποιείται με δυσκολία είτε σταματάει. Όταν η θερμοκρασία περιβάλλοντος απαντάται μεταξύ αυτών των δύο οριακών τιμών, άριστη θερμοκρασία, η ανάπτυξη των φυτών φτάνει στο μέγιστο.
- ✚ **Το νερό,** το οποίο είναι βασικό συστατικό των ιστών του φυτού καθώς αποτελεί το 75-85% του βάρους του φυτικού βλαστικού σώματος.
- ✚ **Τα θρεπτικά συστατικά,** οργανικά και ανόργανα, του αέρα και του εδάφους, τα οποία προσλαμβάνονται από τα φύλλα και από τις ρίζες των φυτών. Η σπουδαιότητα των ανόργανων θρεπτικών συστατικών και κυρίως των μετάλλων στην ανάπτυξη των φυτών αναλύεται σε επόμενο τμήμα του κεφαλαίου.
- ✚ **Ο αέρας** και ειδικότερα, το Άζωτο ( $\text{N}_2$ ), το Οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ) και το Διοξείδιο του Άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), τα οποία συμμετέχουν σε καταλυτικούς κύκλους (κύκλος αζώτου, κύκλος άνθρακα), (Σχήμα 4.2.2) με τελικά προϊόντα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη του φυτού.

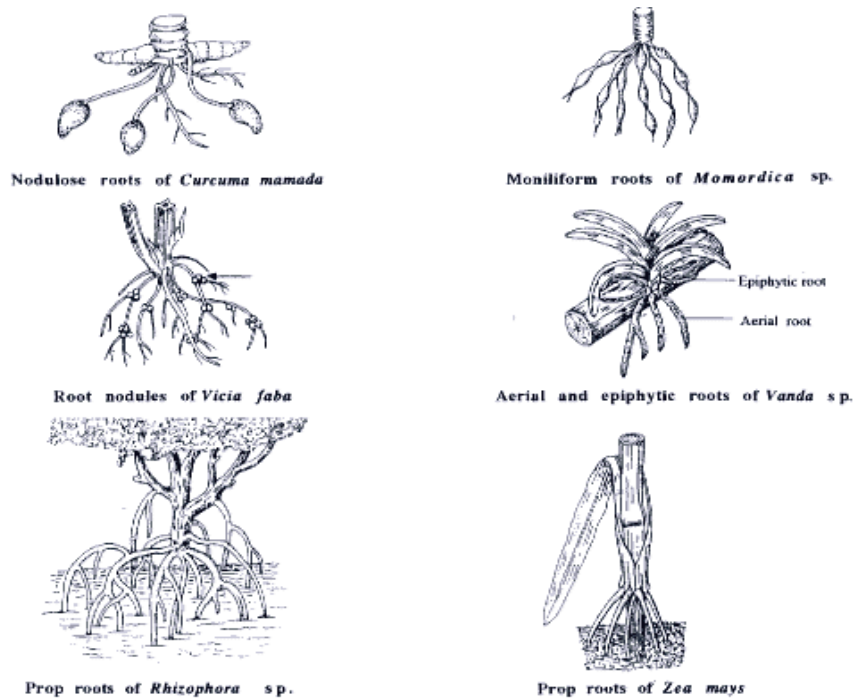


Σχήμα 4.2.2: Σχηματική αναπαράσταση των καταλυτικών κύκλων α) Του αζώτου, β) Του άνθρακα.<sup>6,7</sup>

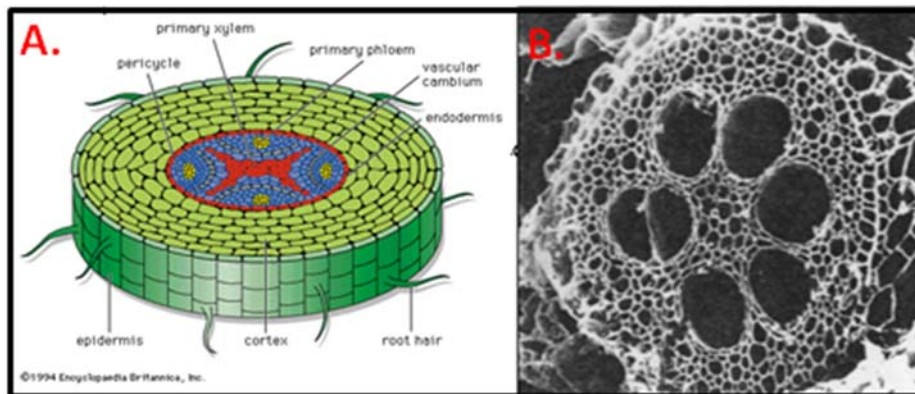
### 4.3 Φυσιολογία Φυτών

#### 4.3.1 Ριζικό σύστημα: Δομή και Φυσιολογία της Ρίζας

Το ριζικό σύστημα του φυτού αποτελεί ένα ευρύτατα διακλαδισμένο υπόγειο όργανο, μέσω του οποίου πραγματοποιείται η απορρόφηση του νερού και των θρεπτικών στοιχείων. Η ρίζα παρέχει την ικανότητα στήριξης του φυτού, επιτρέπει την αποθήκευση θρεπτικών ουσιών και αλληλεπιδρά μέσω φυσικών και χημικών διεργασιών με το έδαφος.<sup>8</sup> Το μέγεθος του ριζικού συστήματος γενικά είναι ανάλογο με το μέγεθος και το σχήμα του υπέργειου τμήματος και επηρεάζεται από το είδος του φυτού και τις περιβαλλοντικές συνθήκες ανάπτυξης.<sup>9</sup> Η ανάπτυξη των φυτικών ριζών, παρουσιάζει μεγάλη ποικιλομορφία μεταξύ των διαφόρων ειδών όπως παρατηρείται και στις εικόνες που ακολουθούν. (Σχήμα 4.3.1.1-A και 4.3.1.1-B).



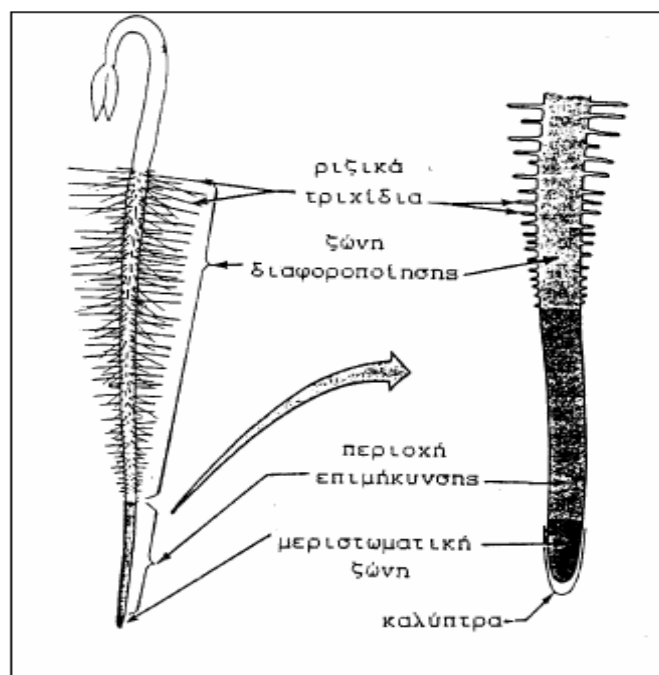
Σχήμα 4.3.1.1-A: Ποικιλομορφία μεταξύ των ριζικών συστημάτων διαφορετικών φυτικών ειδών.



4.3.1.1-B A) Εγκάρσια τομή ρίζας. Β) Φωτογραφία με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.<sup>9</sup>

Τα κυριότερα δομικά συστατικά των φυτικών ριζών είναι η καλύπτρα της ρίζας, η οποία εντοπίζεται στο κατώτερο σημείο της και τα ριζικά τριχίδια τα οποία αποτελούν προέκταση των επιδερμικών κυττάρων της ρίζας. Η καλύπτρα της ρίζας (root cap) διευκολύνει τη διείσδυση της ρίζας εντός του εδάφους και είναι κατάλληλα «κατασκευασμένη» έτσι ώστε να προστατεύει τα ευαίσθητα κύτταρα που βρίσκονται στο κατώτερο τμήμα της. Τα ριζικά τριχίδια (root hairs) αυξάνουν σημαντικά την ολική επιφάνεια της ρίζας, συνεπώς και την επιφάνεια πρόσληψης θρεπτικών συστατικών για την ανάπτυξη του φυτού. Το μήκος του κάθε τριχιδίου κυμαίνεται

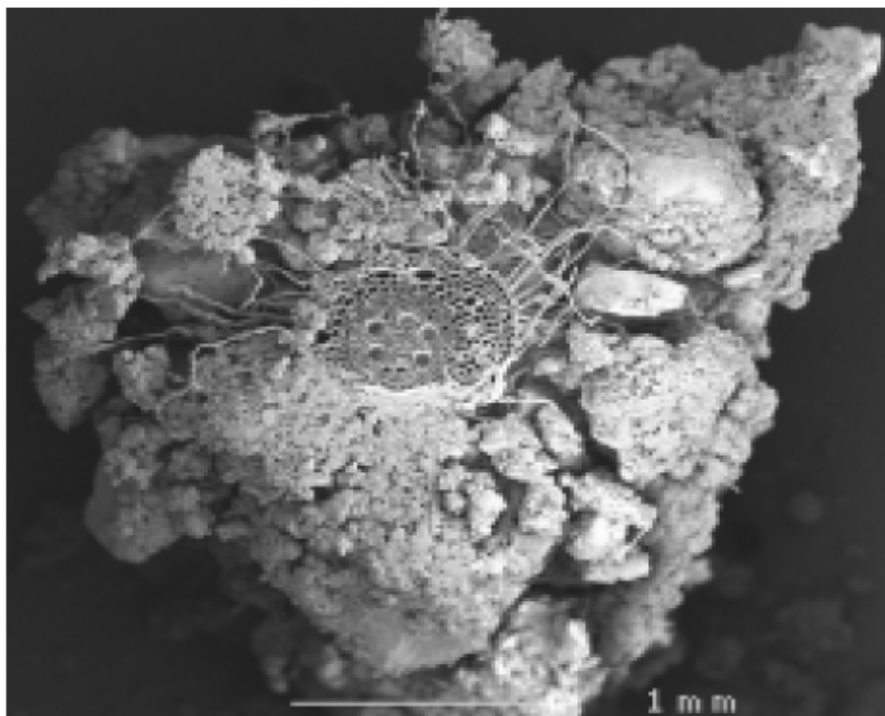
από 1mm έως 1cm με τη διάμετρό του να είναι περίπου 0,01mm.<sup>10</sup> Η διάρκεια ζωής τους περιορίζεται σε λίγες μόνο ημέρες, με αποτέλεσμα να απουσιάζουν από τα παλαιότερα τμήματα της ρίζας. Ωστόσο, η παρουσία των ριζικών τριχιδίων προσδιορίζει και την ενεργό ζώνη απορρόφησης της ρίζας, την περιοχή της ριζόσφαιρας (Σχήμα 4.3.1.2).



Σχήμα 4.3.1.2: Νεαρό φυτάριο *Raphanus sativus*. Διακρίνονται: η ζώνη των ριζικών τριχιδίων, η μεριστωματική ζώνη και η ζώνη επιμήκυνσης.<sup>8</sup>

Ως ριζόσφαιρα καλείται η περιοχή του εδάφους που περιτριγυρίζει την ρίζα του φυτού.\* Η ζώνη αυτή που δημιουργείται στο έδαφος, αποτελεί το μονοπάτι εισόδου των απαραίτητων θρεπτικών συστατικών για την ανάπτυξη του φυτού. Το πάχος της είναι 1mm (Σχήμα 4.3.1.3) και ουσιαστικά αποτελεί μια περιοχή με έντονη βιολογική και χημική δραστηριότητα η οποία επηρεάζεται από τα συστατικά που εκκρίνονται από τις ρίζες και από τους μικροοργανισμούς οι οποίοι τρέφονται από τα συστατικά αυτά.<sup>9,11-13</sup>

\* Ο όρος ριζόσφαιρα εισήχθη για πρώτη φορά από τον Hiltner το 1904, όπου περιγράφει την περιοχή του εδάφους που περιτριγυρίζει τις ρίζες και επηρεάζεται από τις δραστηριότητες που συντελούνται από αυτές.



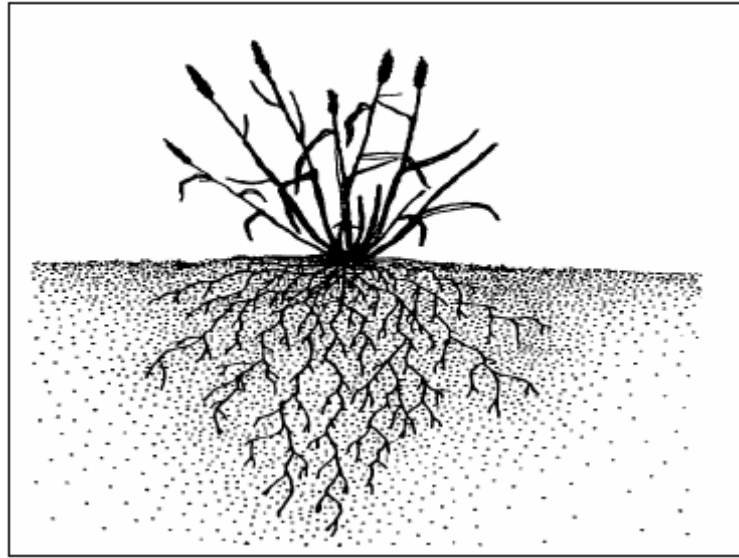
Σχήμα 4.3.1.3: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Ρίζα σιταριού και ριζόσφαιρα. Τα σωματίδια του εδάφους συγκρατούνται από τις ρίζες και τα ριζικά τριχίδια.<sup>14</sup>

#### 4.3.1-A Μικροβιακή Δραστηριότητα στις Ρίζες των Φυτών

Οι μικροβιακές διεργασίες που συντελούνται στην περιοχή της ριζόσφαιρας αποτέλεσαν και αποτελούν μέχρι και σήμερα αντικείμενο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας στο χώρο των γεωπονικών επιστημών. Ο σπουδαιότερος λόγος αυτής της ερευνητικής δραστηριότητας είναι η συμβολή των μικροοργανισμών στην αύξηση της παραγωγικότητας των φυτών.<sup>15†</sup>

Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών στη περιοχή της ριζόσφαιρας καθορίζεται από **είδος και την ποσότητα** των ουσιών που εκκρίνονται από τις ρίζες των φυτών στο έδαφος. Μεταξύ των ουσιών αυτών συγκαταλέγονται σάκχαρα, αμινοξέα και οργανικά οξέα τα οποία αποτελούν την τροφή των μικροοργανισμών που συνυπάρχουν στην περιοχή της ριζόσφαιρας, εντείνοντας την μικροβιακή δραστηριότητα στην περιοχή αυτή. **Η αυξημένη αυτή δραστηριότητα παρέχει τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη των φυτών (Σχήμα 4.3.1-A.1).**

† Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αζωτοδεσμευτικά βακτήρια, τα οποία απαντώνται στις ρίζες των φυτών που ανήκουν στην οικογένεια των ψυχανθών. Η συγκεκριμένη οικογένεια βακτηρίων έχει την ικανότητα δέσμευσης του ατμοσφαιρικού αζώτου και μετατροπής του σε νιτρικές ενώσεις, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η παραγωγικότητα των φυτών.

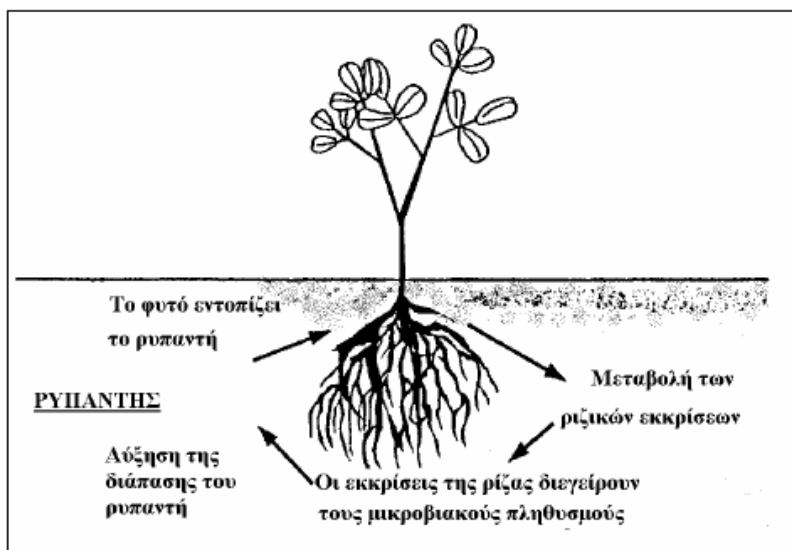


Σχήμα 4.3.1-A.1: Η ριζόσφαιρα των φυτών αποτελεί περιοχή έντονης μικροβιακής δραστηριότητας.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι ο μικροβιακός πληθυσμός της ριζόσφαιρας διαφέρει από τον αντίστοιχο πληθυσμό που αναπτύσσεται μακριά από αυτήν, τόσο ποιοτικά (διαφορετικά είδη μικροοργανισμών) όσο και ποσοτικά (πυκνότητα πληθυσμού). Συγκεκριμένα, η πυκνότητα και η ποιοτική σύνθεση του μικροβιακού πληθυσμού ποικίλει ανάλογα με το είδος του φυτού και τις εδαφικές συνθήκες<sup>16,17</sup> και εκφράζεται από το λόγο των μικροοργανισμών ανά γραμμάριο εδάφους της ριζόσφαιρας, **R**, προς τον αντίστοιχο αριθμό μικροοργανισμών ανά γραμμάριο εδάφους μακριά από τις ρίζες, **S**. Ο λόγος αυτός που αναφέρεται ως R/S (Rhizosphere/Soil), συνήθως κυμαίνεται από 10 έως 70 χωρίς αυτό να συμβαίνει πάντα καθώς έχουν παρατηρηθεί και αναφερθεί τιμές όπου ο λόγος κυμαίνεται μέχρι και 150 έως 200.<sup>18</sup> Η αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα που συντελείται στην περιοχή της ριζόσφαιρας είναι επί το πλείστον ευνοϊκή, για την ανόργανη θρέψη του φυτού καθώς και την προστασία από παρασιτικές ασθένειες, λόγω έντονων ανταγωνιστικών σχέσεων μεταξύ των μικροοργανισμών.<sup>15</sup>

Οι πληροφορίες σχετικά με τους μηχανισμούς μέσω των οποίων τα φυτά ενισχύουν τη δράση των μικροοργανισμών της ριζόσφαιρας για τη διάσπαση ξενοβιοτικών ουσιών, είναι πολύ περιορισμένες. Μελέτες έχουν δείξει ότι το υπόστρωμα για την ανάπτυξη αυτών των μικροοργανισμών το παρέχουν τα εφήμερα κύτταρα των ριζών,

τα ριζικά τριχίδια ή συνεχώς αποβαλλόμενα κύτταρα από την αυξανόμενη ρίζα. Στο **Σχήμα 4.3.1-A.2** περιγράφεται ο υποθετικός μηχανισμός για το πως επηρεάζει το ίδιο το φυτό την ανάπτυξη του μικροβιακού πληθυσμού στη ριζόσφαιρα. Όπως παρατηρείται η ξενοβιοτική ουσία του εδάφους εντοπίζεται από το φυτό το οποίο αντιδρά μεταβάλλοντας την ποσότητα και την ποιότητα των εκκρίσεων μέσω του ριζικού συστήματος.



Σχήμα 4.3.1-A.2: Υποθετικός μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίο η παρουσία του φυτού επηρεάζει την μικροβιακή δραστηριότητα.

### 4.3.1-B Μηχανισμός Απορρόφησης Εδαφικού Διαλύματος από τις Ρίζες

Η κίνηση του νερού και των θρεπτικών στοιχείων από τη ρίζα μέχρι το αγγειακό σύστημα, αποτελεί ίσως το πιο πολύπλοκο κομμάτι της μεταφοράς τους στο εσωτερικό του φυτού. Η λειτουργία του μηχανισμού απορρόφησης του εδαφικού διαλύματος σχετίζεται άμεσα με τους ανατομικούς και μορφολογικούς χαρακτήρες της ρίζας. Το νερό και οι θρεπτικές ουσίες κινούνται ελεύθερα από το εδαφικό διάλυμα στο εσωτερικό των πόρων του φλοιού της ρίζας, εκτός από την περιοχή της ενδοδερμίδας όπου η κίνηση αυτή παρεμποδίζεται.

Όταν ένα ιόν φτάσει στην επιφάνεια της ρίζας έχει τις εξής δυνατότητες διακίνησης :

- ✚ Κίνηση στον ελεύθερο χώρο της ρίζας, λόγω διάχυσης.
- ✚ Δέσμευση στην εξωτερική ή εσωτερική επιφάνεια των κυτταρικών τοιχωμάτων των κυττάρων της ρίζας.



Ως ελεύθερος χώρος της ρίζας ( free space ), θεωρούνται οι μεσοκυττάριοι χώροι και τα κυτταρικά τοιχώματα των κυττάρων. Ουσιαστικά ο ελεύθερος χώρος της ρίζας (Apparent Free Space - AFS) είναι μια προέκταση του εξωτερικού της χώρου<sup>8</sup> και αποτελεί το μονοπάτι κίνησης των διαφόρων διαλυμένων ουσιών στο νερό. Η κίνηση των διαλυμένων αυτών ουσιών συντελείται με κριτήρια παθητικής μεταφοράς, δηλαδή τη μετακίνηση των ιόντων μεταξύ εσωτερικού και εξωτερικού περιβάλλοντος λόγω διαφοράς της συγκέντρωσης.<sup>9</sup> Η εκτεταμένη επιφάνεια της περιοχής του AFS αυξάνει την προσρόφηση των ιόντων στην περιοχή αυτή και συνεπώς είναι καθοριστική για την κίνηση ξενοβιοτικών ουσιών. Στην ενδοδερμίδα, όλες οι ουσίες πρέπει να διαπεράσουν τις κυτταρικές μεμβράνες ώστε να εισέλθουν στο εσωτερικό του κυττάρου. Η είσοδος μέσω των μεμβρανών είναι μια διαδικασία πολύπλοκη, η οποία πραγματοποιείται με την ενεργοποίηση ειδικών φορέων, και είναι γνωστή ως ενεργός μεταφορά.<sup>19</sup> **Συμπερασματικά, η πρόσληψη των ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά είναι κυρίως μια παθητική διαδικασία η οποία ελέγχεται από τη διεργασία της διάχυσης και από τη διαλυτότητα της ουσίας στο νερό και τις κυτταρικές μεμβράνες.**

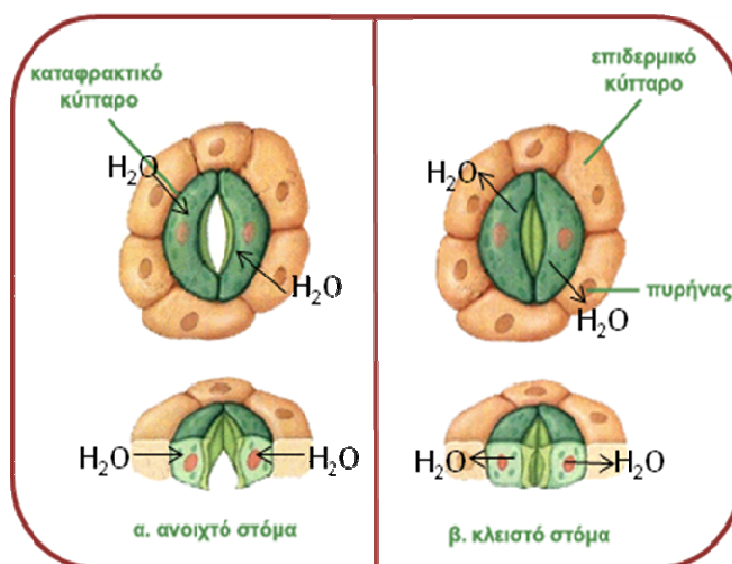
Αφού απορροφηθούν τα θρεπτικά συστατικά από το έδαφος μέσω των ριζών μεταφέρονται προς όλες τις κατευθύνσεις μέσω κατάλληλων «αγωγών-ιστών» εντός του φυτικού σώματος. Ο ρόλος των «αγωγών-ιστών» είναι καθοριστικός για την επιβίωση όλων των χερσαίων φυτών διασφαλίζοντας την κανονική ενυδάτωση όλων των κυττάρων του φυτικού σώματος και συμβάλλοντας στην αντικατάσταση των απωλειών σε υγρασία. Οι αγωγοί ιστοί ως επιμέρους συστατικά του αγωγού συστήματος διαφοροποιούνται στο ξύλο (xylem) και στον ηθμό (phloem).

### 4.3.2 Οι Βλαστοί και τα Φύλλα των Φυτών

Ο ρόλος των βλαστών των φυτών είναι η υποστήριξη των φύλλων, των ανθέων και των καρπών. Η διάταξη τους είναι κατάλληλη για την διευκόλυνση του φυτού στη συλλογή της ηλιακής ακτινοβολίας και στην ανταλλαγή των αερίων με την ατμόσφαιρα. Ωστόσο, τα κύρια όργανα της φωτοσύνθεσης και της παραγωγής των απαραίτητων οργανικών ουσιών για την ανάπτυξη του φυτού είναι τα φύλλα. Εξίσου σημαντική λειτουργία των φύλλων των φυτών αποτελεί η διαπνοή, η διαδικασία της απομάκρυνσης του νερού μέσω των στομάτων, που είναι απαραίτητη για τον έλεγχο της «οικονομίας» νερού εντός του φυτικού σώματος. Η εσωτερική κατασκευή των

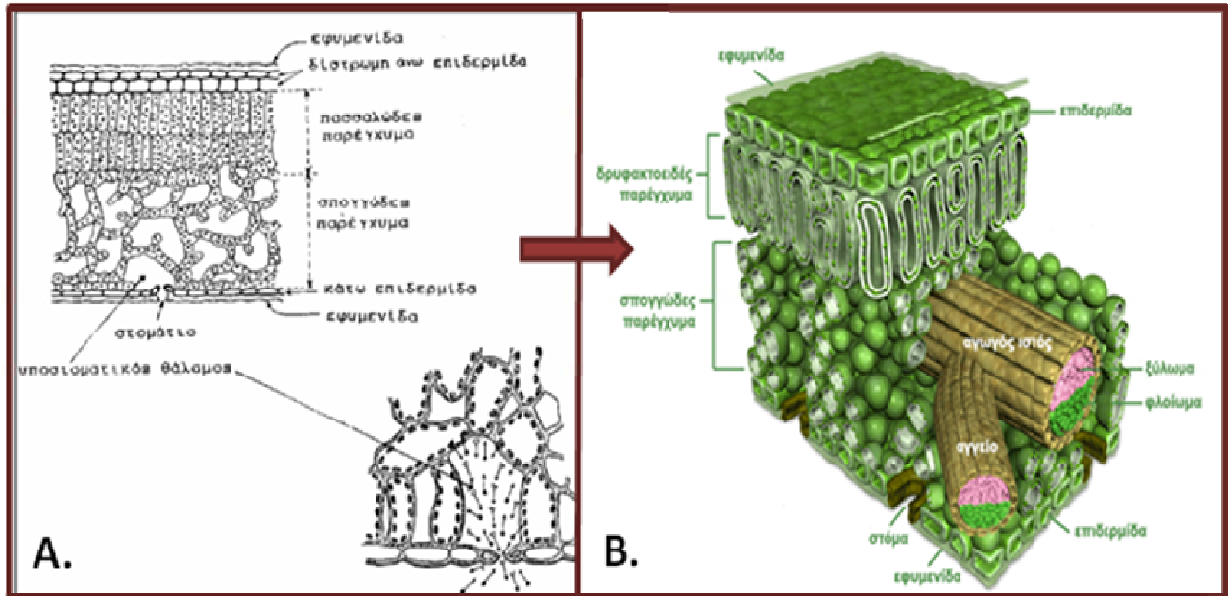


φύλλων διαφέρει μεταξύ των φυτικών ειδών και εξαρτάται από το περιβάλλον στο οποίο αναπτύσσονται. Ο επιδερμικός ιστός τους αποτελείται από διάφορους τύπους κυττάρων, τα επιδερμικά, τα καταφρακτικά και τα παραφρακτικά κύτταρα των στοματίων, καθώς επίσης και από διάφορα τριχώματα. Στα περισσότερα φυτά τα στομάτια φέρονται στην κάτω επιφάνεια των φύλλων ενώ σε ορισμένα είναι δυνατόν να υπάρχουν και στις δύο πλευρές τους. Τα στομάτια είναι οι πόροι μέσω των οποίων συντελείται η ανταλλαγή των αερίων και η διαπνοή. Επομένως όταν τα στομάτια είναι ανοικτά, τα αέρια μόρια διαχέονται από και προς την ατμόσφαιρα και αλληλεπιδρούν με το πασσαλώδες παρέγχυμα, (Σχήμα 4.3.2.1) το οποίο είναι υδρόφιλο και υπεύθυνο για τη συσσώρευση CO<sub>2</sub>, την απώλεια O<sub>2</sub> και την εξάτμιση του νερού.



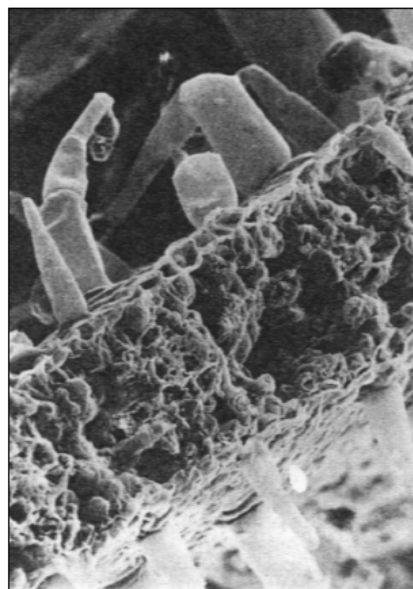
Σχήμα 4.3.2.1: Τα καταφρακτικά κύτταρα ελέγχουν το άνοιγμα (α) και το κλείσιμο των στοματίων (β). Β) Διαπνοή (απομάκρυνση του νερού) κατά το κλείσιμο των στοματίων.

Στο σημείο αυτό αξίζει να επισημανθεί ότι, τα φύλλα καλύπτονται από ένα υδρόφοβο, κηρώδες στρώμα γνωστό ως εφυμενίδα το οποίο, κατά τη διαδικασία της διαπνοής, παρεμποδίζει την απώλεια νερού καθώς και την προσβολή από παθογόνους μικροοργανισμούς (Σχήμα 4.3.2.2).



Σχήμα 4.3.2.2: Α) Εγκάρσια τομή φύλλου του φυτού *Nicotiana aquifolium*.<sup>8</sup> Β) Διακρίνεται η διπλή άνω επιδερμίδα και η διπλή στρώση πασσαλώδους παρεγχύματος. Και οι δύο επιδερμίδες είναι καλυμμένες με παχιά εφυμενίδα. Διακρίνεται επίσης, ο υποστοματικός θάλαμος .

Στην εφυμενίδα των φύλλων υπάρχουν ορισμένες κατασκευές, γνωστά ως τριχίδια τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλομορφία. Τα τριχίδια μπορεί να είναι μονοκύτταρες ή πολυκύτταρες κατασκευές, αδενώδεις ή μη και γενικά αυξάνουν την επιφάνεια επαφής των φύλλων με το αέρα.<sup>10</sup> Ο ρόλος τους στην απορρόφηση ξενοβιοτικών ουσιών μέχρι και σήμερα δεν έχει προσδιοριστεί (Σχήμα 4.3.2.3).



Σχήμα 4.3.2.3: Εγκάρσια τομή φύλλου του φυτού *Nicotiana tabacum*, όπου διακρίνονται τα τριχίδια.<sup>9</sup>

#### 4.4 Κατακράτηση Μετάλλων από τα Φυτά σε Χερσαίο και Υδάτινο Περιβάλλον

Τα στοιχεία των μετάλλων αποτελούν συστατικά του αέρα, του νερού, του εδάφους και των ιζημάτων με τις συγκεντρώσεις του εκάστοτε μετάλλου στα μέσα αυτά μεταφοράς (αέρας, νερό, έδαφος, ιζήματα) να ποικίλει.<sup>20</sup> Στο έδαφος και στα ιζήματα τα μέταλλα συσσωρεύονται, εμφανίζοντας υψηλές συγκεντρώσεις γι' αυτό τα μέσα αυτά χαρακτηρίζονται ως αποθήκες μετάλλων. Αντιθέτως, το νερό (υπόγεια, υπέργεια βρόχινο) και ο αέρας, λειτουργούν ως μέσα μεταφοράς αυτών των στοιχείων, με τις συγκεντρώσεις τους να κυμαίνονται σε αρκετά χαμηλότερα επίπεδα. Η απορρόφηση των μετάλλων του αέρα και του βρόχινου νερού επιτυγχάνεται από τα φύλλα των φυτών, ενώ τα μέταλλα του εδάφους, των ιζημάτων, των υπόγειων και υπέργειων νερών απορροφούνται μέσω των ριζών των φυτών. **Επομένως, ο χρόνος παραμονής του μετάλλου στο κάθε μέσο επηρεάζει τον τρόπο με τον οποίο αυτό θα απορροφηθεί από το φυτό καθώς επίσης και την κατανομή που θα έχει στο εσωτερικό του.**

#### 4.5 Βιοδιαθεσιμότητα Βαρέων Μετάλλων στο Έδαφος και στα Ιζήματα

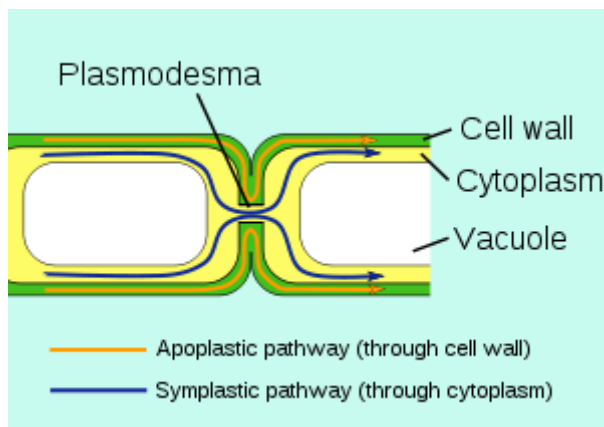
Τα μέταλλα του εδάφους και των ιζημάτων απαντώνται επί το πλείστον υπό τη μορφή σύμπλοκων ενώσεων με κολλοειδή τα οποία αποτελούνται από αρνητικά φορτισμένους ανόργανους και οργανικούς υποκαταστάτες. Το αρνητικό αυτό φορτίο στους ανόργανους υποκαταστάτες προέρχεται από τις υδροξυλομάδες οι οποίες φέρουν ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων στη δομή τους, ενώ στους οργανικούς υποκαταστάτες από τις καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες που απαντώνται στη δομή τους.<sup>21</sup> **Τα θετικά φορτισμένα ιόντα μετάλλων  $M^+$  έλκουν αυτές τις πλούσιες ηλεκτρονιακά ομάδες με αποτέλεσμα να σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις.**

Η απορρόφηση των μετάλλων από τα φυτά εξαρτάται από την μορφή στην οποία βρίσκονται, δηλαδή **από την βιοδιαθεσιμότητα τους.** Επομένως, για να καταφέρουν τα φυτά να απορροφήσουν ένα μέταλλο από το έδαφος ή τα ιζήματα είτε θα πρέπει το μέταλλο να βρίσκεται σε αφομοιώσιμη μορφή, ή θα πρέπει το ίδιο το φυτό να διαθέτει τους κατάλληλους μηχανισμούς για να το μετατρέψει σε αυτήν. **Συμπερασματικά, οι παράγοντες που επιδρούν στην απελευθέρωση των**

μετάλλων από τα κολλοειδή και τα σύμπλοκα καθορίζουν τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στα φυτά.

### 4.5.1 Κατακράτηση Μετάλλων από τις Ρίζες των Φυτών

Η δέσμευση των μετάλλων από τις ρίζες των φυτών εξαρτάται από τη συγκέντρωση των συμπλόκων ενώσεων τους στη περιοχή της ριζόσφαιρας καθώς επίσης και από το μέγεθος του ριζικού συστήματος. Η δέσμευση των μετάλλων από τις ρίζες πραγματοποιείται στους αποπλάστες γι' αυτό και η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως αποπλαστική μεταφορά (Σχήμα 4.5.1.1).<sup>♦</sup> Η ακριβής περιοχή απορρόφησης των μετάλλων, ανώτερο ή χαμηλότερο τμήμα των ριζών, εξαρτάται κυρίως από την προσροφητική ικανότητα του κάθε φυτού και από τα χαρακτηριστικά του ριζικού συστήματος. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι η κατανομή του εκάστοτε μέταλλου μεταξύ του αποπλάστη, των κυτταρικών τοιχωμάτων και του εσωτερικού του κυττάρου εξαρτάται από το ίδιο το μέταλλο, τον γενότυπο του φυτού και από εξωτερικούς παράγοντες. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι υψηλές ποσότητες υδραργύρου (Hg) και μολύβδου (Pb) που απορροφούν οι ρίζες των φυτών κατανέμονται στα κυτταρικά τοιχώματα.<sup>22,23</sup>



Σχήμα 4.5.1.1: Απεικόνιση του αποπλάστη και συμπλάστη. Δομικά ο αποπλάστης αποτελείται από μια συστοιχία κυτταρικών στοιβάδων.<sup>24</sup>

### 4.5.2 Προσρόφηση Μετάλλων από τα Φύλλα των Φυτών

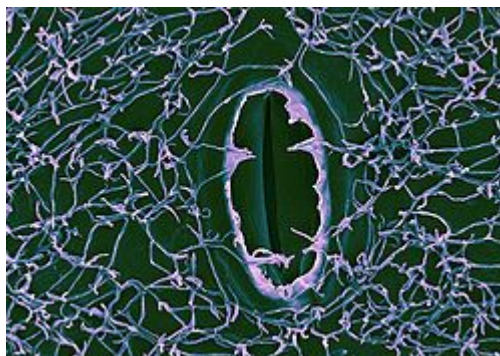
Η απορρόφηση των βαρέων μετάλλων από τα φύλλα των φυτών πραγματοποιείται: α) στην στοιχειακή τους μορφή μέσω των στομάτων των φύλλων και β) στην ιοντική τους μορφή, όπου τα ιόντα εισέρχονται από την επιδερμίδα των φύλλων μέσω του

<sup>♦</sup> Ως αποπλάστης χαρακτηρίζεται ο ελεύθερος χώρος εξωτερικά της κυτταρικής μεμβράνης.

μηχανισμού ανταλλαγής κατιόντων.<sup>25-27</sup> Ο μηχανισμός προσρόφησης των μετάλλων από τα φύλλα συντελείται μέσω δύο διαδικασιών:

1. **τη μη μεταβολική επιδερμική εισχώρηση**, μηχανισμός ο οποίος θεωρείται ότι αποτελεί το κύριο μονοπάτι προσρόφησης των μετάλλων.
2. **τη μεταφορά των ιόντων διαμέσου της πλασματικής μεμβράνης στον κυτταρικό πρωτοπλάστη.**

**Η ικανότητα απορρόφησης των μετάλλων από τα φύλλα εξαρτάται έντονα και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν.** Χαρακτηριστικά αναφέρεται ο ρόλος που διαδραματίζει η υγρασία του περιβάλλοντος στην δέσμευση των μετάλλων. Υπό συνθήκες **υψηλής σχετικής υγρασίας** οι πόροι της επιδερμίδας διαστέλλονται, αυξάνεται η διατομή τους και συνεπώς η ενεργός επιφάνεια απορρόφησης ενισχύοντας την προσρόφηση των μετάλλων. Αντιθέτως, όταν η σχετική υγρασία βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, η επιδερμίδα συρρικνώνεται και επικαλύπτεται από ένα στρώμα λιπιδίων (**epicuticular wax**) το οποίο αποτελείται από αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και εμποδίζει την είσοδο των ευδιάλυτων μετάλλων (Σχήμα 4.5.2.1).



**Σχήμα 4.5.2.1:** Στρώμα λιπιδίων περιβάλλει την οπή ενός «στόματος» στην επιφάνεια ενός φύλλου τριανταφυλλιάς.

Εξίσου καθοριστικός παράγοντας που ρυθμίζει την προσρόφηση των μετάλλων από τα φύλλα είναι **οι συνθήκες περιβάλλοντος που επικρατούν κατά την ανάπτυξη των φυτών.** Χαρακτηριστικά αναφέρονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μία σειρά ερευνητικών ομάδων οι οποίες μελέτησαν την απορρόφηση του καδμίου (Cd), όταν τα φύλλα των φυτών ξεπλένονται με νερό όξινης βροχής.<sup>28</sup> Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι η επίδραση της όξινης βροχής στην απορρόφηση του καδμίου συντελείται μέσω δύο διαδικασιών οι οποίες έχουν άκρως αντίθετα αποτελέσματα:

1. **Άμεση επίδραση**, όπου εξαιτίας της όξινης βροχής συντελούνται διαδικασίες ανταλλαγής κατιόντων. Τα κατιόντα υδρογόνου ( $H^+$ ) ανταγωνίζονται τα

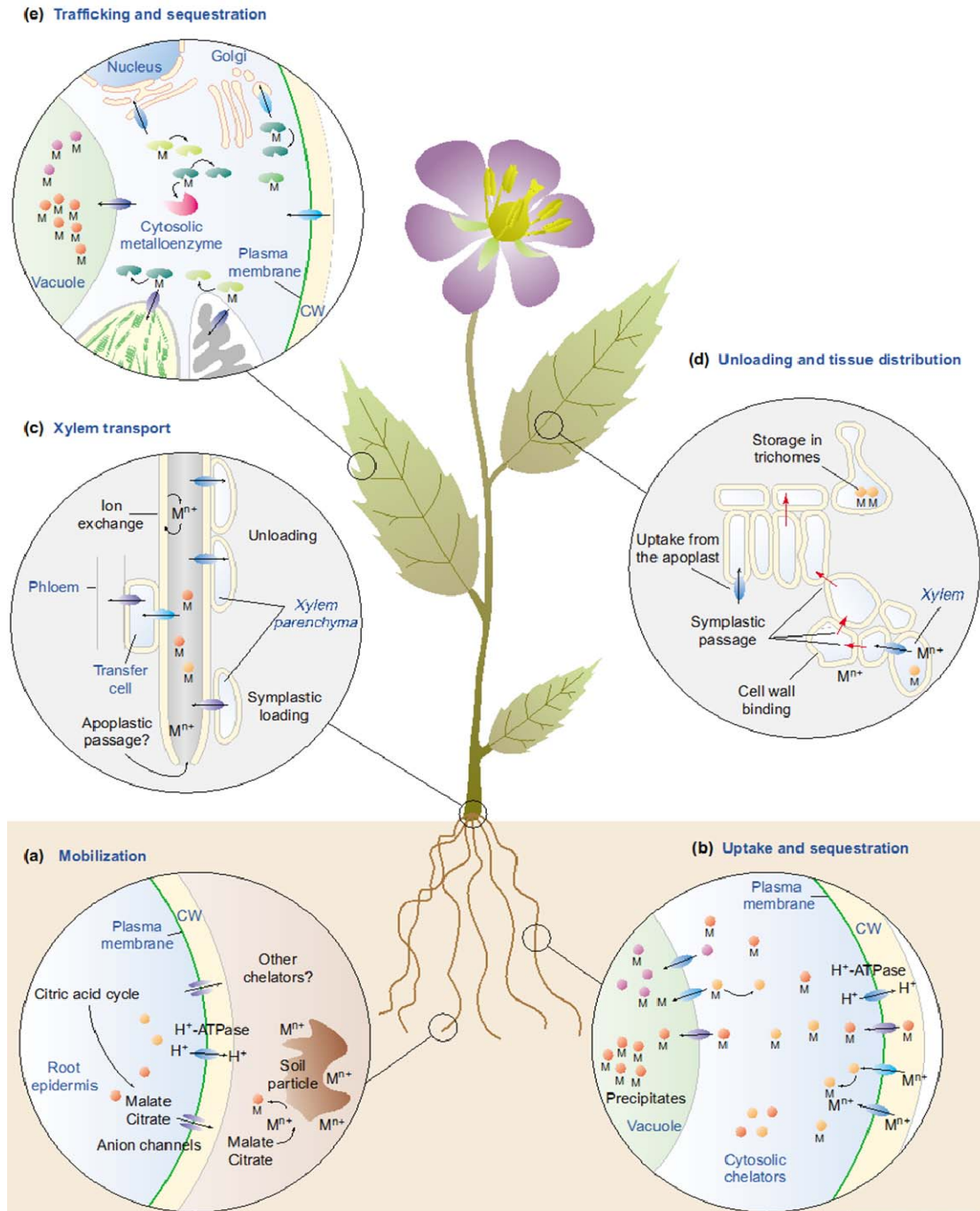
μέταλλα, καθότι καταλαμβάνουν θέσεις στην επιδερμίδα του φύλλου, ανταγωνίζονται τις θέσεις πρόσδεσης παρεμποδίζοντας την απορρόφηση των μετάλλων στα φύλλα των φυτών αλλά και απομακρύνοντας αυτά τα οποία έχουν ήδη απορροφηθεί. Η ικανότητα απομάκρυνσης των εκάστοτε μετάλλου από την όξινη βροχή είναι διαφορετική για το κάθε μέταλλο και σχετίζεται με τη λειτουργία και τον μεταβολισμό του ίδιου του φυτού. Συγκεκριμένα, η εύκολη απομάκρυνση του μολύβδου (Pb) οφείλεται στην επιφανειακή εναπόθεση του στην επιφάνεια των φύλλων. Αντιθέτως, το μικρό κλάσμα απομάκρυνσης του ψευδαργύρου (Zn), του χαλκού (Cu) και του καδμίου (Cd), καταδεικνύει ότι τα μέταλλα αυτά εισχωρούν «βαθύτερα» στα φύλλα των φυτών με αποτέλεσμα το φαινόμενο της έκπλυσής τους από το νερό της βροχής να είναι σημαντικά ασθενέστερο σε σύγκριση με αυτό του μολύβδου, (Pb).<sup>29</sup>

2. **Έμμεση επίδραση**, όπου το κάδμιο (Cu) του εδάφους το οποίο έχει απορροφηθεί από τις ρίζες του φυτού κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής του επηρεάζει το σχηματισμό της επιδερμίδας του φύλλου καθώς σχηματίζει επιδερμικά λιπίδια με μεγαλύτερους πόρους, προκαλώντας αύξηση της διαπερατότητας των στοματίων ενισχύοντας με τον τρόπο αυτό την προσρόφηση των μετάλλων.<sup>30</sup>

Αφού τα μέταλλα απορροφηθούν από τα φύλλα μεταφέρονται σε άλλα σημεία του ιστού, συμπεριλαμβανομένου και τις ρίζες των φυτών. Η ταχύτητα μετακίνησης τους καθορίζεται κυρίως από το ίδιο το φυτό, την ηλικία του και φυσικά από το μέταλλο το οποίο μεταφέρεται.

Συμπερασματικά, οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η προσρόφηση των μετάλλων από τα φύλλα των φυτών είναι πολυάριθμοι και συσχετίζονται άμεσα μεταξύ τους. **Ο βαθμός δε απορρόφησης των μετάλλων τόσο σε χερσαία όσο και σε υδάτινα οικοσυστήματα εξαρτάται από το είδος της επιδερμίδας του φύλλου, από το ίδιο το μέταλλο και το περιβάλλον ανάπτυξης του φυτού (βραχυπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα). Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 4.5.2.2) αναπαριστώνται οι συνολικές διαδικασίες απορρόφησης και μεταφοράς των βαρέων μετάλλων στην ελεύθερη και στην χηλική τους μορφή τόσο από το ριζικό σύστημα όσο και από τα φύλλα των φυτών.**





Σχήμα 4.5.2.2: Μηχανισμός μεταφοράς και δέσμευσης μετάλλων από τα φυτά. Α) Ιόντα μετάλλων μετακινούνται από εκκρίσεις των χηλικά υποκατεστημένων μετάλλων και από οξίνιση στην περιοχή της ριζόσφαιρας. Β) Κατακράτηση των υδριδίων των μετάλλων και των χηλικών συμπλόκων τους μέσω συστημάτων κατακράτησης στην πλασματική μεμβράνη. Στο εσωτερικό του κυττάρου τα μέταλλα δεσμεύονται μέσω χηλικών ενώσεων και η περίσσεια τους απομονώνεται στο κενοτόπιο. Γ) Μεταφορά μετάλλων από τις ρίζες στους βλαστούς του φυτού μέσω του ξύλου. Το μεγαλύτερο μέρος φτάνει στο ξύλο μέσω των ριζικών συμπλαστών. Αποπλαστική μεταφορά στην άκρη των ριζών. Μέσα στο ξύλο τα μέταλλα βρίσκονται υπό την μορφή συμπλόκων ή σε ένδρη μορφή (υδρίδια). Δ) Αφού τα μέταλλα φτάσουν στους αποπλάστες των φύλλων, εγκλωβίζονται από διαφορετικά είδη κυττάρων και μετακινούνται από κύτταρο σε κύτταρο στα πλασμοδέσματα. Ε) Η κατακράτηση στα κύτταρα των φύλλων καταλύεται από διάφορους μεταφορείς. Για την ενδοκυτταρική κατανομή των απαραίτητων μετάλλων μεσολαβούν συγκεκριμένες μεταλλοχαπερόνες (metallochaperones) και μεταφορείς που βρίσκονται στις ενδομεμβράνες.

## Βιβλιογραφία

---

- <sup>1</sup> Tavano CL, Donohue TJ. Development of the bacterial photosynthetic apparatus. *Curr. Opin. Microbiol*, 9: 625–631, 2006.
- <sup>2</sup> Sener MK, Olsen JD, Hunter CN, Schulten K. Atomic-level structural and functional model of a bacterial photosynthetic membrane vesicle. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 104: 15723-15728, 2007.
- <sup>3</sup> Mullineaux CW. The thylakoid membranes of cyanobacteria: structure, dynamics and function. *Australian Journal of Plant Physiology*, 26: 671–677, 1999.
- <sup>4</sup> D.A. Bryant & N.-U. Frigaard. Prokaryotic photosynthesis and phototrophy illuminated. *Trends Microbiol*, 14: 488-499, 2006.
- <sup>5</sup> Smith, A. L. Oxford dictionary of biochemistry and molecular biology. Photosynthesis - the synthesis by organisms of organic chemical compounds, esp. carbohydrates, from carbon dioxide using energy obtained from light rather than the oxidation of chemical compounds.. ISBN 0-19-854768-4. Oxford University Press. 508, 1997.
- <sup>6</sup> [www.globalchange.umich.edu/globalchange1/curr...](http://www.globalchange.umich.edu/globalchange1/curr...)
- <sup>7</sup> [www.easypedia.gr/.../ά/ζ/ω/Αζωτο.html](http://www.easypedia.gr/.../ά/ζ/ω/Αζωτο.html)
- <sup>8</sup> Δροσσόπουλος, Ι. Β. Ανόργανη Διατροφή Φυτών: Γεωπονικό Παν/μιο Αθηνών, 1992.
- <sup>9</sup> Mc Farlane, C. J. Anatomy and physiology of plant conductive systems. In *Plant contamination. modeling and simulation of organic chemical processes.*, S. Trapp and J. C. Mc Farlane, eds. London: Lewis Publishers: 13-33, 1995.
- <sup>10</sup> Τσέκος, Ι., και Κουκόλη Ε. Βοτανική, η οργάνωση του φυτικού σώματος : Αφοι Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη, 1989.
- <sup>11</sup> Hinsinger, P. How do plant roots acquire mineral nutrients Chemical processes involved in the rhizosphere. *Adv. Agron*, 64: 225–265, 1998.
- <sup>12</sup> Hinsinger, P., Gobran, G.R., Gregory, P.J., Wenzel, W.W. Rhizosphere geometry and heterogeneity arising from root-mediated physical and chemical processes. *New Phytol.* 168: 293– 303, 2005.



- <sup>13</sup> Philippe Hinsinger, Claude Plassard, Benoît Jaillard, Rhizosphere: A new frontier for soil biogeochemistry *Journal of Geochemical Exploration*, 88: 210–213, 2006.
- <sup>14</sup> Michelle Watt et al *Functional Plant Biology*, 2005, [http://www.dpi.nsw.gov.au/data/assets/pdf\\_file/0004/42259/Rhizosphere.pdf](http://www.dpi.nsw.gov.au/data/assets/pdf_file/0004/42259/Rhizosphere.pdf)
- <sup>15</sup> Balis, C. *General Microbiology*: Agricultural University of Athens:Greece, 1992.
- <sup>16</sup> Shann, J. R., and Boyle, J. J. Influence of plant species on in situ rhizosphere degradation. In *Bioremediation through rhizosphere technology*, T. A. Anderson and J. R. Coats, eds. ACS Symposium Series: 70-81, 1997.
- <sup>17</sup> Walton, B. T., Guthrie, E. A., and Hoylman, A. M. Toxicant degradation in the rhizosphere. In *Bioremediation through rhizosphere technology*, T. A. Anderson and J. R. Coats, eds.: (ACS Symposium Series) :11-26, 1994.
- <sup>18</sup> Crowley, D. E., Alvey, S., and Gilbert, E. S. Rhizosphere ecology of xenobiotics-degrading microorganisms. In *Phytoremediation of Soil and Water contaminants*, E. L. Kruger, T. A. Anderson and J. R. Coats, eds.: ACS Symposium Series) :20-36, 1997.
- <sup>19</sup> Trapp, S., and Matthies, M. Generic one Compartment Model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation. *Environmental Science and Technology*, 29 :2333-2338, 1995.
- <sup>20</sup> Forstner U, Wittmann GTW (eds). *Metal Pollution in the aquatic environment*. Springer, Berlin, Heidelberg New York, 1979.
- <sup>21</sup> Mengel K, Kirby EA *Principle of plant Nutrition*. International Potash Institute Bern, Switzerland, 1982.
- <sup>22</sup> Beauford W, Barber J, Barringer AR Uptake and distribution of mercury within higher plants, *Physiol Plants*, 39 :261-265, 1977.
- <sup>23</sup> Wierzbicka M. Lead in the apoplast of *Allium cepa*. L root tips ultrastructural studies *Plant Sci* 133 :105-119, 1998.
- <sup>24</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Apoplast>.
- <sup>25</sup> Martin TJ, Juniper EB *The cuticles of plants*. Arnold Edinburgh, 1970.

<sup>26</sup> Linberg SE, Meyers TP, Taylor Ge jr, Turner RR, SchroederWH. Atmosphere-surface exchange of mercury in a forest: results of modelling and gradients approaches. *J Geophys res* 97 :2519-2528, 1992.

<sup>27</sup> Marschner, H., *Mineral Nutrition of Higher Plants, 2nd ed.* Academic Press, 1995

<sup>28</sup> Greger M, Kautsky L. Use of macrophytes for mapping bioavailability heavy metals in shallow coastal areas, Stockholm, Sweden. *Appl Geochem Suppl* 2 :37-43, 1993.

<sup>29</sup> Thomas, I.L and Hauka, M.T., *Chem Geol.*21: 39, 1978.

<sup>30</sup> Greger M, Tillberg J-E, Johansson M, Aluminum effects on *scenedesmus obtusiusculus* with different phosphorus status. I. Mineral Uptake. *Physiol plant*, 84: 193-201, 1992.

## **Κεφάλαιο 5**

**« Επίδραση, Ρόλος και Τοξικότητα των  
Βαρέων Μετάλλων στα Φυτά»**

### 5.1 Επίδραση και Ρόλος των Βαρέων Μετάλλων στα Φυτά

Για περισσότερο από έναν αιώνα η επιστημονική κοινότητα έχει ασχοληθεί με την εύρεση των απαραίτητων συστατικών για την ανάπτυξη των φυτών. Ήδη το 1869 ήταν γνωστά τα 10 εκ των 16 απαιτούμενων στοιχείων: **C, H, O, N, P, S**, καθώς επίσης και τα **K, Ca, Mg** και **Fe**. Αρκετά χρόνια αργότερα (1920 – 1939) ανακαλύφθηκαν 6 ακόμα στοιχεία, **Cu, Mo, B, Zn, Mn, Cl**, τα οποία είναι μεν απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών αλλά σε πολύ μικρότερες ποσότητες, γι' αυτό άλλωστε ονομάζονται και **ιχνοστοιχεία ή μικροστοιχεία**.<sup>\*</sup> Στον πίνακα που ακολουθεί (**Πίνακας 5.1.1**) παρατίθενται αντιπροσωπευτικές συγκεντρώσεις των βασικών στοιχείων στα φυτά καθώς και η μορφή με την οποία είναι αυτά διαθέσιμα. Το σύνολο των στοιχείων του πίνακα 5.1.1 (με εξαίρεση τα τρία πρώτα) βρίσκονται διαλυμένα στο νερό του εδάφους υπό τη μορφή των αλάτων τους. Σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις χρειάζονται τα φυτά από τα στοιχεία **C, H, O, N, P, S, K, Ca και Mg**, τα οποία χαρακτηρίζονται και ως **Μακροστοιχεία**. Επιπρόσθετα, όπως παρατηρείται τα στοιχεία που απαιτούνται σε μικρότερες ποσότητες (ιχνοστοιχεία) ανήκουν επί το πλείστον στην κατηγορία των **βαρέων μετάλλων**. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι ο σίδηρος (Fe) δεν συγκαταλέγεται σε καμία από τις δύο προηγούμενες κατηγορίες καθώς οι ποσότητες που απαιτούνται είναι μεταξύ των μακροστοιχείων και των ιχνοστοιχείων.

---

<sup>\*</sup> Η καθυστέρηση στην ανακάλυψη των υπολοίπων στοιχείων οφείλεται κυρίως στην έλλειψη τεχνικών μέτρησης τόσο μικρών ποσοτήτων όσο αυτών που απαιτούνται από τα φυτά. Εξαίρεση αποτελεί ο σίδηρος ο οποίος αναγνωρίστηκε ως απαραίτητο στοιχείο για τη θρέψη των φυτών πολύ νωρίτερα (1844 – 1845)

## Επίδραση και Ρόλος των Βαρέων Μετάλλων στα Φυτά

Στοιχεία	Κυριότερες μορφές με τις οποίες τα στοιχεία απορροφούνται	Συνήθεις συγκεντρώσεις στα υγιή φυτά	Ενδιαφέρουσες λειτουργίες
<b>Μακροστοιχεία</b>			
Άνθρακας	CO <sub>2</sub>	44%	Συστατικό των οργανικών ενώσεων
Οξυγόνο	H <sub>2</sub> O ή O <sub>2</sub>	44%	Συστατικό των οργανικών ενώσεων
Υδρογόνο	H <sub>2</sub> O	6%	Συστατικό των οργανικών ενώσεων
Αζωτο	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ή NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1-4%	Αμινοξέα, πρωτεΐνες, νουκλεοτίδια, νουκλ. οξέα, χλωροφύλλη και συνένζυμα.
Κάλιο	K <sup>+</sup>	0.5-6%	Ένζυμα, αμινοξέα και πρωτεϊνική σύνθεση. Ενεργοποιητής πολλών ενζύμων Άνοιγμα και κλείσιμο στομάτων.
Ασβέστιο	Ca <sup>2+</sup>	0.2-3.5%	Στα κυτταρικά τοιχώματα. Διαπερατότητα του κυττάρου.
Φώσφορος	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ή HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1-0.8%	Σχηματισμός των υψηλής ενέργειας φωσφορικών συστατικών (ATP και ADP). Νουκλ. οξέα. Φωσφορυλίωση σακχάρων. Πολλά βασικά ένζυμα. Φωσφολιπίδια.
Μαγνήσιο	Mg <sup>2+</sup>	0,1-0,8%	Μέρος του μορίου της χλωροφύλλης. Ενεργοποιητής πολλών ενζύμων.
Θείο	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,05-1%	Μερικά αμινοξέα και πρωτεΐνες. Συνένζυμο Α.
<b>Ιχνοστοιχεία</b>			
Σίδηρος	Fe <sup>2+</sup> ή Fe <sup>3+</sup>	25-300ppm	Σύνθεση χλωροφύλλης, κυτοχρώματα, νιτρογενάση.
Χλώριο	Cl <sup>-</sup>	100-10000ppm	Ώσμωση και ισορροπία ιόντων. Πιθανά βασικό στις φωτοσυνθετικές αντιδράσεις για παραγωγή Οξυγόνου.
Χαλκός	Cu <sup>+2</sup>	4-30ppm	Ενεργοποιητής μερικών ενζύμων
Μαγγάνιο	Mn <sup>2+</sup>	15-800ppm	Ενεργοποιητής μερικών ενζύμων
Ψευδάργυρος	Zn <sup>2+</sup>	15-100ppm	Ενεργοποιητής μερικών ενζύμων.
Μολυβδαίνιο	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1-50ppm	Δέσμευση αζώτου. Νιτρική αναγωγή.
Βόριο	BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ή B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	5-75ppm	Επίδραση χρησιμοποίησης Ca <sup>2+</sup>
<b>Στοιχεία βασικά σε μερικά φυτά ή οργανισμούς</b>			
Κοβάλτιο	Co <sup>2+</sup>	ιχνη	Απαιτείται από τους αζωτοδεσμευτικούς οργανισμούς.
Νάτριο	Na <sup>+</sup>	ιχνη	Ωσμωτική και ιοντική ισορροπία. Πιθανώς μη απαραίτητο για πολλά φυτά.

**Πίνακας 5.1.1. Συγκεντρώσεις των βασικών στοιχείων στα φυτά καθώς και η μορφή με την οποία είναι αυτά διαθέσιμα.<sup>10</sup>**

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι κύριες “δεξαμενές” των στοιχείων των μετάλλων είναι η ατμόσφαιρα, η λιθόσφαιρα (το έδαφος και τα αποσαθρωμένα πετρώματα) και η υδρόσφαιρα. Η κατανόηση της πορείας κάθε θρεπτικού στοιχείου απαιτεί τη γνώση διαδικασιών που περιλαμβάνουν τη βιολογία των οργανισμών, τη γεωλογική διαθεσιμότητα του στοιχείου και την οργανική και ανόργανη χημική του συμπεριφορά. Οι επαναλαμβανόμενες κυκλικές πορείες των χημικών στοιχείων στα οικοσυστήματα διεκπεραιώνονται με τη συμμετοχή βιοτικών

και αβιοτικών παραγόντων, βιολογικών, χημικών και γεωλογικών διαδικασιών και ονομάζονται βιογεωχημικοί κύκλοι των στοιχείων. Όταν οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων υπερβούν κάποια όρια, ουσιαστικά όταν εμφανίζονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτές που απαιτούνται για την ανάπτυξη τους, τα οποία είναι χαρακτηριστικά για το κάθε φυτό, εμφανίζουν τοξική επίδραση (**Τοξικότητα**) με άμεσο αποτέλεσμα την αναστολή της ανάπτυξης τους ή ακόμα και το θάνατο τους.

Στο τμήμα του κεφαλαίου που ακολουθεί θα αναφερθεί ο ρόλος και η τοξική επίδραση των βαρέων μετάλλων τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών όπως **Fe, Cu, Mo, B, Zn και Mn**, αλλά και άλλων μετάλλων (Co, Se, Cd, Pb, Hg, V, Ni) τα οποία εξαιτίας της έντονης ανθρωπογενούς παρέμβασης οι συγκεντρώσεις τους στα εδάφη έχουν αυξηθεί τις τελευταίες δεκαετίες. Στον Περιοδικό Πίνακα που παρατίθενται ακολούθως, επισημαίνεται η θέση και το είδος των μετάλλων τα οποία θα εξεταστούν στην παρούσα εργασία (**Σχήμα 5.1.2**).

Periodic Table of the Elements

© www.elementsdatabase.com

Legend:

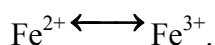
- hydrogen
- alkali metals
- alkali earth metals
- transition metals
- microelements
- poor metals
- nonmetals
- noble gases
- rare earth metals

1 H																	2 He														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une	110 Unn																						
																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Σχήμα 5.1.2. Περιοδικός Πίνακας των Χημικών Στοιχείων. Επισημάνση των ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων που επηρεάζουν την ανάπτυξη των φυτών.

### 5.1.A Σίδηρος (Fe)

Ο σίδηρος είναι ένα από τα πιο σημαντικά και απαραίτητα θρεπτικά συστατικά της ανάπτυξης των φυτών. Ο ρόλος του σιδήρου είναι κυρίως οξειδοαναγωγικός, καθώς συμμετέχει σε μια σωρεία οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στις οποίες είτε προσλαμβάνει ηλεκτρόνια (ανάγεται) είτε αποβάλλει ηλεκτρόνια (οξειδώνεται):



Ο σίδηρος απαντάται κυρίως στα μιτοχόνδρια και στους χλωροπλάστες, όργανα υπεύθυνα για τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, καθώς επίσης και σε διάφορα ένζυμα όπως οι καταλάσες και οι υπεροξειδάσες. **Η παρουσία του σιδήρου στους χλωροπλάστες τον καθιστά ως το πλέον απαραίτητο στοιχείο για τη διεξαγωγή διαδικασιών, όπως η φωτοσύνθεση και η αναπνοή, καθότι συμμετέχει σε μια πλειάδα αντιδράσεων μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε θρεπτικά συστατικά.** Επιπρόσθετα, σίδηρος βρίσκεται στα ένζυμα νιτρικής και νιτρώδους αναγωγάσης που παίρνουν μέρος στην μετατροπή των νιτρικών ιόντων σε αμμωνιακά όπως επίσης και στο ένζυμο νιτρογενάση που είναι υπεύθυνο για την αζωτοδέσμευση,

με αποτέλεσμα την ενεργή συμμετοχή του στον κύκλο του αζώτου.<sup>1</sup> Τέλος αξίζει να επισημανθεί ότι ακόμα και μέχρι σήμερα δεν έχει παρατηρηθεί άμεση τοξική επίδραση του σιδήρου όταν βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο φυτό.

### 5.1.B Βόριο (B)

Η σπουδαιότητα του βορίου στην ανάπτυξη των φυτών αναγνωρίστηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1920. Τα φυτά προσλαμβάνουν το βόριο από τα υδατικά διαλύματα του εδάφους υπό τη μορφή κυρίως του βορικού οξέος. Το γεγονός αυτό καθιστά το pH του εδάφους καθοριστικό παράγοντα στη διαθεσιμότητα του βορίου στα φυτά. Όταν η περιεκτικότητα του εδάφους σε βόριο είναι υψηλή τότε αυτό προσλαμβάνεται από τις ρίζες του φυτού μέσω διάχυσης. Αντιθέτως, όταν τα επίπεδα του είναι χαμηλά το φυτό θα πρέπει να ακολουθήσει διαφορετικούς μηχανισμούς απορρόφησης γεγονός που απαιτεί κατανάλωση ενέργειας, και συνεπώς μείωση της φωτοσυνθετικής ικανότητας του φυτού. Επιπρόσθετα, αξίζει να σημειωθεί ότι στη πλειοψηφία των φυτικών οργανισμών η μετακίνηση του βορίου είναι αρκετά περιορισμένη, σχεδόν από κύτταρο σε κύτταρο, με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η χορήγησή του εξωτερικά (λίπανση, διαφυλλικός ψεκάσμος). Ο κύριος μηχανισμός της μετακίνησης του βορίου στο εσωτερικό του φυτού είναι η παρουσία σακχάρων και αλκοολών (πολυόλες) στη ροή της μεταφοράς.<sup>2</sup>

**Το βόριο διαδραματίζει πρωτεύοντα ρόλο στο σχηματισμό του κυτταρικού τοιχώματος και είναι απαραίτητο για να αποκτήσει το κυτταρικό τοίχωμα την χημική και φυσική δομή που θα επιτρέψει την ανάπτυξή του. Αποτελεί απαραίτητο στοιχείο των βλαστών των μεριστωμάτων, καθώς επίσης συμβάλει στην ανάπτυξη του σωλήνα του γυρεόκοκκου κατά τη γονιμοποίηση. Επίσης, το βόριο είναι απαραίτητο για τη σύνθεση των αζωτούχων βάσεων των νουκλεϊνικών οξέων, DNA και RNA, αλλά και για τη διαδικασία της γλυκόλυσης. Εξίσου σημαντικός είναι ο ρόλος του και στη μεταφορά των σακχάρων κατά μήκος των κυτταρικών μεμβρανών των φυτών και την κυτταροδιαίρεση.**

**Η απουσία επαρκών ποσοτήτων βορίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποροσιμότητας του κυτταρικού τοιχώματος, τη διακοπή των βιοχημικών του λειτουργιών και συνεπώς την επιβράδυνση της ανάπτυξης του κυττάρου, η οποία είναι η βάση της ανάπτυξης του φυτού. Τέλος έπειτα από σωρεία ερευνών έχει**



παρατηρηθεί και το φαινόμενο της περιοδικής έλλειψης βορίου σε περιόδους ξηρασίας, υπερβολικού κρύου ή υγρασίας, όπου ουσιαστικά περιορίζεται η μετακίνηση του στοιχείου προς το άνθος.<sup>3-6</sup>

### 5.1.B-1 Τοξικότητα Βορίου

Η τοξικότητα του βορίου εμφανίζεται όταν η συγκέντρωσή του υπερβεί περίπου 5 έως 10 φορές τη φυσιολογική τιμή που απαιτείται από τα φυτά. **Υψηλές συγκεντρώσεις βορίου εμφανίζουν κυρίως εδάφη που προέρχονται από θαλάσσια ιζήματα αλλά και γεωργικές εκτάσεις που υπερλιπαίνονται με βόριο αλλά και εδάφη αρδευόμενα με νερό πλούσιο σε βόριο. Από τα κυριότερα τοξικά αποτελέσματα του βορίου είναι ο αποχρωματισμός του φυτού και η μείωση της ανάπτυξης του (νανισμός).**<sup>†</sup> Επιπρόσθετα στα φυτά τα οποία συγκεντρώνουν αυξημένες ποσότητες βορίου έχουν παρατηρηθεί μαύρα στίγματα στα φύλλα τους τα οποία εν τέλει οδηγούν στην πτώση τους, γεγονός που έχει άμεσο αντίκτυπο στην ανάπτυξη των φυτών καθώς περιορίζεται η φωτοσυνθετική τους ικανότητα. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι για τη μείωση των συγκεντρώσεων του βορίου στο έδαφος και κατ' επέκταση στα φυτά απαιτείται ο συστηματικός έλεγχος του νερού άρδευσης, ή η προσθήκη εδάφους με χαμηλές συγκεντρώσεις βορίου.<sup>7</sup>

### 5.1.B-2 Η Σχέση του Βορίου με άλλα Θρεπτικά Συστατικά του Εδάφους και του Φυτού

Το ασβέστιο και το βόριο είναι δύο στοιχεία τα οποία συνδέονται άμεσα μεταξύ τους και είναι απαραίτητο να βρίσκονται σε σχέση ισορροπίας για την ορθή ανάπτυξη του φυτού. Συγκεκριμένα, όταν τα επίπεδα του βορίου στο φυτό είναι χαμηλά, προσθήκη ασβεστίου επιδεινώνει αυτή την έλλειψη. Εδάφη με υψηλό δείκτη pH ευνοούν την απορρόφηση του ασβεστίου από τα φυτά, καθώς το στοιχείο αυτό σχηματίζει υδροξείδια, παρεμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την πρόσληψη του βορίου το οποίο όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως απορροφάται από τα φυτά κυρίως με την μορφή του οξέος του. Επιπροσθέτως, υψηλά επίπεδα καλίου στο έδαφος αυξάνουν τη

---

<sup>†</sup> Η αναστολή της ανάπτυξης των φυτών, το κάψιμο και τα στίγματα που παρατηρούνται στα φύλλα, είναι τα πιο συνήθη τοξικά αποτελέσματα του συνόλου των βαρέων μετάλλων.

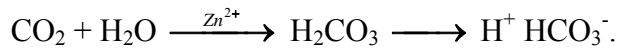
διαθεσιμότητα του βορίου στα φυτά, καθώς δημιουργείται ευδιάλυτο τετραβορικό κάλιο.

### 5.1.Γ Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος είναι με τη σειρά του ένα ακόμα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τη θρέψη των φυτών και συγκαταλέγεται στα αμετάβλητα μέταλλα, με διάρκεια συγκράτησης από το έδαφος περίπου 150 έως 5000 χρόνια. Η απορρόφηση του ψευδαργύρου από το ριζικό σύστημα του εδάφους πραγματοποιείται στη δισθενή του μορφή ( $Zn^{2+}$ ). Η συγκέντρωση του στο εδαφικό διάλυμα είναι πολύ χαμηλότερη (2 έως 70 ppb) σε σχέση με το έδαφος (10 έως 300 ppm)<sup>8</sup> γεγονός το οποίο οφείλεται στην «τάση» του ψευδαργύρου να συμπλοκοποιείται με την οργανική ύλη του εδάφους και να κατακρημνίζεται με τη μορφή κυρίως ανθρακικών και φωσφορικών αλάτων,<sup>9</sup> περιορίζοντας με αυτόν τον τρόπο τη διαθεσιμότητα του στα φυτά.

Ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την βιοδιαθεσιμότητα του Zn είναι η παρουσία φωσφορικών ενώσεων στο εδαφικό διάλυμα, καθώς εμφανίζει ανταγωνιστική δράση με το στοιχείο του φωσφόρου. Συνεπώς σε εδάφη με χαμηλό pH, από 5,5-7,5, η διαλυτότητα του στα εδαφικά διαλύματα ελέγχεται κυρίως από τα φωσφορικά άλατα. Αντιθέτως όταν το pH του εδάφους είναι αλκαλικό ο ψευδάργυρος συμπλοκοποιείται σε ενώσεις οι οποίες δεν είναι δυνατόν να αφομοιωθούν από το φυτό.

Ο ψευδάργυρος αποτελεί το μεταλλικό συστατικό πολλών ένζυμων, όπως η αλκοολική αφυδρογονάση, η αφυδρογονάση του γλουταμινικού οξέος και η 3-P αφυδρογονάση της D-γλυκεριναλδεϋδης, δρώντας ως λειτουργικός, δομικός ή ρυθμιστικός συμπαράγοντας. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι βασικές λειτουργίες του Zn σχετίζονται με τον μεταβολισμό α) των υδατανθράκων στο κύτταρο β) των πρωτεϊνών και γ) του RNA. Επιπλέον, ο Zn αποτελεί απαραίτητο συστατικό για τη σύνθεση της θρυπτοφανής η οποία αποτελεί πρόδρομη μορφή του ινδολυλοξικού οξέος (IAA). Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι τα ιόντα ψευδαργύρου ενεργοποιούν το ένζυμο καρβονική ανυδράση το οποίο εντοπίζεται στην περιοχή των χλωροπλαστών και του κυτοπλάσματος.<sup>10</sup> Ο ρόλος του συγκεκριμένου ενζύμου είναι πολύ σημαντικός καθώς συμμετέχει στις διαδικασίες αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα και μετασχηματισμού του σε κατάλληλες μορφές ( $HCO_3^-$ ) για την πραγματοποίηση αντιδράσεων καρβοξυλίωσης σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα αντίδρασης:



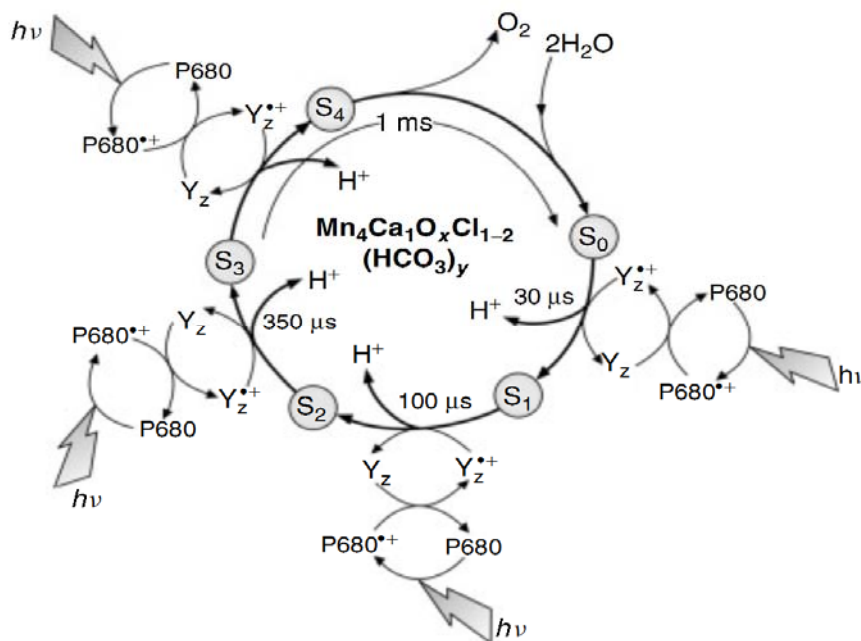
### 5.1.Γ.1 Τοξικότητα Ψευδαργύρου

Όπως σχεδόν σε όλα τα βαρέα μέταλλα, όταν η συγκέντρωση του Zn υπερβεί κάποια όρια τα οποία εξαρτώνται από το ίδιο το φυτό έχει τοξικά αποτελέσματα που σχετίζονται με την ανάπτυξη του (κυρίως φαινόμενα νανισμού). Η εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων ψευδαργύρου στα φυτά σχετίζεται άμεσα με την ποσότητα του στο έδαφος. Μελέτες έχουν δείξει ότι υψηλά επίπεδα ψευδαργύρου εμφανίζονται είτε όταν το pH του εδάφους είναι πολύ χαμηλό (pH<5) ή όταν στα εδάφη εκβάλλουν αστικά και βιομηχανικά απόβλητα.<sup>11</sup>

### 5.1.Δ Μαγγάνιο (Mn)

Τα φυτά παραλαμβάνουν το μαγγάνιο από το έδαφος σε μορφή κατιόντων  $\text{Mn}^{2+}$  και με την ίδια μορφή μεταφέρονται από τη ρίζα στο βλαστό. Οι απαραίτητες συγκεντρώσεις του μαγγανίου για την ανάπτυξη του φυτού κυμαίνονται από 15-800 ppm και εξαρτώνται από το ίδιο το φυτό. Η διαθεσιμότητα του μαγγανίου μειώνεται σε εδάφη πλούσια σε οργανικό περιεχόμενο, καθώς σχηματίζονται μη διαθέσιμα προς προσρόφηση σύμπλοκα του μαγγανίου.<sup>8</sup>

Το μαγγάνιο συμμετέχει στην φωτοσυνθετική απελευθέρωση του οξυγόνου στο φωτοσύστημα II (Σχήμα 5.1.Δ-1). Επίσης, περιέχεται στο ένζυμο υπεροξειδική δισμουτάση (SOD) το οποίο συμμετέχει στη φωτόλυση του νερού και προστατεύει το φωτοσυνθετικό μηχανισμό από τις δηλητηριώδεις επιδράσεις του οξυγόνου. Ως δομικό συστατικό των μεμβρανών των χλωροπλαστών, το μαγγάνιο θεωρείται ενεργοποιητής συγκεκριμένων ενζύμων του κύκλου του Krebs και συνεπώς είναι καθοριστικό για το μεταβολισμό των υδατανθράκων. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το Mn δύναται να αντικαταστήσει το Mg σε μερικές από τις λειτουργίες του, όπως είναι οι γέφυρες μεταξύ των ΑΤΡασών και των ενζύμων τους, αλλά όχι σε όλες από αυτές.<sup>12,13</sup>



Σχήμα 5.1.Δ-1. Ρόλος μαγγανίου στη φωτοσυνθετική απελευθέρωση  $O_2$  στο φωτοσύστημα II.<sup>14</sup>

### 5.1.Α.1 Τοξικότητα Μαγγανίου

Τα πιο κοινά συμπτώματα της τοξικότητας του μαγγανίου είναι το κιτρίνισμα των φύλλων και η δημιουργία μαύρων στιγμάτων στην επιφάνεια τους. Επιπρόσθετα, έχει παρατηρηθεί αναστολή της ανάπτυξης των φυτών, ενώ σημαντική είναι η μείωση της βλάστησης και της γονιμότητας των σπόρων τους. Γενικότερα, τα συμπτώματα της τοξικότητας του Mn είναι παραπλήσια με αυτά της έλλειψης σιδήρου.<sup>15,16</sup>

### 5.1.Ε Μολυβδαίνιο (Mo)

Από όλα τα θεμελιώδη θρεπτικά στοιχεία που απαιτούνται για την ανάπτυξη των φυτών, το μολυβδαίνιο είναι το στοιχείο που απαιτείται στις χαμηλότερες ποσότητες. Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα σε Mo του φυτικού υλικού είναι μικρότερη από 1 ppm, ενώ τα φυτά στα οποία παρουσιάζεται έλλειψη περιέχουν λιγότερο από 0,2 ppm. Στο έδαφος απαντάται κυρίως με τις μορφές  $MoO_4^{2-}$  και  $HMoO_5$ .<sup>8</sup> Το μολυβδαίνιο διαδραματίζει εξέχοντα ρόλο στην αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη, διότι αποτελεί συστατικό της νιτρικής αναγωγάσης.

#### 5.1.Ε.1 Τοξικότητα Μολυβδαινίου

Τα συμπτώματα που παρουσιάζουν οι φυτικοί οργανισμοί όταν συσσωρευτεί αυξημένη συγκέντρωση μολυβδαινίου στον ιστό τους είναι διαφορετικά και εξαρτώνται από την οικογένεια στην οποία ανήκει το φυτό. Ωστόσο σε γενικές γραμμές παρατηρείται κιτρίνισμα, «κουλούριασμα» και εν τέλει κάψιμο των φύλλων του φυτού.<sup>17</sup>

### 5.1.E.2 Αλληλεπιδράσεις του Μολυβδαινίου με Άλλα Στοιχεία

Η πρόσληψη μολυβδαινίου παρεμποδίζεται από την παρουσία θεικών ενώσεων καθώς παρατηρούνται φαινόμενα ανταγωνισμού των θεικών ενώσεων με τις ενώσεις του μολυβδαινίου στις θέσεις απορρόφησης των ριζών του φυτού. Αντιθέτως, η πρόσληψη μολυβδαινίου προάγεται από την παρουσία φωσφορικών ενώσεων. Οι φωσφορικές ενώσεις αντικαθιστούν τις ενώσεις του μολυβδαινίου στις θέσεις ανταλλαγής ανιόντων στην επιφάνεια των εδαφικών κolloειδών. Αυτό έχει ως συνέπεια να αυξάνεται η συγκέντρωση του μολυβδαινίου στο εδαφικό διάλυμα και συνεπώς η διαθεσιμότητα του στα φυτά. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία βαρέων μετάλλων (Zn, Cu) περιορίζει την πρόσληψη του μολυβδαινίου από τα φυτά.

### 5.1.Z Χαλκός (Cu)

Ο Χαλκός προσλαμβάνεται από τα φυτά υπό τη μορφή  $Cu^{2+}$ . Η μέση τιμή του στο έδαφος δεν ξεπερνά τα 10 – 20 ppm<sup>10</sup> και συνήθως σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις με μικρού μοριακού βάρους οργανικά υλικά που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα, όπως είναι τα φουλβικά και χουμικά οξέα.<sup>13</sup> Επομένως οι μεγαλύτερες ποσότητες του χαλκού που βρίσκονται στο έδαφος, διατίθενται με μορφή που δεν είναι άμεσα διαθέσιμη στα φυτά μειώνοντας την βιοδιαθεσιμότητα του.<sup>‡</sup>

Ο χαλκός αποτελεί στοιχείο αρκετών ενζύμων με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις του να παρατηρούνται στους χλωροπλάστες (πάνω από το 70% του συνολικού χαλκού που απαντάται στα φύλλα).<sup>10,12</sup> Όταν τα επίπεδα του χαλκού στο φυτό είναι χαμηλά προκαλείται καταστροφή των άκρων των ριζών και μαύρισμα των άκρων στα φύλλα.

<sup>‡</sup> Συνθήκες έλλειψης χαλκού παρατηρούνται όταν τα επίπεδα χαλκού στα φυτά επί ξηρής ουσίας πέφτουν κάτω από 4 ppm.

### 5.1.Z.1 Τοξικότητα χαλκού

Τα φυτά δεν έχουν τον έλεγχο για την ποσότητα χαλκού που απορροφούν, δεσμεύοντας όση ποσότητα βρουν διαθέσιμη. Όταν η συγκέντρωση του φτάσει σε τοξικά επίπεδα δημιουργούνται στην αρχή καφέ περιοχές στα φύλλα του φυτού και μετά διάλυση του ιστού. Συνήθως, η περίσσεια χαλκού παρουσιάζεται σε καλά στραγγιζόμενα ελαφρά αμμώδη εδάφη, σε όξινα εδάφη ή εδάφη που έχει συσσωρευτεί περίσσεια χαλκού ως αποτέλεσμα των ψεκασμών των φυτών με χαλκό.<sup>12</sup>

### 5.1.H Κάδμιο (Cd)

Το κάδμιο δεν είναι απαραίτητο στοιχείο για τις μεταβολικές διαδικασίες των φυτών. Στο έδαφος βρίσκεται υπό την μορφή των ακόλουθων ενώσεων:  $CdO$ ,  $CdCO_3$  και  $Cd_3(PO_4)_2$ . Ο σπουδαιότερος παράγοντας που ρυθμίζει την κινητικότητα, την διαλυτότητα και επομένως και την διαθεσιμότητα του καδμίου είναι το **pH του εδάφους**. Σε όξινα εδάφη, η διαλυτότητα και η διαθεσιμότητα του καδμίου ελέγχεται από την οργανική ουσία και τα υδροξείδια  $Al$ ,  $Fe$  και  $Mn$  που υπάρχουν στο έδαφος. Σε αλκαλικά εδάφη (κυρίως σε ασβεστούχα), η καθίζηση των μιγμάτων καδμίου π.χ.  $CdCO_3$ , είναι ο παράγοντας που ελέγχει την αύξηση της διαλυτότητας του μίγματος που παράγεται. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι σε εδάφη με υψηλά επίπεδα χλωρίου, ενδέχεται να σχηματίζονται ευδιάλυτες ενώσεις χλωρίου-καδμίου όπως  $CdCl_2$ , με αποτέλεσμα να αυξάνεται η κινητικότητα του καδμίου στο έδαφος.<sup>18</sup>

#### 5.1.H.1 Τοξικότητα Καδμίου

Η απορρόφηση του καδμίου από τα φυτά συντελείται τόσο μέσω του ριζικού τους συστήματος όσο και από τα φύλλα των φυτών. Συγκεντρώσεις καδμίου μεγαλύτερες από  $10mg/Kg$  ξηρής ουσίας στους φυτικούς ιστούς είναι δυνατόν να προκαλέσουν τοξικά συμπτώματα τα κυριότερα εκ των οποίων είναι: α) καρούλιασμα και χλώρωση των φύλλων β) εμφάνιση κόκκινων και καστανών μεταχρωματισμών στα νεύρα και τα άκρα των φύλλων γ) μειωμένη ανάπτυξη του φυτού με τα φύλλα του να γίνονται μικρότερα.<sup>19,20</sup>

### 5.1.Θ Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος είναι στοιχείο το οποίο συναντάται κυρίως σε ρυπασμένες περιοχές με έντονη βιομηχανική ανάπτυξη. Οι κυριότερες πηγές του είναι η χημική βιομηχανία, τα καυσαέρια των τροχοφόρων οχημάτων και τα μεγάλης ηλικίας σπίτια αφού παλαιότερα αποτελούσε συστατικό των χρωμάτων.

Ο μόλυβδος δεν αποτελεί στοιχείο απαραίτητο για την ανάπτυξη των φυτών, επομένως η βιοδιαθεσιμότητα και κινητικότητα του στο φυτικό ιστό είναι περιορισμένη.<sup>21</sup> Η απορρόφηση του μολύβδου από τα φυτά εξαρτάται άμεσα από το pH του εδάφους, **ελαττώνεται με την αύξηση του εδαφικού pH**. Ο κύριος μηχανισμός πρόσληψής του συντελείται από τα ριζικά τριχίδια όπου και κατακρατείται από τα κυτταρικά τοιχώματα των κυττάρων της ρίζας. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η ικανότητα των φυτών να προσλαμβάνουν μόλυβδο αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του στο ίδιο το φυτό.

#### 5.1.Θ.1 Τοξικότητα Μολύβδου

Ο μόλυβδος θεωρείται ως το πλέον τοξικό στοιχείο των ριζών, εξαιτίας της ικανότητας που εμφανίζουν οι ρίζες των φυτών να απορροφούν μεγάλες συγκεντρώσεις Pb παρόλο που η μεταφορά του στο υπέργειο τμήμα του φυτού είναι περιορισμένη.<sup>22</sup> Τα τοξικά συμπτώματα του μολύβδου στα φυτά απαντώνται και στις ρίζες τους και στον υπέργειο ιστό. Συγκεκριμένα οι ρίζες των φυτών μαυρίζουν, τα φύλλα των φυτών μικραίνουν (μικροφυλλία) και εμφανίζουν κόκκινα στίγματα, και γενικότερα αναστέλλεται η ανάπτυξη του φυτού. Μελέτες έχουν δείξει ότι ο μόλυβδος δρα τοξικά σε διαδικασίες όπως η φωτοσύνθεση, η μίτωση των κυττάρων και η πρόσληψη του νερού από τα φυτά.<sup>23</sup>

### 5.1.I Κοβάλτιο (Co)

Το κοβάλτιο αποτελεί συστατικό των πετρωμάτων της γης με τα υψηλότερα επίπεδα του (100 έως 300 ppm) να παρατηρούνται σε οργανικά εδάφη πλούσια σε μαγνήσιο. Η συγκέντρωση του κοβαλτίου στο ξηρό φυτικό υλικό κυμαίνεται από 0,02 έως 0,5 ppm.<sup>8</sup> Το κοβάλτιο είναι απαραίτητο στοιχείο για τα αζωτοδεσμευτικά βακτήρια, συμπεριλαμβανομένων των κυανοβακτηρίων και απαιτείται για την αζωτοδέσμευση στα φυμάτια των ριζών των ψυχανθών.

Η απορρόφηση του κοβαλτίου από τα φυτά συντελείται από τα ριζικά τριχίδια όπου και κατακρατείται από τα κυτταρικά τοιχώματα των κυττάρων της ρίζας χωρίς να είναι γνωστός μέχρι και σήμερα ο μηχανισμός μεταφοράς. Επιπροσθέτως οι ιδιότητες του εδάφους επηρεάζουν σημαντικά την διαθεσιμότητα του κοβαλτίου στα φυτά καθώς η ύπαρξη οργανικής ουσίας και το υψηλό pH μειώνουν τη διαθεσιμότητα του. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι όπως και στο σίδηρο έτσι και στο κοβάλτιο δεν έχουν παρατηρηθεί τοξικές επιπτώσεις όταν αυτό εμφανίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις.<sup>24-29</sup>

### 5.1.K Βανάδιο (V)

Μελέτες έχουν δείξει ότι το βανάδιο σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να δράσει ευεργετικά στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών, των ζώων και των ανώτερων φυτών. Μέχρι και σήμερα δεν υπάρχουν στοιχεία ότι το βανάδιο είναι απαραίτητο για τα ανώτερα φυτά. Παρόλα αυτά αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία του βαναδίου ενισχύει την ανάπτυξη φυτών όπως το σπαράγγι, το ρύζι, το μαρούλι, το κριθάρι και τον αραβόσιτο, καθώς επίσης θεωρείται και ως απαραίτητο στοιχείο για το πράσινο φύκος *Scenedesmus*. Μελέτες έχουν αναφέρει ότι η ανάγκη των φυτών σε βανάδιο φαίνεται να είναι μικρότερη από 2 ppb ξηρού βάρους.<sup>18</sup>

### 5.1.A Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο απορροφάται εύκολα από όλα σχεδόν τα είδη φυτών με τη μορφή  $Ni^{2+}$ . Η περιεκτικότητά του στα διάφορα φυτικά είδη κυμαίνεται από 0,1 έως 1 ppm ξηρού βάρους.<sup>8</sup> Αποτελεί απαραίτητο συστατικό της ουρεάσης, του ενζύμου που υδρολύει την ουρία σε  $CO_2$  και  $NH_4^+$ . Η ουρία σχηματίζεται από την αποδόμηση των ουρεϊδίων, αζωτούχων ενώσεων που είναι προϊόντα της ενσωμάτωσης του αζώτου στα φυμάτια των ριζών των ψυχανθών και της αποδόμησης των πουρινών. Η έλλειψη νικελίου προκαλεί τη συσσώρευση ουρίας, η οποία είναι τοξική για το φυτό. Επίσης, έλλειψη νικελίου στους σπόρους των δημητριακών μειώνει τη βιωσιμότητα και τη βλάστησή τους.<sup>30</sup>



### 5.1.Α.1 Τοξικότητα Νικελίου

Ελάχιστες είναι οι πληροφορίες σχετικά με την τοξικότητα του νικελίου στα φυτά. Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι στα κύτταρα, ο πρωτοπλάστης εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νικέλιο σε σχέση με το κυτταρικό τοίχωμα. Σε συγκεντρώσεις 15, 20, 25, 35  $\mu\text{M}$   $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  αντιστοίχως και 3 mM  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , το νικέλιο προκαλεί σημαντική μείωση στη διακλάδωση των ριζών των σπορόφυτων, λόγω αυξημένης συγκέντρωσής του στο περικύκλιο και την ενδοδερμίδα της ρίζας.<sup>30,31</sup>

### 5.1.Μ Σελήνιο (Se)

Το σελήνιο είναι ουσιώδες στοιχείο για τα ζώα, αλλά είναι και τοξικό όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις.<sup>18</sup> Η ολική συγκέντρωση του σεληνίου στα περισσότερα εδάφη είναι μεταξύ 0,1 και 2 ppm. Σε εκτεταμένες περιοχές στη Νότια Αμερική, υπάρχουν εδάφη με υψηλά επίπεδα σεληνίου, καθώς επίσης και σε ημιξηρικές περιοχές όπου υπάρχει βλάστηση, η οποία είναι τοξική για τα εκτρεφόμενα ζώα.<sup>8</sup>

### 5.1.Ν Υδράργυρος (Hg)

Οι συγκεντρώσεις του υδραργύρου στο έδαφος είναι συνήθως μικρότερες από 0,1  $\mu\text{g} / \text{g}$  (<100 ppb). Σε οργανικά εδάφη έχουν παρατηρηθεί μεγαλύτερα επίπεδα υδραργύρου, τα οποία φτάνουν έως 0,4  $\mu\text{g} / \text{g}$  (400 ppb).<sup>18</sup>

## Βιβλιογραφία

---

- <sup>1</sup> Jean-François Briat, Stéphane Lobréaux. Iron transport and storage in plants Jean-FranCois Briat and Stephane Lobreaux 5 :161-202, 1997
- <sup>2</sup> [http://biotech.aua.gr/EPEAEK/site\\_Biotech/gewp\\_biot/Phys\\_Elem/boron/AB\\_left.htm](http://biotech.aua.gr/EPEAEK/site_Biotech/gewp_biot/Phys_Elem/boron/AB_left.htm)
- <sup>3</sup> <http://www.gewponoi.com/fytikh/index.php?topic=477.0>
- <sup>4</sup> Mahler, R. L.. "Essential Plant Micronutrients. Boron in Idaho". University of Idaho. <http://info.ag.uidaho.edu/Resources/PDFs/CIS1085.pdf>. Retrieved 2009-05-05.
- <sup>5</sup> "Functions of Boron in Plant Nutrition" (PDF). U.S. Borax Inc <http://www.borax.com/agriculture/files/an203.pdf>
- <sup>6</sup> levins, Dale G.; Lukaszewski, Krystyna M. Functions of Boron in Plant Nutrition. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 49: 481–500, 1998. doi:10.1146/annurev.arplant.49.1.481
- <sup>7</sup> Boron, the Overlooked Essential Element by Dirk W. Muntean, Consultant <http://www.soilandplantlaboratory.com/pdf/articles/BoronOverlookedEssential.pdf>
- <sup>8</sup> Havlin, J.L., Beaton, J.D., Tisdale, S.L., Nelson, W.L. Soil Fertility and Fertilizers – An Introduction to Nutrient Management. 6<sup>th</sup> edition. Prentice Hall, New Jersey. ISBN 0-13-626806-5, 1999.
- <sup>9</sup> Clemens, S., M.G. Palmgren, and U. Kramer. A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. Trends Plant Sci. 7: 309-315, 2002.
- <sup>10</sup> Καρατάγλης, Σ.. Φυσιολογία Φυτών. Εκδόσεις Art of Text, ISBN 960-312-009-X , 1999.
- <sup>11</sup> <http://web1.msue.msu.edu/imp/modf1/05209701.html>
- <sup>12</sup> Ρουμπελάκη – Αγγελάκη, Καλλιόπη. Φυσιολογία Φυτών – από το μόριο στο περιβάλλον. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης , ISBN 960-524-168-5, 2003.
- <sup>13</sup> Τσικαλάς, Π.. Θρέψη φυτών – Γονιμότητα εδαφών. ΣΤΕΓ, Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου, 2003.

- <sup>14</sup> Dismukes, G. Charles; Willigen, Rogier T. van Manganese: The Oxygen-Evolving Complex & Models. Encyclopedia of Inorganic Chemistry. doi:10.1002/0470862101.ia128, 2006.
- <sup>15</sup>[http://www.knowledgebank.irri.org/riceDoctor/Fact\\_Sheets/DeficienciesToxicities/Manganese\\_Toxicity.htm](http://www.knowledgebank.irri.org/riceDoctor/Fact_Sheets/DeficienciesToxicities/Manganese_Toxicity.htm)
- <sup>16</sup><http://scholar.google.com/scholar?q=manganese+toxicity+in+plants&hl=en&um=1&ie=UTF-8&oi=scholar>
- <sup>17</sup> Molybdenum in Agriculture, Edited by Umesh C. Gupta, Cambridge University Press, 1997.
- <sup>18</sup> Fergusson, J.E..The Heavy Elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press. ISBN 8-08-040275-5, 1990.
- <sup>19</sup> Shukla, U.C., Singh, J., Joshi, P.C., Kakkar, P.. Effect of Bioaccumulation of Cadmium on Biomass Productivity, Essential Trace Elements, Chlorophyll Biosynthesis, and Macromolecules of Wheat Seedlings, Biological Trace Element Research, 92: 257-274, 2003.
- <sup>20</sup> Parveen, G.. Influence of cadmium on penetration of the root-knot nematode, *Meloidogyne incognita* and plant growth parameters of tomato, Archives of Phytopathology and Plant Protection, 37,: 103-109, 2005.
- <sup>21</sup> Alloway, B.J. Heavy metals in soil, Blackie Academic Professional, second edition 1995.
- <sup>22</sup> Adriano D.C. Trace Elements in Terrestrial Environments, Springer-Verlag, New York, 1986.
- <sup>23</sup> Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. Trace Elements in Soil and Plants, CRS Press, Boca Raton, FL, 1992.
- <sup>24</sup> Hua-Fen Li, Colin Gray, Carolina Mico, Fang-Jie Zhao, Steve P. McGrath, Phytotoxicity and bioavailability of cobalt to plants in a range of soils Chemosphere, 75: 979–986, 2009.
- <sup>25</sup> Palit, S., Sharma, A., Talukder, G. Effects of cobalt on plants. Bot. Rev, 60: 149–181, 1995.
- <sup>26</sup> Barysas, D., Cesniene, T., Balciuniene, L., Vaitkuniene, V., Rancelis, V.. Genotoxicity of Co<sup>2+</sup> in plants and other organisms. Biologija, 2 :58–63, 2002.

- <sup>27</sup> Bakkaus, E., Gouget, B., Gallien, J.P., Khodja, H., Carrot, H., Morel, J.L., Collins, R. Concentration and distribution of cobalt in higher plants: the use of micro-PIXE spectroscopy. *Nucl. Instrum. Meth. B* 231: 350–351, 2005.
- <sup>28</sup> Li, Z., McLaren, R.G., Metherell, A.K.. The availability of native and applied soil cobalt to ryegrass in relation to soil cobalt and manganese status and other soil properties. *New Zeal. J. Agric. Res.* 47: 33–43, 2005.
- <sup>29</sup> Kukier, U., Peters, C.A., Chaney, R.L., Angle, J.S., Roseberg, R.J.. The effect of pH on metal accumulation in two Alyssum species. *J. Environ. Qual.* 33: 2090–2102, 2005.
- <sup>30</sup> Brady, N.C., Weil, R.R.. *The Nature and Properties of Soils.* 12<sup>th</sup> Edition, Prentice Hall, ISBN 0-13-852444-0, 1999.
- <sup>31</sup> Seregin, I.V., Kozhevnikova, A.D., Kazyumina, E.M., Ivanov, V.B. Nickel Toxicity and Distribution in Maize Roots, [Russian Journal of Plant Physiology](#), 50: 711-717, 2003.

## **Κεφάλαιο 6**

### **«Φυτοεξυγίανση»**

## 6.1 Εισαγωγή

Η έντονη βιομηχανική δραστηριότητα και οι απαιτήσεις της σύγχρονης κοινωνίας παράγουν μια σειρά ξενοβιοτικών\* τοξικών ουσιών οι οποίες απελευθερώνονται στο έδαφος και τα υπόγεια νερά καταστρέφοντας τα χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα.<sup>1</sup> Οι καταλυτικές συνέπειες της ρύπανσης των εδαφών και των υδάτινων πόρων οδήγησαν την επιστημονική κοινότητα στην αναζήτηση νέων τεχνολογιών για την απομάκρυνση των ρυπογόνων ουσιών, καθώς η προστασία του φυσικού περιβάλλοντος και η εξυγίανση των υποβαθμισμένων από την ανθρώπινη δραστηριότητα περιοχών, αποτελεί πλέον ένα από τους κεντρικούς ερευνητικούς στόχους σε παγκόσμιο αλλά και ευρωπαϊκό επίπεδο.

## 6.2 Συμβατικές - Εμπορικές Τεχνικές Εξυγίανσης

Η εξυγίανση των ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων από οργανικές χημικές ουσίες και βαρέα μέταλλα είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με μια σειρά συμβατικών εμπορικά «διαθέσιμων» μεθόδων, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως *ex situ* τεχνικές, στόχος των οποίων είναι να εξαλείψουν ή να περιορίσουν την ρύπανση των εδαφών. **Οι *ex situ* τεχνικές εφαρμόζονται σε περιπτώσεις όπου η ρύπανση των εδαφών είναι σε αρκετά υψηλά επίπεδα με αποτέλεσμα να είναι χρονικά αδύνατη η εξυγίανση τους με την εφαρμογή *in situ* τεχνικών όπως η φυτοεξυγίανση.** Το βασικό μειονέκτημα των τεχνικών αυτών είναι το κόστος, αφού η αποκατάσταση του εδάφους με τις τεχνικές αυτές απαιτεί την δημιουργία ειδικών μονάδων επεξεργασίας. Ακολούθως παρατίθενται μία σειρά τεχνικών οι οποίες εφαρμόζονται ευρέως και συγκαταλέγονται στην κατηγορία των *ex situ* τεχνικών αποκατάστασης εδαφών, με χαμηλό σχετικά κόστος και αρκετά αποτελεσματικές για την απομάκρυνση των ανόργανων και οργανικών ρυπαντών.<sup>2-4</sup>

**1. Η ολική εκσκαφή των ρυπασμένων εδαφών και η περαιτέρω επεξεργασία τους (soil excavation).** Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται κυρίως σε περιπτώσεις όπου ο βαθμός και ο τύπος της ρύπανσης δεν απαιτούν πολύπλοκες και χρονοβόρες διαδικασίες επεξεργασίας, είτε υπάρχει μεγάλος χρονικός περιορισμός στην αποκατάσταση του πεδίου (άμεση αποκατάσταση). Για την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου είναι αναγκαία η δυνατότητα τελικής διάθεσης των αποβλήτων σε ειδικό χώρο.

\* Ως ξενοβιοτικές χαρακτηρίζονται οι ουσίες που δεν υπάρχουν και δεν συντίθενται στο φυσικό περιβάλλον.

Γενικότερα η τεχνική της ολικής εκσκαφής είναι συνήθως πραγματοποιήσιμη και οικονομικά συμφέρουσα όταν ο όγκος του ρυπασμένου εδάφους είναι σχετικά μικρός.<sup>5</sup>

**2. Ο εγκλωβισμός.** Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα εγκλωβισμού είναι η υγειονομική ταφή των απορριμμάτων (land filling). Η τεχνική του εγκλωβισμού εφαρμόζεται συνήθως σε συνδυασμό και με άλλους μεθόδους εξυγίανσης έτσι ώστε να διασφαλίζεται η μη περαιτέρω μεταφορά της ρύπανσης από τον αέρα ή μέσω της κίνησης των υπογείων νερών. **Συνήθως η τεχνική αυτή εξυγίανσης εφαρμόζεται στις περιπτώσεις όπου δεν διατίθενται οι απαιτούμενοι οικονομικοί πόροι για την πλήρη εξυγίανση των εδαφών.**

**3. Η επεξεργασία με φυσικοχημικές και βιολογικές μεθόδους διαχωρισμού των ρυπαντών και επανατοποθέτηση του εδάφους στην αρχική του θέση.** Η μέθοδος της επεξεργασίας για την απορρύπανση του ρυπασμένου εδάφους αποτελεί την πιο πλήρη αντιμετώπιση του προβλήματος. Στόχος της συγκεκριμένης τεχνικής αποτελεί η πλήρης εξάλειψη του ρυπαντή είτε η μείωση της συγκέντρωσής του σε επίπεδα που δεν αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και για το περιβάλλον. Ανάλογα με τις οικονομικοτεχνικές συνθήκες που ισχύουν σε κάθε πεδίο ρυπασμένης γης η επεξεργασία μπορεί να εφαρμοστεί τόσο in situ όσο και ex situ. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τεχνικές αυτές αποτελούν συνήθως την πιο ολοκληρωμένη λύση για την εξυγίανση ενός ρυπασμένου πεδίου, και τις περισσότερες φορές αποτελεί την οικονομικότερη λύση από αυτή της εκσκαφής.

**4. Η παρακολούθηση, τεχνική η οποία στηρίζεται στο περιορισμό ή την εξάλειψη αν είναι εφικτό των πηγών ρύπανσης.** Η απλή παρακολούθηση είναι η πιο παθητική λύση μεταξύ των υπολοίπων αφού στηρίζεται αποκλειστικά και μόνο στις φυσικές διαδικασίες αποικοδόμησης των οργανικών κυρίως ρυπαντών διατηρώντας έτσι τον περιβαλλοντικό κίνδυνο για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αυτά τα μέτρα αντιμετώπισης εφαρμόζονται σε εδάφη όπου η ρύπανση κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, οι ρυπαντές είναι βιοαποικοδομήσιμοι, και δεν υπάρχει άμεσος κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία και το οικολογικό περιβάλλον. **Η παρακολούθηση θεωρείται ως το ελάχιστο μέτρο που πρέπει να εφαρμόζεται σε ρυπασμένες περιοχές όταν οι διαθέσιμοι οικονομικοί πόροι είναι περιορισμένοι.**

**5. Η μέθοδος της έκπλυσης (washing),** είναι μια σχετικά απλή τεχνική αποκατάστασης εδαφών με σχετικά χαμηλό κόστος. Για την εφαρμογή της απαιτούνται μεγάλες ποσότητες νερού για την έκπλυση των ρυπασμένων εδαφών με απώτερο σκοπό την μεταφορά των ρυπαντών στο υδατικό διάλυμα έκπλυσης. Η προσθήκη συμπλοκοποιητικών ενώσεων όπως το EDTA DTPA και EDDS συμβάλουν καταλυτικά στην αποδέσμευση των μετάλλων από τα κολλοειδή και γενικότερα τις ενώσεις του εδάφους και την μεταφορά τους στο διάλυμα έκπλυσης. Η μέθοδος της έκπλυσης είναι αποτελεσματική σε αμμώδη εδάφη όπου η αποστράγγιση είναι αποδοτική.<sup>6-13</sup> Βασικό μειονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι το γεγονός ότι οι επιβλαβείς ενώσεις δεν απομακρύνονται, απλά μεταφέρονται από το έδαφος στα υπόγεια νερά. Ωστόσο αποτελεί μια τεχνική εξυγίανσης που μπορεί να εφαρμοστεί συμπληρωματικά με κάποια άλλη μέθοδο απομάκρυνσης των μετάλλων από τα νερά.

**6. Η ηλεκτροχημική αποκατάσταση.** Στην ηλεκτροχημική αποκατάσταση εφαρμόζεται εναλλασσόμενο ρεύμα χαμηλής έντασης ή χαμηλή διαφορά δυναμικού, σε ηλεκτρόδια τα οποία τοποθετούνται στο εσωτερικό των ρυπασμένων εδαφών.<sup>14</sup> Το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται επάγει την μετακίνηση των φορτισμένων σωματιδίων του εδάφους. Επομένως τα θετικά φορτισμένα ιόντα έλκονται στην αρνητικά φορτισμένη κάθοδο ενώ τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα στην θετικά φορτισμένη άνοδο. Αφότου ολοκληρωθεί η διαδικασία της ηλεκτροχημικής αποκατάστασης η συλλογή των βαρέων μετάλλων και των υπολοίπων ρυπαντών συντελείται μέσω άντλησης νερού στο τμήμα του εδάφους γύρω από τα ηλεκτρόδια είτε με την προσθήκη ιονο-ανταλλακτικών ρητινών.<sup>15</sup> **Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι αρκετά αποτελεσματική καθώς δύναται να συλλεχθούν μεγάλες ποσότητες μετάλλων και κυρίως σε αρκετά μεγάλη έκταση χωρίς ιδιαίτερα υψηλό κόστος.** Η ηλεκτροχημική αποκατάσταση συντελείται μέσω 4 κυρίως μηχανισμών, **την ηλεκτροόσμωση, την ηλεκτροφόρηση, την διάχυση και την ηλεκτρομετανάστευση ο οποίος θεωρείται και ο κυρίαρχος μηχανισμός.** Οι αντιδράσεις που συντελούνται στην άνοδο των ηλεκτροδίων παράγουν κατιόντα υδρογόνου  $H^+$  ενώ στην κάθοδο παράγονται ανιόντα υδροξειδίου  $OH^-$ , με αποτέλεσμα εξαιτίας των ηλεκτροστατικών δυνάμεων οι φορτισμένες αυτές ομάδες να μεταφέρονται εναλλάξ από την άνοδο στην κάθοδο. Το pH του ρυπασμένου



εδάφους αποτελεί καθοριστική παράμετρος για την ισορροπία μεταφοράς μεταξύ των δύο φορτισμένων ομάδων. Έτσι όταν κυριαρχεί η μεταφορά των  $\text{OH}^-$  από την μια άκρη του ηλεκτροδίου στην άλλη το pH είναι βασικό με αποτέλεσμα τα μέταλλα να συμπλοκοποιούνται με τα κolloειδή του εδάφους και να περιορίζεται η απομάκρυνση τους. Αντιθέτως για την διαλυτοποίηση και εν τέλει απομάκρυνση των μετάλλων από το έδαφος απαιτείται η οξίνιση του εδάφους.<sup>16</sup>

**7. Την υπερηχητικά υποβοηθούμενη αποκατάσταση.** Ο σημαντικότερος περιορισμός των τεχνικών αποκατάστασης εδαφών είναι το χρονικό πλαίσιο που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί. Οι περιορισμοί αυτοί δύναται να υπερκεραστούν με την συνδυαστική εφαρμογή υπερήχων και χαμηλών πιέσεων.<sup>17</sup> Οι υπέρηχοι δημιουργούν μια υψηλά ενεργειακή ακουστική κοιλότητα οπού επικρατούν ακραίες συνθήκες πίεσης (έως 500 atm) και θερμοκρασίας (έως 5000<sup>0</sup>C). Μελέτες έχουν δείξει ότι η απόδοση απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από την ιλύ μεγέθους >2μm με την συγκεκριμένη μέθοδο είναι αρκετά υψηλή και σε πολλές περιπτώσεις αγγίζει το 90%. Το σύντομο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την εξυγίανση των εδαφών και η υψηλή απόδοση απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων συγκαταλέγουν τη τεχνική των υπερήχων ως μια εκ των πλέον αποτελεσματικών και οικονομικά διαθέσιμων μεθόδων αποκατάστασης εδαφών.<sup>18</sup>

Οι παραπάνω τεχνικές εξυγίανσης παρουσιάζουν ωστόσο σημαντικούς περιορισμούς, με τους σημαντικότερους εξ αυτών να είναι το υψηλό κόστος, σε σχέση με τις *in situ* τεχνικές και η περιορισμένη αποτελεσματικότητα στην επεξεργασία μίγματος ρυπαντών, όπως συνήθως απαντώνται στη φύση. Επιπροσθέτως στα σημαντικά μειονεκτήματα είναι οι αντιδράσεις των τοπικών φορέων και κοινωνιών για την εφαρμογή τους, εξαιτίας του «αφύσικου» μηχανολογικού εξοπλισμού που απαιτούν.<sup>19</sup>

Οι περιορισμοί που συναντώνται στην εφαρμογή των συμβατικών τεχνικών δύναται να υπερκεραστούν με την ανάπτυξη της επιστήμης της βιοτεχνολογίας.<sup>20</sup> Οι απαντήσεις της βιοτεχνολογίας στις παραπάνω προκλήσεις και προβλήματα είναι πολύπλευρες και περιλαμβάνουν τόσο τη χρησιμοποίηση κατάλληλων φυτικών ειδών (πολλές φορές σε συνεργασία με μικροοργανισμούς του εδάφους), όσο και την έρευνα με σκοπό την ανάπτυξη γενετικά τροποποιημένων φυτών με βελτιωμένες ικανότητες. Η πρακτική αυτή παρείχε σημαντικές πληροφορίες για τη βιολογική

διάσπαση συγκεκριμένων ενώσεων και έδωσε το έναυσμα για τη δημιουργία καινοτόμων τεχνολογιών εξυγίανσης όπως η φυτοεξυγίανση (Phytoremediation).<sup>†</sup>

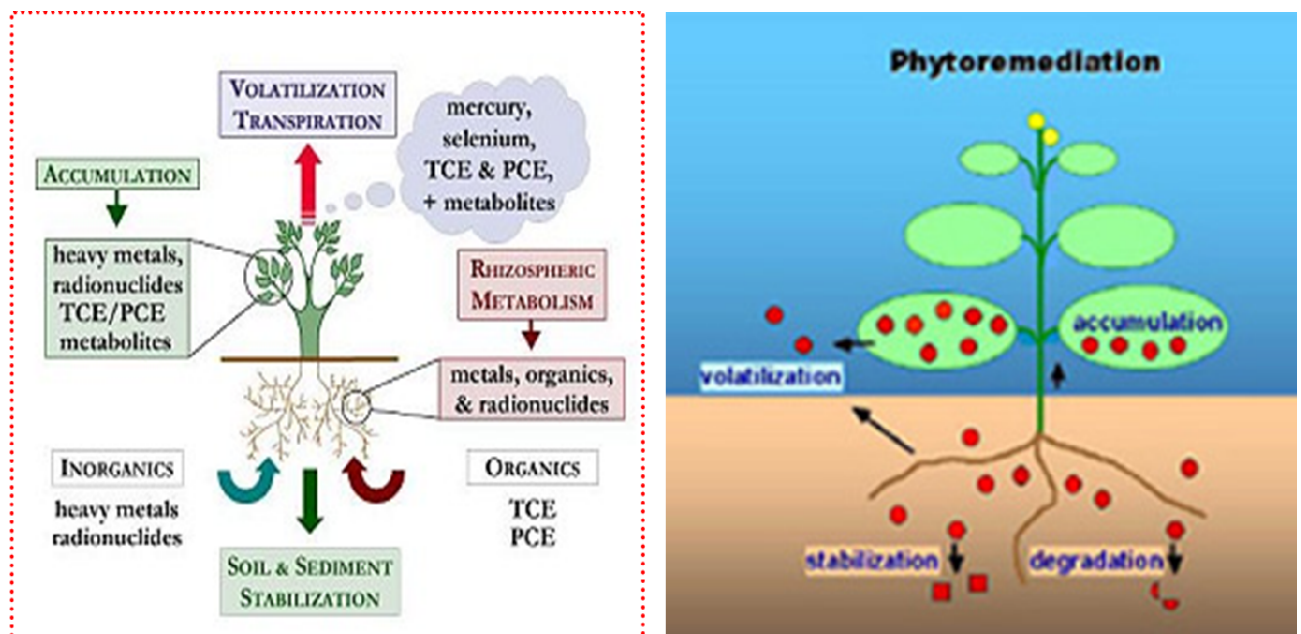
---

<sup>†</sup> Η χρησιμοποίηση βιολογικών διαδικασιών για την επεξεργασία υδατικών αποβλήτων αποτελεί συνηθισμένη πρακτική τα τελευταία 50 χρόνια.

### 6.3 Φυτοεξυγίανση

Ως φυτοεξυγίανση καλείται το σύνολο των μηχανισμών μέσω των οποίων τα φυτά έχουν την δυνατότητα να διασπούν τοξικές ενώσεις του εδάφους, των υδάτων και του αέρα.<sup>21-25</sup> Η λέξη «φυτοεξυγίανση» προέρχεται από το ελληνικό πρόθεμα phyto «φυτό» και τη λατινική ρίζα της λέξης remedium «αποκατάσταση ισορροπίας».<sup>26</sup> Παρά το γεγονός ότι ο όρος είναι σχετικά πρόσφατος, η ιδέα εφαρμογής της μεθόδου έχει «ρίζες» από το παρελθόν. Συγκεκριμένα η πρώτη μορφή φυτοεξυγίανσης έλαβε χώρα στις αρχές του 17ου αιώνα στη Γερμανία.<sup>27</sup> Από τότε μέχρι και σήμερα έχει επιτευχθεί σημαντική πρόοδος στην εφαρμογή διαφόρων τεχνικών ακόμα και σε επίπεδο εμπορικής κλίμακας (αν και είναι σε αρκετά πρώιμο στάδιο) για την δευτερογενή επεξεργασία αστικών υδατικών αποβλήτων, με τη χρήση φυτών.<sup>28-32</sup>

Η μέθοδος της φυτοεξυγίανσης εκμεταλλεύεται φυσικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στα φυτά και οι οποίες περιλαμβάνουν την απορρόφηση νερού και χημικών ενώσεων και το μεταβολισμό τους μέσα στο φυτό. Στην τεχνική της φυτοεξυγίανσης χρησιμοποιούνται φυτά για τον καθαρισμό ρυπασμένων εδαφών, ιζημάτων ή υδάτων. Τα φυτά αυτά έχουν τη δυνατότητα να εξασθενίζουν και να υποβιβάζουν οργανικούς ρύπους, καθώς επίσης να αφαιρούν και να σταθεροποιούν ρύπους μετάλλων.<sup>33-37</sup>



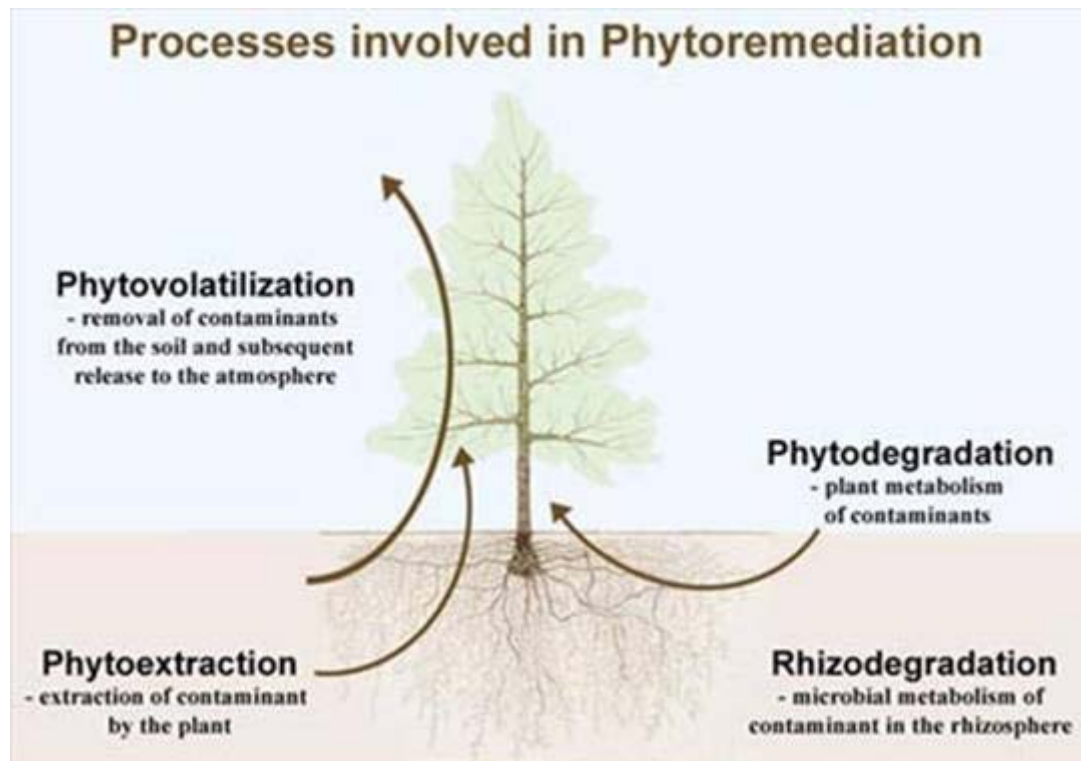
Σχημα 6.3.1: Χαρακτηριστική αναπαράσταση των μηχανισμών και των ειδών των ρυπογόνων ενώσεων που δύναται να απομακρυνθούν με την τεχνική της φυτοεξυγίανσης.

### 6.3.1 Τεχνικές της φυτοεξυγίανσης

Η αποκατάσταση εδαφών στα οποία συγκεντρώνονται μεγάλες ποσότητες οργανικών και ανόργανων ρύπων (π.χ βαρέα μέταλλα), με την μέθοδο της φυτοεξυγίανσης δύναται να πραγματοποιηθεί μέσω 5 διαφορετικών μηχανισμών, τα κυριότερα στοιχεία των οποίων περιγράφονται ακολούθως (Πίνακας 6.3.1.1),(Σχήμα 6.3.1.1).<sup>9</sup>

Διαδικασία	Μηχανισμός Απομάκρυνσης	Συστατικά Απομάκρυνσης
Φυτοεξαέρωση	Εξάτμιση από τα φύλλα των φυτών	Ανόργανες και Οργανικές Ενώσεις
Φυτοεξαγωγή	Υπερ-συσσώρευση	Ανόργανες Ενώσεις
Φυτοσταθεροποίηση	Συμπλοκοποίηση	Ανόργανες ενώσεις
Ριζοδιήθηση	Δέσμευση στις ρίζες	Ανόργανες και Οργανικές Ενώσεις
Ριζοαποδόμηση	Αποδόμηση στις ρίζες	Οργανικές Ενώσεις

Πίνακας 6.3.1.1: Παράθεση των διαφορετικών μηχανισμών που δύναται να εφαρμοστούν με την τεχνική της φυτοεξυγίανσης και των ειδών των ρύπων που απομακρύνονται.



Σχήμα 6.3.1.1: Μηχανισμοί που εμπλέκονται στην διαδικασία της φυτοαπορρόπανσης.<sup>1</sup>

### 6.3.1-A Φυτοεξαέρωση (phytovolatilization)

Η Φυτοεξαέρωση ή φυτοεξάτμιση, περιλαμβάνει την πρόσληψη πτητικών ή μη πτητικών ρύπων από το έδαφος μέσω των ριζών, μετατροπή τους σε πτητική μορφή και εν τέλει τη μεταφορά τους στα φύλλα των φυτών όπου εξατμίζονται από τα στόματα των φύλλων στην ατμόσφαιρα.<sup>38-41</sup> **Ο μηχανισμός αυτός εξυγίανσης έχει εφαρμοστεί κυρίως για τη μετατροπή του ισχυρά τοξικού ιόντος υδραργύρου στη λιγότερο τοξική μορφή του στοιχειακού υδραργύρου.**<sup>‡42</sup> Ωστόσο σημαντικό μειονέκτημα της τεχνικής αυτής αποτελεί το γεγονός ότι ο υδράργυρος που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα ανακυκλώνεται στο έδαφος λόγω της βροχόπτωσης. Συνεπώς δεδομένου ότι η φυτοεξάτμιση περιλαμβάνει τη μεταφορά των ρυπαντών στην ατμόσφαιρα, είναι απαραίτητη η εκτίμηση του δυνητικού κινδύνου από τη μεταφορά αυτή στα οικοσυστήματα.<sup>43</sup> Πρόσφατες μελέτες που διεξήχθησαν για τα στοιχεία του υδραργύρου (Hg) και του σεληνίου (Se) ανέφεραν ότι η διάλυση και η διασπορά των στοιχείων αυτών στην ατμόσφαιρα κυμαινόταν σε χαμηλά επίπεδα με αποτέλεσμα να μην αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.<sup>44,45</sup> Στα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνικής συγκαταλέγεται το γεγονός ότι για την εξυγίανση των εδαφών και των υπόγειων νερών δεν απαιτείται η συγκομιδή του φυτικού υλικού.

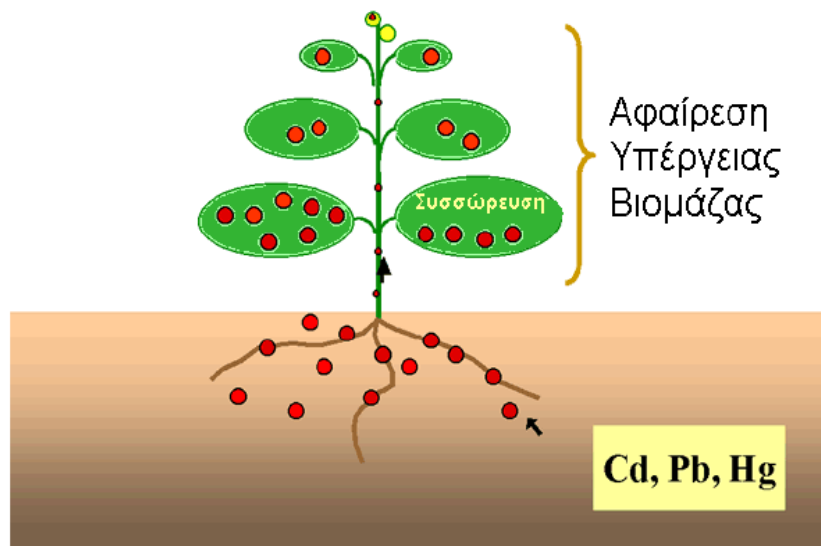
### 6.3.1-B Φυτοεξαγωγή (phytoextraction)

Στην μέθοδο της φυτοεξαγωγής συγκαταλέγονται όλοι εκείνοι οι μηχανισμοί που αναφέρονται στη πρόσληψη, αποθήκευση και μεταφορά των μετάλλων από το έδαφος στα υπέργεια τμήματα του φυτού.<sup>46,47</sup> **Η φυτοεξαγωγή εφαρμόζεται κυρίως για την εξυγίανση εδαφών με χαμηλές σχετικά συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.**<sup>48</sup> Η επιλογή του είδους των φυτών που απαιτούνται για την εξυγίανση του εδάφους εξαρτάται άμεσα από τον τύπο των μετάλλων και τις συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή. Αφού τα φυτά αναπτυχθούν για μερικές εβδομάδες ή μήνες, συλλέγονται και στη συνέχεια είτε καίγονται ή χρησιμοποιούνται ως μέταλλευμα.<sup>49</sup> Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου τα επίπεδα του ρύπου στο έδαφος να είναι χαμηλότερα από τα επιτρεπόμενα όρια.

<sup>‡</sup> Εκτός από τον Υδράργυρο η φυτοεξάτμιση έχει εφαρμοστεί για τα στοιχεία του Σεληνίου και του Αρσενικού.

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα μέταλλα του εδάφους απαντώνται κυρίως υπό τη μορφή συμπλόκων με τα κolloειδή του εδάφους, είτε με την μορφή αδιάλυτων και ευδιάλυτων συμπλόκων με την οργανική ύλη. Τα μέταλλα τα οποία θεωρείται ότι είναι διαθέσιμα για απορρόφηση από τα φυτά είναι εκείνα τα οποία απαντώνται ως ευδιάλυτα συστατικά στα διαλύματα του εδάφους ή εκείνα τα οποία εκροφώνται ή διαλυτοποιούνται εύκολα από τα συστατικά του εδάφους.<sup>50</sup> Η διαλυτότητα των μετάλλων,<sup>51</sup> καθορίζεται από μια σειρά φυσικοχημικών παραμέτρων όπως ο βαθμός συμπλοκοποίησης των μετάλλων με ευδιάλυτα ligands,<sup>52</sup> το είδος και η πυκνότητα του φορτίου των κolloειδών του εδάφους, η ενεργός επιφάνεια αντίδρασης, και το pH του εδάφους.<sup>53-55</sup>

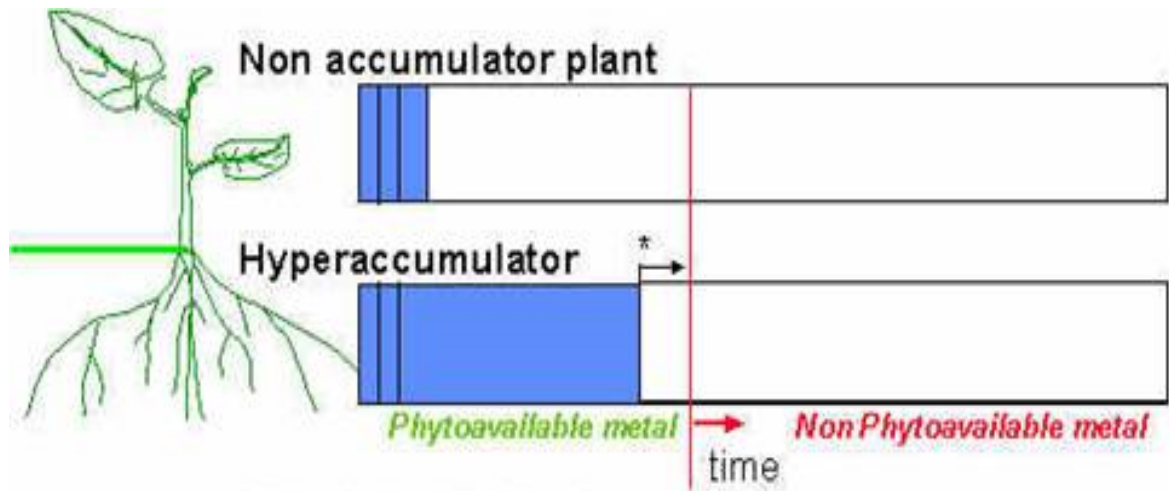
Η φυτοεξαγωγή βασίζεται κυρίως σε συγκεκριμένα είδη φυτών τα οποία καλούνται υπερσυσσωρευτές «hyperaccumulators» και τα οποία απορροφούν ασυνήθιστα μεγάλες ποσότητες μετάλλων σε σύγκριση με άλλα φυτά (Σχήμα 6.3.1-B.1).<sup>56,57</sup> Συνεπώς η αποτελεσματικότητα και η επιτυχής εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου στηρίζεται στην ικανότητα των φυτών να συγκεντρώνουν μεγάλες ποσότητες μετάλλων.<sup>58</sup>



Σχήμα 6.3.1-B.1: Σχηματική αναπαράσταση φυτού υπερσυσσωρευτή όπου διαφαίνονται οι διαδικασίες δέσμευσης των μετάλλων από τις ρίζες και η μεταφορά τους στα υπέργεια τμήματα του φυτού. Αφού ολοκληρωθεί το στάδιο της φυτοεξαγωγής τα φυτά συλλέγονται για την περαιτέρω επεξεργασία και την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τον φυτικό τους ιστό.

Ένα φυτό υπερσυσσωρευτής έχει την ικανότητα απορρόφησης έως και 100 φορές μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλου σε σχέση με ένα κοινό φυτό (Σχήμα 6.3.1-B.2).<sup>58</sup> Η

υπερσυσσώρευση αποτελεί σπάνιο φαινόμενο στα χερσαία οικοσυστήματα.<sup>58</sup> Μέχρι και σήμερα έχουν ανακαλυφθεί περίπου 400 είδη φυτών υπερσυσσωρευτών, αντιπροσωπεύοντας μόλις το 0.2% των φυτικών ειδών που υπάρχουν.



Σχήμα 6.3.1-B.2: Σχηματική αναπαράσταση της «ιδιαιτερότητας» που εμφανίζουν τα φυτά υπερσυσσωρευτές να συγκεντρώνουν μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων σε σχέση με φυτά μη συσσωρευτές.

Σχεδόν όλα τα γνωστά φυτά υπερσυσσωρευτές μετάλλων έχουν ανακαλυφθεί σε τροπικά εδάφη<sup>59-61</sup> πλούσια σε μέταλλα αποδεικνύοντας ότι το φαινόμενο της υπερσυσσώρευσης αποτελεί μία σημαντική οικοφυσιολογική προσαρμογή στην έντονη παρουσία των μετάλλων και μία ένδειξη της αντίστασης των φυτών σε αυτές τις υψηλές συγκεντρώσεις. Με την τεχνική της φυτοεξαγωγής οι ρυπαντές, στη συγκεκριμένη περίπτωση τα βαρέα μέταλλα, απομακρύνονται μόνιμα από το έδαφος. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων, ο συσσωρευμένος ρυπαντής είναι δυνατόν να ανακτηθεί από την ρυπασμένη βιομάζα.<sup>§</sup> Ωστόσο η δράση των υπερσυσσωρευτών περιορίζεται από τη χαμηλή ανάπτυξη τους, αβαθές ριζικό σύστημα και τη μικρή παραγωγή βιομάζας. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η φυτοεξαγωγή θεωρείται ότι δεν είναι εφαρμόσιμη σε περιπτώσεις θρεπτικών ιχνοστοιχείων και οργανικών ρυπαντών καθώς αυτοί μπορεί να μεταβολιστούν, μεταλλαχθούν ή αεριοποιηθούν από το φυτό, εμποδίζοντας έτσι την όποια συσσώρευση. Τα γενικά χαρακτηριστικά που απαιτείται να έχει το εκάστοτε φυτικό είδος για να συμπεριληφθεί στην κατηγορία των υπερσυσσωρευτών είναι:

1. Να είναι ανθεκτικό σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στο έδαφος.

<sup>§</sup> Το φαινόμενο συλλογής από τις ρίζες των φυτών έχει ιδιαίτερη σημασία στην συλλογή πολύτιμων μετάλλων (Au, Pt).

2. Να έχει πλούσιο ριζικό σύστημα.
3. Ο χρόνος ανάπτυξης του να είναι σύντομος.
4. Να έχει όσο τον δυνατόν μεγαλύτερη βιομάζα για να συγκεντρώνει μεγάλες ποσότητες μετάλλων.
5. Να δεσμεύει μεγάλες ποσότητες μετάλλων μέχρι την συγκομιδή του.

Πρόσφατες μελέτες ανέδειξαν ότι οι γενότυποι φυτών υψηλής βιομάζας όπως, *Nicotiana*, *Salix*, *Populus*, *Brassica*, εμφανίζουν υψηλή ικανότητα δέσμευσης και ανθεκτικότητας των βαρέων μετάλλων και έχουν προταθεί ως εναλλακτικά φυτικά είδη των υπερσυσσωρευτών στις τεχνολογίες φυτοεξυγίανσης.<sup>62-71</sup>

Η διαχείριση της επιβλαβούς βιομάζας μετά την φυτοεξαγωγή αποτελεί ένα μείζονος βαρύτητας θέμα.<sup>72</sup> Ο πλούσιος σε μέταλλα φυτικός ιστός απαιτεί ειδική διαχείριση, αποθήκευση, διάθεσή έτσι ώστε να μην προκύψουν κίνδυνοι ρύπανσης του περιβάλλοντος.<sup>73</sup> Εκ των προτεινόμενων μεθόδων διαχείρισης των φυτικών ιστών έχουν προταθεί η συμπίεση και κομποστοποίηση τους.<sup>74</sup> Ως εναλλακτικός τρόπος διαχείρισης έχει προταθεί από την ερευνητική ομάδα του **Bridgewater η πυρόλυση του φυτικού ιστού, διαδικασία στην οποία η αποσύνθεση του φυτού συντελείται σε αναερόβιες συνθήκες χωρίς εκπομπές στην ατμόσφαιρα.**<sup>75</sup>

Όσον αφορά το κόστος που απαιτείται για την εφαρμογή της τεχνικής της φυτοεξαγωγής, οι μέχρι σήμερα γνώσεις είναι αρκετά περιορισμένες καθώς δεν έχει εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα και δεν αποτελεί «εμπορικά» διαθέσιμη μέθοδος αποκατάστασης εδαφών για να εκτιμηθεί το κόστος. Ωστόσο διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν προτείνει ότι το οικονομικό όφελος είναι αρκετά μεγάλο αν η φυτοεξαγωγή εφαρμοστεί σε συνδυασμό με παραγωγή ενέργειας (βιοενέργειας).<sup>76-78</sup>

### **6.3.1-B.1 Ενίσχυση της Φυτοεξαγωγής Χρησιμοποιώντας Χηλικές Ενώσεις.**

Η προσθήκη χηλικών ενώσεων στο έδαφος έχει αποδειχθεί ότι ενισχύει σημαντικά την απορρόφηση των μετάλλων από τα φυτά.<sup>79,80</sup> Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η απορρόφηση των μετάλλων από τις ρίζες των φυτών συντελείται στο εδαφικό διάλυμα. Γενικότερα, τα μέταλλα του εδάφους απαντώνται είτε στην ευδιάλυτη μορφή τους επομένως είναι διαθέσιμα για απορρόφηση, είτε ως δυσδιάλυτες ενώσεις οι οποίες καθιζάνουν.<sup>81</sup> **Η δέσμευση και ακινητοποίηση των μετάλλων υπό την μορφή δυσδιάλυτων ενώσεων στο πλέγμα του εδάφους**



περιορίζει σημαντικά την τεχνική της φυτοεξαγωγής, αφού δεν είναι εφικτή η απορρόφηση τους από τα φυτά.<sup>82,83</sup> Η προσθήκη χηλικών υποκαταστατών οδηγεί στο σχηματισμό χηλικών ενώσεων των μετάλλων, προλαμβάνοντας το φαινόμενο της καθίζησης τους από τα συστατικά του εδάφους, διατηρώντας την βιοδιαθεσιμότητα τους και επομένως αυξάνοντας την πιθανότητα απορρόφησης τους από τα φυτά.<sup>84</sup>

Ενώσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν και έχει αποδειχθεί ότι ενισχύουν σημαντικά την φυτοεξαγωγή είναι το EDTA (ethylene diamine tetra acetic acid),<sup>85-97</sup> το EDDS (ethylene diamine disuccinate),<sup>98-100</sup> οι οποίες είναι και οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες, καθώς επίσης και οι ενώσεις CDTA, HEIDA, HEDTA,<sup>97</sup> DTPA,<sup>97</sup> EGTA,<sup>97</sup> EDDHA, και μικρού μοριακού βάρους οργανικά οξέα.<sup>101</sup>

### 6.3.1-Γ Φυτοσταθεροποίηση (Phytostabilization)

Στην Φυτοσταθεροποίηση περιλαμβάνονται μηχανισμοί αδρανοποίησης και απομόνωσης του εκάστοτε ρυπαντή ώστε να παρεμποδιστεί η μετανάστευση του (migration) από το έδαφος στο υπόγειο νερό ή στην ατμόσφαιρα. Η φυτοσταθεροποίηση βασίζεται στην ικανότητα των φυτών να εκκρίνουν ουσίες, μέσω των ριζών τους, οι οποίες ευνοούν μηχανισμούς δέσμευσης του ρυπαντή στα χουμικά συστατικά του εδάφους, στα κυτταρικά τοιχώματα των ριζών και στα εδαφικά σωματίδια.<sup>102-105</sup> Τα φυτά που χρησιμοποιούνται έχουν την ικανότητα να σταθεροποιούν τα μέταλλα στην επιφάνεια του εδάφους, να εμποδίζουν τη διάβρωση και την εισχώρηση τους στα εσωτερικά στρώματα, συνεπώς την εισαγωγή τους στα υπόγεια νερά και εν τέλει στην τροφική αλυσίδα του ανθρώπου.<sup>106</sup>

Η φυτοσταθεροποίηση εφαρμόζεται κυρίως στις περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος κυμαίνεται σε αρκετά υψηλά επίπεδα, με αποτέλεσμα να είναι πρακτικά αδύνατη η απομάκρυνση τους, είτε όταν ο χρόνος που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί δεν είναι ρεαλιστικός.<sup>107</sup>

Ουσιαστικά η φυτοσταθεροποίηση εφαρμόζεται σε εδάφη όπου δεν μπορεί να εφαρμοστεί η φυτοεξαγωγή.<sup>108</sup> Εκμεταλλευόμενοι την ικανότητα συγκεκριμένων φυτικών ειδών να εμφανίζουν υψηλή ανεκτικότητα σε εδάφη όπου έχουν συγκεντρωθεί μεγάλες ποσότητες μετάλλων, **δύναται να σταθεροποιηθούν και όχι όμως να απομακρυνθούν τα μέταλλα του εδάφους.** Η αποδοτική εφαρμογή της φυτοσταθεροποίησης στηρίζεται σε δύο κυρίως παράγοντες<sup>109</sup>: α) **Την κατάλληλη**

επιλογή του φυτού και β) Τις «βελτιωτικές» ουσίες που προστίθενται στο έδαφος (amendments).

### 6.3.1-Γ.1 Επιλογή Φυτικού Είδους

Το είδος των φυτών που χρησιμοποιούνται στην φυτοσταθεροποίηση εμφανίζουν μικρό συντελεστή μεταφοράς ουσιών από τις ρίζες στο βλαστό και αποκαλούνται **μέταλλο-αποκλιστές**. Ο ρόλος των φυτών αυτών είναι πολύ σημαντικός καθώς εξαιτίας του πυκνού ριζικού συστήματος που διαθέτουν σταθεροποιούν το έδαφος περιορίζοντας την διάβρωση και επομένως την εισροή των μετάλλων στα εσωτερικά στρώματα του εδάφους και στα υπόγεια νερά. Επιπρόσθετα τα φυτά αυτά αποτελούν το προστατευτικό στρώμα του εδάφους εμποδίζοντας την επαφή των ανθρώπων με αυτό αλλά και περιορίζοντας τις επιπτώσεις της βροχής.<sup>110</sup> **Γενικότερα, τα κυριότερα χαρακτηριστικά που απαιτείται να συγκεντρώνουν τα φυτά για να χρησιμοποιηθούν στην τεχνική της φυτοσταθεροποίησης είναι:**

1. Να είναι ανθεκτικά στις συνθήκες του εδάφους όπου θα εφαρμοστεί η φυτοσταθεροποίηση.
2. Η ανάπτυξη των φυτών θα πρέπει να είναι ταχεία για την απομόνωση του εδάφους από το περιβάλλον δημιουργώντας το στρώμα επικάλυψης.
3. Το ριζικό τους σύστημα να είναι πυκνό
4. Η ανάπτυξη και η διατήρηση τους στις συνθήκες του εδάφους να είναι ικανοποιητική.
5. Θα πρέπει να έχουν μεγάλο χρόνο ζωής ή τουλάχιστον να έχουν την ικανότητα να πολλαπλασιάζονται εύκολα.

### 6.3.1-Γ.2 Προσθήκη Βελτιωτικών Ουσιών

Η προσθήκη βελτιωτικών ουσιών στο έδαφος δρα ενισχυτικά στην αδρανοποίηση των μετάλλων, εμποδίζοντας την απορρόφηση τους και συνεπώς μειώνοντας την βιολογική δραστηριότητα τους. Οι ενώσεις αυτές σχηματίζουν δυσδιάλυτα σύμπλοκα μετάλλων εμποδίζοντας την διείσδυση τους στα εσωτερικά στρώματα του εδάφους.<sup>111-113</sup> Ιδανικά βελτιωτικά του εδάφους αποτελούν οι ενώσεις που είναι εύκολο να χειρισθούν από τον άνθρωπο, είναι ασφαλής για τον χρήστη, μη τοξικές για τα φυτά, έχουν εύκολη παραγωγή και χαμηλό κόστος. Ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος για την επιλογή του βελτιωτικού αποτελεί η ικανότητα του να

σταθεροποιεί και τελικά να μειώνει την διείσδυση των μετάλλων στο εσωτερικό του εδάφους, προστατεύοντας τα υπόγεια νερά και εμποδίζοντας την διασπορά τους.<sup>114</sup>

Χαρακτηριστικά αναφέρονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ερευνητική ομάδα των margues et al, η οποία ανέδειξε ότι η προσθήκη οργανικής ύλης με την μορφή κοπριάς και κομπόστας, οδήγησε σε σημαντική μείωση της ικανότητας διείσδυσης του Ψευδαργύρου (Zn) στο εσωτερικό του εδάφους, και σε συνδυασμό με την δράση των φυτών η σταθεροποίηση του έφτασε το 80%.<sup>115</sup>

Μέχρι και σήμερα έχει χορηγηθεί επιτυχώς ένας μεγάλος αριθμός ενώσεων ως βελτιωτικά του εδάφους ενισχύοντας τη φυτοσταθεροποίηση,<sup>116</sup> τα κυριότερα εκ των οποίων είναι:<sup>117-122</sup>

- Ενώσεις του ασβεστίου, οι οποίες θεωρούνται ως οι πλέον κατάλληλες ενώσεις για την σταθεροποίηση των μετάλλων στο έδαφος.<sup>123,124</sup>
- Αδιάλυτες και ευδιάλυτες ενώσεις του φωσφόρου οι οποίες έχουν την ικανότητα να ακινητοποιούν τα μέταλλα στο έδαφος μειώνοντας την βιοδιαθεσιμότητα τους. Η ακινητοποίηση των μετάλλων συντελείται μέσω διαφόρων διαδικασιών όπως η απευθείας δέσμευση τους από τις φωσφορικές ενώσεις, την καθίζηση των μετάλλων ως μέταλλο-φωσφορικές ενώσεις και τέλος την δέσμευση των μετάλλων από ανιόντα, διαδικασία η οποία ενισχύεται παρουσία φωσφορικών ενώσεων<sup>125,126</sup>
- Η προσθήκη οργανικής ύλης, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, υπό την μορφή κοπριάς,<sup>127-130</sup> κομπόστας<sup>131</sup> και άλλων βιο-αποβλήτων<sup>132</sup> αποτελεί το ιδανικό βελτιωτικό για τη σταθεροποίηση των μετάλλων.<sup>133</sup> Η ακινητοποίηση των μετάλλων επιτυγχάνεται εξαιτίας της αύξησης της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC) του εδάφους.<sup>134,135</sup> Επιπροσθέτως η προσθήκη της οργανικής ύλης έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του pH του εδάφους το οποίο με τη σειρά του επηρεάζει την διαθεσιμότητα των μετάλλων αφού όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο η διαλυτότητα των μετάλλων καθορίζεται από το pH.<sup>136</sup> Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι πραγματοποιούνται έρευνες για την ανακάλυψη νέων ή βελτίωση των ήδη υπαρχόντων βελτιωτικών ουσιών. Ενώσεις όπως cyclonic ashes,<sup>137</sup> ανθρακικό ασβέστιο,<sup>138</sup> ζεόλιθοι, σφαίρες από σίδηρο,<sup>139</sup> beringite,<sup>140</sup> λεοναρδίτης και κόκκινη ιλύς<sup>141</sup> αποτελούν βελτιωτικά με ιδιαίτερη αυξημένη ικανότητα σταθεροποίησης των μετάλλων.

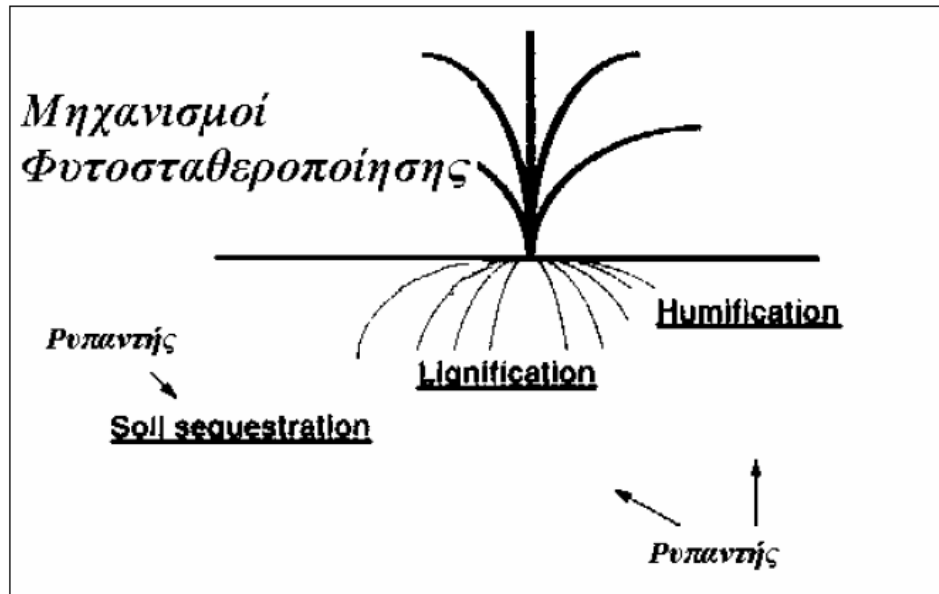
**Συμπερασματικά, η φυτοσταθεροποίηση αποτελεί μια εξαιρετικά υποσχόμενη τεχνική αποκατάστασης εδαφών, ωστόσο απαιτείται διεξοδική μελέτη για την εφαρμογή της καθώς η σταθεροποίηση των μετάλλων δεν είναι πάντα τόσο**

**αποδοτική.**<sup>114,142</sup> Η πιο κρίσιμη παράμετρος που θα καθορίσει την αποδοτικότητά της είναι η επιλογή του φυτικού είδους καθώς σε πολλές περιπτώσεις, φυτά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν δεν είχαν την ικανότητα να σταθεροποιήσουν τα μέταλλα.<sup>143</sup>

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι οικογένειες στις οποίες ανήκουν οι μέχρι σήμερα γνωστοί υπερσυσσωρευτές και μέταλλο-αποκλιστές των βαρέων μετάλλων (Πίνακας 6.3.1-Γ.2.1).

Είδος Φυτού	Είδος Στρατηγικής	Τύπος Μελέτης	Αναφορές
Brassica juncea (accession PT182921)	EX	G	Bluskov et al.(2005) <sup>144</sup>
Lupinus albus	EX	G	Martinez-Alcala et al.(2009) <sup>145</sup>
Populus tremuloides	Μη προσδιοριζόμενη	F	Seguin et al.(2004) <sup>146</sup>
Salix viminalis x Salix schwertnii clone Bjorn	EX	G (76d)	Wang et al.(2005) <sup>147</sup>
Stachys sylvatica	EX	F	Antosiewicz et al.(2008) <sup>148</sup>
Nicotiana tabacum cv.SR1	AC	G (8d)	Loosemore and Keller (2004) <sup>149</sup>
Salix viminalis	AC	G	Hammer and Kell (2002) <sup>150</sup>
		G	Hammer and Kell (2002) <sup>150</sup>
Alyssum pintodasilvae	HIP (Ni)	F	Garcia Leston et al.(2007) <sup>151</sup>
		G	Kidd and Monterroso.(2005) <sup>152</sup>
		G	Kidd et al.(2007) <sup>153</sup>
		H	Kidd et al.(2007) <sup>153</sup>
Brassica oleracea acephala cv.Winterbor	HIP	G (6wks)	Al-Najar et al.(2003) <sup>154</sup>
Iberis intermedia	HIP	G (8wks)	Al-Najar et al.(2003) <sup>154</sup>
Pteris vittata	HIP (As)	G (41d)	Fitz et al.(2003) <sup>155</sup>
		G	Silva Gonzaga et al.(2006) <sup>156</sup>
		H	Silva Gonzaga et al.(2006) <sup>156</sup>
Thlaspi caerulescens	HIP (Cd, Zn)	H	Zhao et al.(2001) <sup>157</sup>
		G	McGrath et al.(1997) <sup>158</sup>
		G	Puschenreiter et al(2003) <sup>159</sup>
		G	Nishiyama et al.(2005) <sup>160</sup>
		G	Hammer and Kell (2002) <sup>150</sup>
		G	Hammer and Kell (2002) <sup>150</sup>
		G	Knight et. (1997) <sup>161</sup>

Πίνακας 6.3.1-Γ.2.1: Οικογένειες των κυριότερων φυτικών υπερσυσσωρευτών και μέταλλο-αποκλιτών που έχουν αναγνωριστεί και χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση εδαφών. Επεξήγηση Συμβόλων HIP: υπερσυσσωρευτής, EX αποκλιστής μετάλλων (metal-excluder), AC φυτά δέσμευσης μετάλλων (metal accumulating plants), F: πείραμα πεδίου (field experiment), G: βασισμένη μελέτη σε θερμοκήπιο (greenhouse based), H: υδροπονία (hydroponic).



Σχήμα 6.3.1-Γ.2.1: Μηχανισμοί που εμπλέκονται στην διαδικασία της φυτοσταθεροποίησης.<sup>1</sup>

### 6.3.1-Δ Ριζοδιήθηση (Rhizofiltration).

Η ριζοδιήθηση (γνωστή και ως φυτο-διήθηση) είναι η διαδικασία α) προσρόφησης-καταβύθισης πάνω στις ρίζες και β) απορρόφηση από τις ρίζες, των ρύπων που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα που περιβάλλει τη ζώνη του ριζικού συστήματος. Η τεχνική είναι αντίστοιχη με την “φυτοεξαγωγή” με την διαφορά πως τα φυτά χρησιμοποιούνται κυρίως σε ρυπασμένο νερό αντί σε χώμα. Τα φυτά που χρησιμοποιούνται στην αποκατάσταση έχουν αναπτύξει ισχυρό ριζικό σύστημα σε υδατικό διάλυμα υδροπονικής καλλιέργειας θερμοκηπίου. Στη συνέχεια φυτεύονται στη ρυπασμένη τοποθεσία όπου οι ρίζες δέχονται άφθονο το ρυπασμένο νερό. Όταν επιτευχθεί κορεσμός τοξικών ρύπων στις ρίζες τους, τα φυτά συλλέγονται και ακολουθεί ειδική επεξεργασία τους.

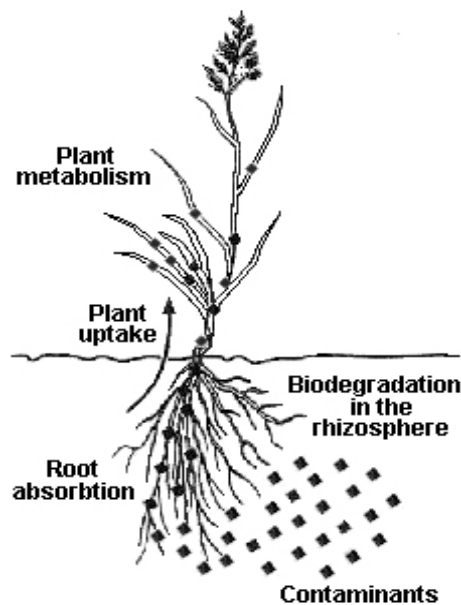
Το γίνεσθαι του ρύπου ο οποίος κατακρατείται εξαρτάται από τη φύση του, τη συγκέντρωσή του και το είδος του φυτού. Συνήθως παραμένει είτε πάνω στη ρίζα είτε μέσα στη ρίζα και ενίοτε απορροφάται και μεταφέρεται σε συγκεκριμένα τμήματα του φυτού.

Η τεχνική της ριζοδιήθησης βρίσκεται αυτή τη στιγμή σε επίπεδο πιλοτικής κλίμακας. Η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι εφαρμόσιμη για την κατεργασία μεγάλων όγκων νερού με χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων (της τάξης των ppb).<sup>162</sup> Ωστόσο, στο παρελθόν έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ραδιενεργών στοιχείων από

υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα κατά τη διάρκεια έρευνας στο Chernobyl της Ουκρανίας.<sup>\*\*</sup> Θεωρείται ως ιδανική μέθοδος απομάκρυνσης του Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Cr, μέταλλα τα οποία κυρίως διατηρούνται στις ρίζες των φυτών. Η ριζοδιήθηση είναι αποτελεσματική σε περιπτώσεις δημιουργίας υγροτόπων που το σύνολο του νερού έρχεται σε επαφή με το ριζικό σύστημα (υδροπονία).<sup>163,164</sup>

### 6.3.1-E Ριζοαποδόμηση (Rhizodegradation)

Ο μηχανισμός αυτός φυτοεξυγίανσης αναφέρεται στην αποσύνθεση κυρίως των οργανικών ρυπαντών του εδάφους μέσω μίας έντονης βιοδραστηριότητας που λαμβάνει χώρα στη ριζόσφαιρα. Οι ρίζες ενός φυτού εκκρίνουν μία σειρά από κοινά συστατικά που περιλαμβάνουν σάκχαρα, αμινοξέα, οργανικά οξέα, λιπαρά οξέα, στερόλες, πρωτεΐνες, νουκλεοτίδια, κετόνες, ένζυμα, ενισχύοντας τη δράση των μικροοργανισμών που ενυπάρχουν στην περιοχή της ριζόσφαιρας. Ο αυξημένος πληθυσμός και δραστηριότητα των μικροοργανισμών στη ριζόσφαιρα είναι δυνατόν να προκαλέσουν αυξημένη βιοαποδόμηση στο έδαφος, με αποτέλεσμα οργανικοί ρύποι όπως οι υδρογονάνθρακες ή χλωριωμένοι διαλύτες να μεταβολίζονται άμεσα σε ορυκτές ενώσεις.<sup>165</sup>



Σχήμα 6.3.1-E.1: Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών που συντελούνται στην τεχνική της ριζοαποδόμησης.

<sup>\*\*</sup> Το φυτικό είδος που είχε χρησιμοποιηθεί ήταν ο Ηλίανθος.

Συμπερασματικά, για να επιτευχθεί η φυτοεξυγίανση των εδαφών και των υπόγειων νερών απαιτούνται η εφαρμογή διαφορετικών μηχανισμών αναλόγως το είδος του ρύπου που επιθυμείται να απομακρυνθεί. Στον παρακάτω συγκεντρωτικό πίνακα παρατίθενται ο μηχανισμός απομάκρυνσης και η κατηγορία των φυτών που ενδείκνυνται για την απομάκρυνση του εκάστοτε ρύπου (Πίνακας 6.3.1-E.1).<sup>166</sup>

Μηχανισμός	Μέσο	Ρύποι	Τύποι Φυτών
Φυτοεξαέρωση	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Έδαφος</li> <li>✚ Ιλύ</li> <li>✚ Υπόγεια ύδατα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Χλωριωμένοι διαλυτές</li> <li>✚ Μερικά Μέταλλα (Se, Hg, As)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Αρωματικά είδη</li> <li>✚ Υδρόφιλα είδη</li> <li>✚ Δέντρα</li> </ul>
Φυτοεξαγωγή	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Έδαφος</li> <li>✚ Ιλύ</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Μέταλλα: Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Pb, Ni, Zn</li> <li>✚ Ραδιενεργές ενώσεις <sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs, <sup>238</sup>U <sup>239</sup>Pu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Ηλίανθοι</li> <li>✚ Ινδιάνικη Μουστάρδα</li> <li>✚ Ελαιοκράμβη</li> <li>✚ Κριθάρι, Λυκίσκος</li> <li>✚ Αναρριχόμενα φυτά</li> </ul>
Φυτοσταθεροποίηση	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Έδαφος</li> <li>✚ Ιλύ</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Μέταλλα και μεταλλοειδή (As, Cr, Cu, U, Pb, Zn, Cd, Se)</li> <li>✚ Οργανικές ενώσεις διοξίνες, φουράνια, πενταχλωροφενίλια PAHs, PCBs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Γρασίδι με θυссανώδεις ρίζες</li> <li>✚ Υδραυλικός έλεγχος με την χρήση δέντρων ικανά να απορροφούν μεγάλες ποσότητες νερού</li> </ul>
Ριζοδιήθηση	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Τεχνητοί υδροβιότοποι</li> <li>✚ Νερό και απόβλητα σε αβαθής λίμνες</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Μέταλλα και Μεταλλοειδή (Pb, Zn, Cd, Ni)</li> <li>✚ Υδρόφοβες οργανικές ενώσεις</li> <li>✚ Ραδιενεργές ενώσεις <sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs, <sup>238</sup>U <sup>239</sup>Pu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Υδρόφιλα φυτά που αναπτύσσονται μες στο νερό</li> </ul>
Ριζοαποδόμηση	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Έδαφος</li> <li>✚ Ιλύ</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Οργανικοί ρύποι (TPH, PAHs, PCBs)</li> <li>✚ Μικροβιοκτόνα</li> <li>✚ Χλωριωμένοι διαλύτες</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Διάφορα είδη Λεύκας</li> <li>✚ Γρασίδι με ινώδεις ρίζες</li> <li>✚ Απελευθέρωση φαινολικών ενώσεων</li> </ul>

Πίνακας 6.3.1-E.1: Μηχανισμοί που περιλαμβάνονται στη φυτοεξυγίανση εδαφών, είδη ρύπων που απομακρύνονται και το κατάλληλο φυτικό είδος που προτείνεται ότι παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα.



## 6.4 Ρυθμός απορρόφησης ρύπων και απαιτούμενος χρόνος απορρύπανσης

Για τον υπολογισμό του ρυθμού απορρόφησης ρύπων και κατά συνέπεια του χρόνου που απαιτείται για τη φυτοαποκατάσταση μιας ρυπασμένης περιοχής δύναται να εφαρμοστούν απλά μαθηματικά μοντέλα. Τα φυτά και τα δέντρα που χρησιμοποιούνται θεωρούνται κατά μέσο όρο ως σημεία άντλησης, δημιουργώντας ουσιαστικά συνθήκες πίεσης στην υπόγεια στάθμη νερού έτσι ώστε οι ρύποι να ρέουν προς τη βλάστηση όπου και απορροφώνται ή μεταβολίζονται. Η συγκέντρωση των οργανικών ρύπων στο νερό που λαμβάνεται από τα φυτά είναι μικρότερη από αυτήν του υπόγειου νερού ή του εδαφικού διαλύματος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρεμπόδιση της κίνησης των ρύπων μέσω των μεμβρανών στην επιφάνεια των ριζών. Για το λόγο αυτό υπάρχει ένας συντελεστής μείωσης της συγκέντρωσης του νερού που προσλαμβάνεται από τα φυτά. Με βάση τα ανωτέρω, ο ρυθμός πρόσληψης ρύπων από τα φυτά δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$r = (TSCF \times T) \times C$$

όπου

$r$  : ο ρυθμός πρόσληψης του ρύπου από τα φυτά (mg/ημέρα)

$TSCF$  : ο συντελεστής μείωσης συγκέντρωσης ρύπων στο νερό που προσλαμβάνεται από τα φυτά (αδιάστατο μέγεθος)

$T$  : ο ρυθμός πρόσληψης νερού από τη βλάστηση (L/ημέρα)

$C$  : η συγκέντρωση ρύπου στο εδαφικό διάλυμα ή στο υπόγειο νερό (mg/L)

Πέραν της πρόσληψης ρύπων από τα φυτά, είναι επίσης σημαντικό να εκτιμηθεί η μάζα του ρύπου που απορροφάται από τις ρίζες ενός συστήματος φυτοαποκατάστασης. Στον **Πίνακα 6.4.1** παρατίθενται επίσης και ο συντελεστής συγκέντρωσης ρύπων στις ρίζες (Root Concentration Factor, RCF) που ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης του ρύπου στις ρίζες προς τη συγκέντρωσή του στο εδαφικό διάλυμα. Οι τιμές των συντελεστών  $TSCF$  και  $RCF$  για τα μέταλλα εξαρτώνται από την οξειδωτική τους βαθμίδα και τη χημική του μορφή στο έδαφος και το υπόγειο νερό. Λαμβάνοντας υπόψη όλες τις προηγούμενες παραμέτρους και εφαρμόζοντας την προηγούμενη εξίσωση είναι δυνατό να εκτιμηθεί ο ρυθμός πρόσληψης του ρύπου.

Ρύπος	TSCF	RCF(L/Kg)
Βενζένιο	0.71	3.6
Τολουένιο	0.74	4.5
Αίθυλβενζένιο	0.63	6.0
m-ξυλένιο	0.61	6.2
TCE	0.74	3.9
Ανιλίνη	0.26	3.1
Νιτροβενζένιο	0.62	3.4
Φαινόλη	0.47	3.2
Πενταχλωροφαινόλη	0.07	54
Ατραζίνη	0.74	4.5
1,2,4-τριχλωροβενζένιο	0.21	19
RDX	0.25	3.1

**Πίνακα 6.4.1: Τυπικές τιμές των συντελεστών TSCF και RCF για μια σειρά ρύπων**

Όσον αφορά τον χρόνο που απαιτείται για την απορρύπανση των εδαφών εφαρμόζονται κινητικά μοντέλα πρώτης τάξης. Στα μοντέλα αυτά ο ρυθμός πρόσληψης του ρύπου δίδεται από τη σχέση:

$$r=kC$$

όπου  $k$  : ο πρώτης τάξης συντελεστής ταχύτητας απομάκρυνση του ρύπου ( συνήθεις μονάδες για αποκατάσταση εδαφών έτος<sup>-1</sup>)

$r$  : ρυθμός πρόσληψης του ρύπου, kg/yr

$C$  : η συγκέντρωση του ρύπου κατά τη χρονική στιγμή  $t$  (kg)

Επομένως η συγκέντρωση του ρύπου ανά πάσα χρονική στιγμή δίνεται από την έκφραση:

$$C_t=C_0e^{-kt}$$

Όπου  $C_0$  η αρχική συγκέντρωση του ρύπου και  $C_t$  η εναπομένουσα συγκέντρωσή του μετά την πάροδο συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος από την εφαρμογή της φυτοαποκατάστασης. Από τη στιγμή όπου ο συνολικός όγκος παραμένει σταθερός δύναται η αντικατάσταση της συγκέντρωσης στην προηγούμενη έκφραση με την μάζα του ρύπου. Συνεπώς:

$$m_t=m_0e^{-kt}$$

Όπου  $m_0$  η αρχική μάζα του ρύπου και  $m_t$  η εναπομένουσα μάζα του μετά την πάροδο συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος από την εφαρμογή της φυτοαποκατάστασης. Επομένως ο απαιτούμενος χρόνος για την επίτευξη της απορρύπανσης σε ένα προκαθορισμένο επίπεδο δίνεται από τον τύπο:

$$t = -\frac{\ln \frac{M_t}{M_0}}{k}$$

Οι προηγούμενες εξισώσεις μπορούν να εφαρμοστούν στις περισσότερες περιοχές όπου έχουν καθοριστεί κριτήρια απορρύπανσης εδαφών από οργανικά ή μέταλλα.

## 6.5 Πλεονεκτήματα και Περιορισμοί Φυτοεξυγίανσης

Η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης αποτελεί μια αρκετά υποσχόμενη μέθοδος απομάκρυνσης οργανικών και ανόργανων ρύπων από το έδαφος και τα υπόγεια νερά. Ωστόσο όπως όλες οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν παραπάνω, έχει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Ακολουθώς επιχειρείται μια πρώτη σύγκριση της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης με τις κοινές μεθόδους περιβαλλοντικής εξυγίανσης<sup>167-169</sup>:

### 6.5.1 Πλεονεκτήματα φυτοεξυγίανσης σε σχέση με τις κλασσικές μεθόδους εξυγίανσης:

1. Επιτυγχάνει την επεξεργασία των ρυπαντών σε απλούστερες και λιγότερο τοξικές ενώσεις.
2. Η επεξεργασία συντελείται *in situ* χωρίς να προκαλούνται περιβαλλοντικές διαταραχές. Η φυτοεξυγίανση είναι η λιγότερο καταστρεπτική μέθοδος αποκατάστασης εδαφών καθώς χρησιμοποιεί φυσικούς οργανισμούς διατηρώντας τη φυσική κατάσταση του περιβάλλοντος, σε αντίθεση με τις συμβατικές τεχνικές εξυγίανσης.
3. Αντιμετωπίζει τις λιγότερες αντιδράσεις από τις τοπικές κοινωνίες σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνικές εξυγίανσης καθώς δεν απαιτείται εκσκαφή και ιδιαίτερα σημαντικός μηχανολογικός εξοπλισμός για την εφαρμογή τους. Συνεπώς είναι πιθανότερο να γίνει αποδεχτό από τις τοπικές κοινωνίες.
4. Στην τεχνική της φυτοεξυγίανσης είναι εφικτή η ανάκτηση των συσσωρευμένων στη φυτική βιομάζα, βαρέων μετάλλων σε αντίθεση με τις συμβατικές τεχνικές. Το

γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην περίπτωση των πολύτιμων μετάλλων.<sup>170</sup>

5. Είναι οικονομικότερα βιώσιμη μέθοδος διότι απαιτείται ο ίδιος μηχανολογικός εξοπλισμός και τα ίδια εφόδια με τη γεωργία. Επιπροσθέτως είναι λιγότερο αποδιοργανωτική στο περιβάλλον καθώς χρησιμοποιεί φυτικά είδη για την αποκατάσταση των εδαφών.<sup>171</sup>

6. Έχει τη δυνατότητα εξυγίανσης περιοχών ρυπασμένων με περισσότερους από έναν τύπο ρύπων, το οποίο αποτελεί ίσως το σημαντικότερο πλεονέκτημα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους.

7. Στην φυτοεξυγίανση δεν απαιτείται η εκσκαφή και μεταφορά των ρυπασμένων μέσω περιορίζοντας με αυτόν τον τρόπο τον κίνδυνο μεταφοράς της ρύπανσης σε γειτνιάζουσες περιοχές.

### **6.5.2 Μειονεκτήματα φυτοεξυγίανσης σε σχέση με τις κλασσικές μεθόδους εξυγίανσης:**

1. Δυσκολία πρόβλεψης της απόδοσης. Καθόσον η κατακράτηση του εκάστοτε βαρέως μετάλλου από το φυτό εξαρτάται από μια πλειάδα παραγόντων είναι δύσκολο να προβλεφθεί εκ προοιμίου η απόδοση της φυτοεξυγίανσης.

2. Η εφαρμογή της σε σχετικά περιορισμένο βάθος ρύπανσης. Συγκεκριμένα η φυτοεξυγίανση των εδαφών περιορίζεται περίπου στο ένα μέτρο βάθος και για το υπόγειο νερό στα τρία μέτρα.<sup>172,173</sup>

3. Το μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση του ρύπου εξαιτίας του αργού ρυθμού ανάπτυξης των φυτών και της μικρής βιομάζας τους.

4. Την εξάρτηση της από τις φυσικοχημικές και περιβαλλοντικές συνθήκες της περιοχής, δηλαδή τις συνθήκες ανάπτυξης που απαιτούνται από τα φυτά όπως κλίμα, γεωλογία, υψόμετρο, θερμοκρασία

5. Είναι πιθανό το ενδεχόμενο διάλυσης των ρύπων, συνεπώς και η διήθηση τους στα εσωτερικά στρώματα του εδάφους και από εκεί στους υπόγειους υδροφορείς, προκαλώντας σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

6. Η απειλή βιοσυσσώρευσης των ρύπων όπως τα βαρέα μέταλλα από πρωτογενής σε δευτεροβάθμιους καταναλωτές στην τροφική αλυσίδα. Τα ζώα τα οποία υπάρχουν στην περιοχή όπου συντελείται η φυτοεξυγίανση είναι δυνατών να αποτελέσουν τους μεταφορείς των βαρέων μετάλλων στην ανώτερη τροφική αλυσίδα.

## 6.6 Βιοεξυγίανση

Επειδή σκοπός της παρούσας εργασίας αποτελεί η ανάδειξη νέων και πολλά υποσχόμενων τεχνικών αποκατάστασης, εκτός από την φυτοεξυγίανση τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί η τεχνική της βιοεξυγίανσης η οποία στηρίζεται στην δράση των μικροοργανισμών. **Ως βιοεξυγίανση καλείται η διαδικασία απορρόφησης και συμπλοκοποίησης των μετάλλων σε ζωντανή ή και νεκρή βιομάζα.**<sup>174</sup> Η πλειοψηφία των ερευνητικών ομάδων που μελετούν τη βιοεξυγίανση των εδαφών έχουν επικεντρωθεί στη χρήση μικροοργανισμών για την απομάκρυνση κυρίως οργανικών ρυπαντών. Οι μελέτες που σχετίζονται με την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων είναι αρκετά περιορισμένες.

Η τεχνική της βιοεξυγίανσης είναι μια **έμμεση τεχνική απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από το έδαφος. Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται έχουν την ικανότητα να απορροφούν τα βαρέα μέταλλα και να αλλάζουν την οξειδωτική τους κατάσταση, μετατρέποντάς τα στην πιο δυσδιάλυτη μορφή τους ή απευθείας στην αέρια κατάσταση.** Ωστόσο εξαιτίας αυτής της ικανότητάς τους, αλλαγής της οξειδωτικής κατάστασης, καταστρέφουν την οργανική ύλη μετατρέποντας την σε διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). **Αυτός είναι ο κυριότερος λόγος που δεν μπορεί να εφαρμοστεί απευθείας στο έδαφος, γι' αυτό εφαρμόζεται κυρίως στα απόβλητα και στο νερό πριν αυτά διατεθούν στο έδαφος. Η απορρόφηση των μετάλλων από τη μικροβιακή βιομάζα έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των τοξικών αυτών ουσιών από τα απόβλητα και τα νερά αλλά και τον περιορισμό της μετανάστευσής τους.**<sup>175-178</sup>

### 6.6.1 Μηχανισμός δράσης

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται στην βιοεξυγίανση μπορούν να απομακρύνουν ένα μεγάλο αριθμό μετάλλων από το περιβάλλον, **κυρίως από τα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα**, απλά μειώνοντας την οξειδωτική κατάσταση στην οποία αυτά βρίσκονται.<sup>179</sup> Στόχος της τεχνικής της βιοεξυγίανσης αποτελεί η μετατροπή των ευδιάλυτων μορφών των μετάλλων στην αδιάλυτη μορφή τους. Οι μικροοργανισμοί οι οποίοι χρησιμοποιούνται, δρουν καταλυτικά και χρησιμοποιούν το εκάστοτε βαρύ μέταλλο το οποίο επιθυμείται να απομακρυνθεί ως αποδέκτη ηλεκτρονίων, **μειώνοντας την οξειδωτική του**

κατάσταση, με αποτέλεσμα αυτά να καθιζάνουν ή να εξατμίζονται<sup>††</sup> και εντέλει να συλλέγονται και να απομακρύνονται από την ιλύ.<sup>180-190</sup> Ωστόσο στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι η πλειοψηφία των μικροοργανισμών εμφανίζουν μεγαλύτερη ικανότητα αλλαγής της οξειδωτικής κατάστασης του  $Fe^{3+}$  και του  $S^0$  χρησιμοποιώντας τα στοιχεία αυτά ως τελικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων.<sup>191</sup> Προκαταρκτικοί υπολογισμοί καθιστούν την βιοεξυγίανση οικονομικά ανταγωνιστική σε σχέση με τις κοινές χημικές μεθόδους απομάκρυνσης ρύπων και βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα. Μια στρατηγική για την ενίσχυση της εφαρμοσιμότητας της, είναι η εύρεση μικροοργανισμών με μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφηση των μετάλλων.<sup>192-196</sup>

## 6.7 Συζήτηση

Συμπερασματικά, μεγάλα βήματα προόδου έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια σχετικά με την αλληλεπίδραση των μετάλλων με τους μικροοργανισμούς, αναδεικνύοντας την βιοεξυγίανση ως μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα απόβλητα και εν τέλει από το έδαφος. Ωστόσο η βιοεξυγίανση δεν έχει εφαρμοστεί ποτέ μέχρι σήμερα σε μεγάλη κλίμακα. Παρόλαυτα καθόσον αποτελεί έμμεση μέθοδο απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων, αφού εφαρμόζεται στα απόβλητα και τα νερά τα οποία εν τέλει καταλήγουν στο έδαφος, μπορεί να εφαρμοστεί συμπληρωματικά με μια άλλη άμεση τεχνική εξυγίανσης εδάφους αυξάνοντας θεαματικά την αποδοτικότητα της.

---

<sup>††</sup> Χαρακτηριστικό παράδειγμα μετατροπής βαρέου μετάλλου στην αέρια μορφή αποτελεί ο υδράργυρος ο οποίος μετατρέπεται από την  $Hg^{2+}$  στη  $Hg^0$  μορφή.

## Βιβλιογραφία

---

- <sup>1</sup> Zampetakis A. I., Manios v.t & Karatzas george, innovative methods for the remediation of polluted soils and groundwater. the case of phytoremediation.
- <sup>2</sup> Jian-feng Peng, Yong-hui Song\*, Peng Yuan, Xiao-yu Cui, Guang-lei Qiu The remediation of heavy metals contaminated sediment Journal of Hazardous Materials, 161: 633–640, 2009.
- <sup>3</sup> N.M. Catherine, R.N. Yong, B.F. Gibbs, An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments, J. Hazard. Mater, 85: 145–163, 2001.
- <sup>4</sup> Gabriel, P. F. Innovative technologies for contaminated soil remediation: focus on bioremediation. In Bioremediation: the state of practise in Hazardous waste remediation operations: AWMA/HWAC), 1992.
- <sup>5</sup> <http://www.intergeo.gr>
- <sup>6</sup> C. L. Moser, Z. Andreas, H. Petra, H. Seidel, Remediation of heavy metal polluted sediment by suspension and solid-bed leaching: estimate of metal removal efficiency, Chemosphere, 66: 1699–1705, 2007.
- <sup>7</sup> L.J. Tsai, K.C. Yu, S.F. Chen, P.Y. Kung, C.Y. Chang, C.H. Lin, Partitioning variation of heavymetals in contaminated river sediment via bioleaching: effect of sulphur added to total solids ratio, Water Res, 37: 4623–4630, 2003.
- <sup>8</sup> L.J. Tsai, K.C. Yu, S.F. Chen, P.Y. Kung, Effect of temperature on removal of heavy metals from contaminated river sediments via bioleaching, Water Res, 37: 2449–2457, 2003.
- <sup>9</sup> A. Poletini, R. Pomi, E. Rolle, D. Ceremigna, L.D. Propris, M. Gabellini, A. Tornato, A kinetic study of chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment, J. Hazard. Mater. 137: 1458–1465, 2006.
- <sup>10</sup> B. Dahrazma, C.N. Mulligan, Investigation of the removal of heavy metals from sediments using rhamnolipid in a continuous flow configuration, Chemosphere, 69: 705–711, 2007.
- <sup>11</sup> L. Enzo, F.J. Zhao, G.Y. Zhang, B. Sun, W. Fitz, H. Zhang, S.P. McGrath, In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment, Environ. Pollut, 118: 435–443, 2002.

- <sup>12</sup> C. L. Jøsser, Z. Andreas, K. Görtsch, H. Seidel, Remediation of heavy metal polluted sediment in the solid bed: comparison of abiotic and microbial leaching, *Chemosphere*, 65: 9–16, 2006.
- <sup>13</sup> L.M.Ortega, R. Lebrun, J.F. Blais, R.Hauslerd, P. Drogui, Effectiveness of soilwashing, nanofiltration and electrochemical treatment for the recovery of metal ions coming from a contaminated soil, *Water Res*, 42: 1943–1952, 2008.
- <sup>14</sup> V. Jurate, S. Mika, L. Petri, Electrokinetic soil remediation: critical overview, *Sci. Total Environ*, 289: 97–121, 2002.
- <sup>15</sup> R.R. Krishna, C.Y. Xu, C. Supraja, Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis, *J. Hazard. Mater*, 84: 279–296, 2001.
- <sup>16</sup> M.N. Gunvor, J.P. Anne, M.O. Lisbeth, V. Arne, The use of desorbing agents in electro-dialytic remediation of harbour sediment, *Sci. Total Environ*, 357: 25–37, 2006.
- <sup>17</sup> N.M. Jay, P. Ruvini, Ultrasound to decontaminate heavy metals in dredged sediments, *J. Hazard. Mater*, 85: 73–89, 2001.
- <sup>18</sup> K. Hanna, P. Pentti, H. Väinö, P. Pekka, G. Antti, S. Hannu, Ultrasonically aided mineral processing technique for remediation of soil contaminated by heavy metals, *Ultrason. Sonochem*, 11: 211–216, 2004.
- <sup>19</sup> Kavanaugh, M. C. An overview of the management of contaminated sites in the US: The conflict between technology and public policy. *Water Science Technology*, 34: 275-283, 1996.
- <sup>20</sup> Rulkens, W. H., Tichy, R., and Grotenhuis, J. T. C. Remediation of polluted soil and sediments: perspectives and failures". *Water Science and Technology*, 37: 27-35, 1998.
- <sup>21</sup> U.S. EPA Report: Recent Developments for In Situ Treatment of Metalscontaminated Soils, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, draft, 1996b.
- <sup>22</sup> [www.arborday.org/trees/glossary.cfm](http://www.arborday.org/trees/glossary.cfm)
- <sup>23</sup> [www.britannica.com/blogs/2008/11/a-new-kind-of-vampire-chiefing-mathlete-the-open-dictionary/](http://www.britannica.com/blogs/2008/11/a-new-kind-of-vampire-chiefing-mathlete-the-open-dictionary/)
- <sup>24</sup> Schnoor, J. L., Licht, L. A., McCutcheon, S. C., Wolfe, N. L., and Carreira, L. H. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. *Environ. Sci. & Technol.* 29: 318-323, 1995.



- <sup>25</sup> Cunningham, S. D., Anderson, T. A., Schwab, A. P., and Hsu, F. C. Phytoremediation of soil contaminated with organic pollutants". *Advances in Agronomy*, 56: 55-114, 1996.
- <sup>26</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Phytoremediation>.
- <sup>27</sup> Hartman, W. J. An evaluation of land treatment of municipal wastewater and physical sitting facility installations ,Washington D.C, 1975.
- <sup>28</sup> Phytoremediation: A new technology gets ready to bloom. By Jim Bishop in *Environmental Solutions Magazine*, May/June 1997.
- <sup>29</sup> Soil Stabilization Action Team, April 1996, EPA 542-F-96-010d.
- <sup>30</sup> Phytoremediation Technology Overview Report, prepared by Ralinda R. Miller for GWRTAC, October 1996, TO-96-03. [http://www.gwrtac.org/html/tech\\_over.html](http://www.gwrtac.org/html/tech_over.html).
- <sup>31</sup> Development of a Phytoremediation Handbook: Considerations for Enhancing Microbial Degradation in the Rhizosphere by Todd A. Anderson, AAAS/EPA Environmental Science and Engineering Fellow, August 1997. Claudia Sturges, 202-326-6700, [science\\_polict@aaas.org](mailto:science_polict@aaas.org)
- <sup>32</sup> Ζαμπετάκης, Λ. Α. Διατριβή επί πτυχίο, Τμήμα Γεωπονικής βιοτεχνολογίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1995.
- <sup>33</sup> Phytoremediation Handbook Team in conjunction with the RTDF
- <sup>34</sup> Phytoremediation of Organics Action Team, updated April, 1998.
- <sup>35</sup> Phytoremediation of TCE in Groundwater by Jonathan Chappell, EPA NNEMS Fellow, February 1998. <http://clu-in.org/products/phytotce.htm>
- <sup>36</sup> Phytoremediation Technology Evaluation Report, prepared by Jerry Schnoor for GWRTAC, October 1997, TE-98-01. [http://www.gwrtac.org/html/tech\\_eval.html](http://www.gwrtac.org/html/tech_eval.html)
- <sup>37</sup> Phytoremediation Bibliography, prepared by the EPA
- <sup>38</sup> Mueller, B., Rock, S., Gowswami, Dib, Ensley, D. Phytoremediation Decision Tree. Prepared by - Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group, :1-36, 1999

- <sup>39</sup> Vroblesky, D.A., Nietch, C.T., and Morris, J.T. Chlorinated ethanes from ground water in tree trunks. *Environmental Science and Technology*, 33: 510–515, 1999.
- <sup>40</sup> Terry, N., Zayed, A.M., de Souza, M.P., and Tarun, A.S. Selenium in higher plants. *Annual Revisions in Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 51: 401–432, 2000.
- <sup>41</sup> Raskin, I., Smith, R.D., and Salt, D.E. Phytoremediation of metals: Using plants to remove pollutants from the environment. *Current Opinion in Biotechnology*, 8: 221–226, 1997.
- <sup>42</sup> B., and Walsh, C.T. Mercuric reductase. Purification and characterization of a transposon-encoded flavoprotein containing an oxidation-reduction-active disulfide. *Journal of Biology and Chemistry*, 253: 4341–4348, 1982.
- <sup>43</sup> Pilon-Smits, E. Phytoremediation. *Annual Revisions in Plant Biology*, 56: 15–39, 2005.
- <sup>44</sup> Lin, Z.Q., Schemenauer, R.S., Cervinka, V., Zayed, A., Lee, A., and Terry, N. Selenium volatilization from a soil-plant system for the remediation of contaminated water and soil in the San Joaquin Valley. *Journal of Environmental Quality*, 29: 1048–1056, 2000.
- <sup>45</sup> Meagher, R.B. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants *Current Opinion in Plant Biology*, 3: 153–162, 2000.
- <sup>46</sup> Kumar, P.B.A.N., Dushenkov, V., Motto, H., and Raskin, L. Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils. *Environmental Science and Technology*, 29: 263–290, 1995.
- <sup>47</sup> United States Protection Agency Reports. Introduction to Phytoremediation. EPA 600/R-99/107, 2000.
- <sup>48</sup> Rulkens, W.H., Tichy, R., Grotenhuis, J.T.C. Remediation of polluted soil and sediment: perspectives and failures. – *Water Sci. Technol.* 37: 27-35, 1998.
- <sup>49</sup> Keller, C., Marchetti, M., Rossi, L., Lugon-Moulin, N.. Reduction of cadmium availability to tobacco (*Nicotiana tabacum*) plants using soil amendments in low cadmium-contaminated agricultural soils: a pot experiment. *Plant Soil*, 276: 69–84, 2005.
- <sup>50</sup> Blaylock, M.J., and Huang, J.W. Phytoextraction of metals. In Raskin, I., and Ensley, B. D. (eds.). *Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment*, New York: Wiley, :53–70, 2000.

- <sup>51</sup> Petrangeli, P.M., Majone, M., and Rolle, E. Kaolinite sorption of Cd, Ni and Cu from landfill leachates: Influence of leachate composition. *Water Science and Technology*, 44: 343–350, 2001.
- <sup>52</sup> Norwell, W.A. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil materials. *Soil Science Society of America Journal*, 48: 1285–1292, 1984.
- <sup>53</sup> Bernal, M.P., McGrath, S.P., Miller, A.J., Baker, A.J.M. Comparison of the chemical changes in the rhizosphere of the nickel hyperaccumulator *Alyssum murale* with the non-accumulator *Raphanus sativus*. *Plant Soil*, 164: 251–259, 1994.
- <sup>54</sup> Wang, A.S., Angle, J.S., Chaney, R.L., and Delorme, T.A. Soil pH effects on uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens*. *Plant and Soil*, 281: 325–337, 2006.
- <sup>55</sup> Harter, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *Soil Science Society of America Journal*, 47: 47–51, 1983.
- <sup>56</sup> Baker, A.J.M., McGrath, S.P., Reeves, R., Smith, J.A.C. Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils. In: Terry, N., Bañuelos, G. (Eds.), *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. Lewis Publishers, Boca Raton: 85–107, 2000.
- <sup>57</sup> Baker, A.J.M., Brooks, R.R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements—a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1: 81–126, 1989.
- <sup>58</sup> McGrath, S. P. Phytoextraction for soil remediation. In *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: their role in Phytoremediation, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining*, R. R. Brooks, ed. (New York: CAB International):261-287, 1998.
- <sup>59</sup> Ma, L.Q., Komar, K.M., Tu, C., Zhang, W., Cai, Y., and Kenelley, E.D. A fern that hyperaccumulates arsenic—a hardy, versatile, fast-growing plant helps to remove arsenic from contaminated soils. *Nature*, 409, 579, 2001.
- <sup>60</sup> Brooks, R., Reeves, R.D., and Baker, A.J.M. The serpentine vegetation of Goias State, Brazil. In Baker, A., Proctor, J. and Reeves, R. (eds.). *Vegetation of ultramafic (serpentine) soils: Proceedings of the 1st International Conference on Serpentine Ecology*. Andover, UK: Intercept Limited: 67–81, 1993.

- <sup>61</sup> Baker, A.J.M., Proctor, J., van Balgooy, M., and Reeves, R.D. Hyperaccumulation of nickel by flora of the ultramafics of Palawan, republic of the Philippines. In: Baker, A., Proctor, J., and Reeves, R. D. (ed.). *Vegetation of ultramafic (serpentine) soils: Proceedings of the 1st International Conference on Serpentine Ecology*. Abdoover, UK: Intercept Limited: 291–304, 1993.
- <sup>62</sup> Quartacci, M.F., Baker, A.J.M., Navari-Izzo, F. Nitritotriacetate- and citric acidassisted phytoextraction of cadmium by Indian mustard (*Brassica juncea* (L.) Czernj, Brassicaceae). *Chemosphere*, 59: 1249–1255, 2005.
- <sup>63</sup> Kuffner, M., Puschenreiter, M., Wieshammer, G., Gorfer, M., Sessitsch, A.. Rhizosphere bacteria affect growth and metal uptake of heavy metal accumulating willows. *Plant Soil*, 304: 35–44, 2008.
- <sup>64</sup> Wiesenhammer, G., Unterbrunner, R., Garcia, T.B., Zivkovic, M.F., Puschenreiter, M., Wenzel, W.W. Phytoextraction of Cd and Zn from agricultural soils by *Salix* ssp. and intercropping of *Salix caprea* and *Arabidopsis halleri*. *Plant Soil*, 298: 255–264, 2007.
- <sup>65</sup> Unterbrunner, R., Puschenreiter, M., Sommer, P., Wieshammer, G., Tlustos, P., Zupan, M., Wenzel, W.W. Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe. *Environ. Pollut*, 148: 107–114, 2007.
- <sup>66</sup> Meers, E., Vandecasteele, B., Ruttens, A., Vangronsveld, J., Tack, F.M.G.. Potential of five willow species (*Salix* spp.) for phytoextraction of heavy metals. *Environ. Exp. Bot*, 60: 57–68, 2007.
- <sup>67</sup> Hammer, D., Keller, C., McLaughlin, M.J., Hamon, R.E. Fixation of metals in soil constituents and potential remobilization by hyperaccumulating and non hyperaccumulating plants: results from an isotopic dilution study. *Environ. Pollut*, 143: 407–415, 2006..
- <sup>68</sup> Dickinson, N.M., Pulford, I.D. Cadmium phytoextraction using short-rotation coppice *Salix*: the evidence trail. *Environ. Int*, 31: 609–613, 2005.
- <sup>69</sup> Quartacci, M.F., Cosi, E., Meneguzzo, S., Sgherri, C., Navari-Izzo, F. Uptake and translocation of copper in Brassicaceae. *J. Plant Nutr*, 26: 1065–1083, 2003.
- <sup>70</sup> Quartacci, M.F., Argilla, A., Baker, A.J.M., Navari-Izzo, F. Phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by Indian mustard. *Chemosphere*, 63: 918–925, 2006.

- <sup>71</sup> Pulford, I.D., Watson, C. Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees—a review. *Environ. Int.*, 29: 529–540, 2003.
- <sup>72</sup> Ernst, W.H.O.. Phytoextraction of mine wastes—options and impossibilities. *Chemie der Erde*, 65 (S1): 29–42, 2005.
- <sup>73</sup> Ghosh, M., Singh, S.P.. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts. *Appl. Ecol. Environ. Res.*, 3: 1–18, 2005.
- <sup>74</sup> Kumar, P.B.A.N., Dushenkov, V., Motto, H., Raskin, I. Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1232–1238, 1995.
- <sup>75</sup> Bridgewater, A.V., Meier, D., Radlein, D.. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Org. Geochem.*, 30: 1479–1493, 1999.
- <sup>76</sup> Thewys, T., Kuppens, T.. Economics of willow pyrolysis after phytoextraction. *Int. J. Phytoremediation*, 10: 561–583, 2008.
- <sup>77</sup> Van Ginneken, L., Meers, E., Guisson, R., Ruttens, A., Elst, K., Tack, F.M.G., Vangronsveld, J., Diels, L., Dejonghe, W.. Phytoremediation for heavy metal contaminated soils combined with bioenergy production. *J. Environ. Eng. Land. Manage.*, 15: 227–236, 2007.
- <sup>78</sup> Lewandowski, I., Schmidt, U., Londo, M., Faaij, A.. The economic value of the phytoremediation function—assessed by the example of cadmium remediation by willow (*Salix* spp.). *Agr. Sys.*, 89: 68–89, 2006.
- <sup>79</sup> Evangelou, M.W.H., Ebel, M., and Schaeffer, A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents. *Chemosphere*, 68: 989–1003, 2007.
- <sup>80</sup> Garbisu, C., and Alkorta, I. Bioremediation: Principles and future. *Journal of Clean Technology, Environmental Toxicology & Occupational Medicine*, 6: 351–366, 1997.
- <sup>81</sup> Pitchel, J., Kuroiwa, K., and Sawyerr, H.T. Distribution of Pb, Cd, and Ba in soils and plants of two contaminated soils. *Environmental Pollution*, 110: 171–178, 1999.
- <sup>82</sup> Khan, A.G., Kuek, C., Chaudry, C.S., Khoo, C.S., and Hayes, W.J. Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. *Chemosphere*, 41: 197–207, 2000.

- <sup>83</sup> Lasat, M.M. Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms. *Journal of Environmental Quality*, 31: 109–120, 2002.
- <sup>84</sup> Luo, C., Shen, Z., Li, X., and Baker, A.J.M. Enhanced phytoextraction of Pb and other metals from artificially contaminated soils through the combined application of EDTA and EDDS. *Chemosphere*, 63: 1773–1784, 2006.
- <sup>85</sup> Hammer, D., Keller, C. Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants. *J. Environ. Qual*, 31: 1561–1569, 2002.
- <sup>86</sup> Marques, A.P.G.C., Oliveira, R.S., Samardjieva, K.A., Rangel, A.O.S.S., Pissarra, J., and Castro, P.M.L. EDDS and EDTA-enhanced zinc accumulation by *Solanum nigrum* inoculated with arbuscular mycorrhizal fungi grown in contaminated soil. *Chemosphere*, 70: 1002–1014, 2007c.
- <sup>87</sup> Lai, H.Y., and Chen, Z.S. The EDTA effect on phytoextraction of single and combined metals-contaminated soils using rainbow pink (*Dianthus chinensis*). *Chemosphere*, 60:1062–1071, 2005.
- <sup>88</sup> Lai, H.Y., and Chen, Z.S. Effects of EDTA on solubility of cadmium, zinc, and lead and their uptake by rainbow pink and vetiver grass. *Chemosphere*, 55: 421–430, 2004.
- <sup>89</sup> Chen, B.D., Li, X.L., Tao, H.Q., Christie, P., and Wong, M.H. The role of arbuscular mycorrhizal in zinc uptake by red clover growing in a calcareous soil spiked with various quantities of zinc. *Chemosphere*, 50: 839–846, 2003.
- <sup>90</sup> Robinson, B.H., Schulin, R., Nowack, B., Roulier, S., Meonon, M., Clothier, B., Green, S., and Mills, T. Phytoremediation for the management of metal flux in contaminated sites. *For. Snow Landsc. Res*, 80: 221–234, 2006.
- <sup>91</sup> Wu, L.H., Luo, Y.M., Xing, X.R., and Christie, P. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk. *Agric. Ecosyst. Environ*, 102: 307–318, 2004.
- <sup>92</sup> Sun, B., Zhao, F.J., Lombi, E., and McGrath, S.P. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environ. Pollut.* 113: 111–120, 2001.
- <sup>93</sup> Komarek, M., Tlustos, P., Szakova, J., and Chrastny, V. The use of poplar during a two-year induced phytoextraction of metals from contaminated agricultural soils. *Environ. Pollut.* 151: 27–38, 2008.

- <sup>94</sup> Thayalakumaran, T., Robinson, B.H., Vogeler, I., Scotter, D.R., Clothier, B.E., and Percival, H.J. Plant uptake and leaching of copper during EDTA-enhanced phytoremediation of repacked and undisturbed soil. *Plant Soil*, 254: 415–423, 2003.
- <sup>95</sup> Vassil, A., Kapulnik, Y., Raskin, I., and Salt, D.E. The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian mustard. *Plant Physiology*, 117: 447–453, 1998.
- <sup>96</sup> Ebbs, S.D. and Kochian, L.V. Phytoextraction of zinc by oat (*Avena sativa*), barley (*Hordeum vulgare*), and Indian mustard (*Brassica juncea*). *Environ. Sci. Technol*, 32: 802–806, 1998.
- <sup>97</sup> Huang, J.W., Chen, J.J., Berti, W.R., and Cunningham, S.D. Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environ. Sci. Technol*, 31: 800–805, 1997.
- <sup>98</sup> Luo, C., Shen, Z., and Li, X. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. *Chemosphere*, 59: 1–11, 2005.
- <sup>99</sup> Grčman, H., Vodnik, D., Velikonja-Bolta, S., and Lestan, D. Ethylenediaminedisuccinate as a new chelate for environmentally safe enhanced lead phytoextraction. *Journal of Environmental Quality*, 32: 500–506, 2003.
- <sup>100</sup> Quartacci, M.F., Irtelli, B., Baker, A.J.M., and Navari-Izzo, F. The use of NTA and EDDS for enhanced phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by *Brassica carinata*. *Chemosphere*, 68: 1920, 2007.
- <sup>101</sup> Hsiao, K.-H., Kao, P.-H., and Hseu, Z.-Y. Effects of chelators on chromium and nickel uptake by *Brassica juncea* on serpentine-mine tailings for phytoextraction. *J. Hazard. Mater*, 148: 366, 2007.
- <sup>102</sup> Flatham, P. E., and Lanza, G. R. "Phytoremediation: Current reviews on an emerging technology". *Journal of Soil Contamination*, 7: 415–432, 1998.
- <sup>103</sup> Wenzel, W.W., Adriano, D.C., Salt, D., Smith, R. Phytoremediation: a plant-microbe-based remediation system. In: Adriano, D.C., Bollag, J.M., Frankenberger, W.T., Sims, R.C. (Eds.), *Bioremediation of Contaminated Soils*. ASA Monograph 37: 273–303, 1999.
- <sup>104</sup> Baker, A.J.M. Accumulators and excluders—strategies in the response of plants to heavy metals. *J. Plant Nutr*, 3: 643–654, 1981.

- <sup>105</sup> Vangronsveld, J., Van Assche, F., and Clijsters, H. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: In situ metal immobilization and re-vegetation. *Environmental Pollution*, 87: 51–59, 1995.
- <sup>106</sup> Wong, M.W. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere*, 50: 775–780, 2003.
- <sup>107</sup> Cunningham, S.D., Berti, W.R., Huang, J.W. Phytoremediation of contaminated soils. *Trends Biotechnol.* 13: 393–397, 1995.
- <sup>108</sup> McGrath, S.P., and Zhao, F.J. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Current Opinion in Biotechnology*, 14: 227–282, 2003.
- <sup>109</sup> Berti, W.R., and Cunningham, S.D. Phytostabilization of metals. In Raskin, I., and Ensley, B. D. (eds.). *Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment*. New York: Wiley: 71–88, 2000.
- <sup>110</sup> Laperche, V., Traina, S.J., Gaddam, P., and Logan, T.J. Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil. *Environmental Science and Technology*, 30: 1540–1552, 1997.
- <sup>111</sup> Frrot, H., Leføvre, C., Gruber, W., Collin, C., Dos Santos, A., Escarre, J. Specific interactions between local metallicolous plants improve the phytostabilization of mine soils. *Plant Soil* 282: 53–65, 2006.
- <sup>112</sup> Geebelen, W., Adriano, D.C., van der Lelie, D., Mench, M., Carleer, R., Clijsters, H., Vangronsveld, J. Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soils. *Plant Soil*, 249: 217–228, 2003.
- <sup>113</sup> Boisson, J., Mench, M., Vangronsveld, J., Ruttens, A., Kopponen, P., De Koe, T. Immobilization of tracemetals and arsenic by different soil additives: evaluation by means of chemical extractions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, 30: 365–387, 1999.
- <sup>114</sup> Ruttens, A., Colpaert, J.V., Mench, M., Boisson, J., Carleer, R., and Vangronsveld, J. Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil, II: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching. *Environmental Pollution*, 144: 533–539, 2006.



- <sup>115</sup> Marques, A.P.G.C., Oliveira, R.S., Rangel, A.O.S.S., and Castro, P.M.L. Application of manure and domestic sludge compost to contaminated soils and its effect on zinc accumulation by *Solanum nigrum* inoculated with different arbuscular mycorrhizal fungi. *Environmental Pollution*, 151: 608–620, 2007.
- <sup>116</sup> Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vangronsveld, J., and Bolan, N.S. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, 122: 121–142 2004.
- <sup>117</sup> Bernal, M.P., Clemente, R., Walker, D.J. The role of organic amendments in the bioremediation of heavy metal-polluted soils. In: Gore, R.W. (Ed.), *Environmental Research at the Leading Edge*. Nova Science Publishers, Inc., New York: 1–57, 2007.
- <sup>118</sup> Nachtegaal, M., Marcus, M.A., Sonke, J.E., Vangronsveld, J., Livi, K.J.T., Van der Lelie, D., Sparks, D.L. Effects of in situ remediation on the speciation and bioavailability of zinc in a smelter contaminated soil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69: 4649–4664, 2005.
- <sup>119</sup> Brown, S.L., Sprenger, M., Maxemchuk, A., Compton, H. Ecosystem function in alluvial tailings after biosolids and lime application. *J. Environ. Qual*, 34: 1–6, 2005.
- <sup>120</sup> Mench, M., Vangronsveld, J., Clijsters, H., Lepp, N.W., Edwards, R. In situ metal immobilisation and phytostabilisation of contaminated soils. In: Terry, N., Bañuelos, G. (Eds.), *Phytoremediation of* :323-358 2000.
- <sup>121</sup> Mench, M., Bussiñre, S., Boisson, J., Castaing, E., Vangronsveld, J., Ruttens, A., De Koe, T., Bleeker, P., Assuncyo, A., Manceau, A. Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatments. *Plant Soil*, 249: 187–202, 2003.
- <sup>122</sup> Vangronsveld, J., Vanassche, F., Clijsters, H. Reclamation of a bare industrial area contaminated by nonferrous metals in situ metal immobilization and revegetation. *Environ. Pollut*, 87: 51–59, 1995b.
- <sup>123</sup> Madejón, E., Pérez-de-Mora, A.P., Felipe, E., Burgos, P., and Cabrera, F. Soil amendments reduce trace element solubility in a contaminated soil and allow re-growth of natural vegetation. *Environmental Pollution*, 139: 40–52, 2006.
- <sup>124</sup> Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., and McGrath, S.P. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution*, 142: 530–539, 2006.

- <sup>125</sup> Bolan, N.D., Adriano, D.C., and Naidu, R. Role of phosphorous in (im)mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system. *Reviews in Environmental Contamination and Toxicology*, 177: 1–44, 2003.
- <sup>126</sup> Brown, S.L., Chaney, R.L., Angle, J.S., and Baker, A.J.M. Zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* and metal tolerant *Silene vulgaris* grown on sludge amended soils. *Environmental Science and Technology*, 29: 1581–1585, 1995a.
- <sup>127</sup> Ye, Z.H., Wong, J.W.C., Wong, M.H., Lan, C.Y., and Baker, A.J.M. Lime and pig manure as ameliorants for re-vegetating lead/zinc mine tailings: A greenhouse study. *Bioresource Technology*, 69: 35–43, 1999.
- <sup>128</sup> Walker, D.J., Clemente, R., and Bernal, M.P. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere*, 57: 215–224, 2004.
- <sup>129</sup> Clemente, R., Almela, C., and Bernal, M.P. A remediation strategy based on active phytoremediation followed by natural attenuation in a soil contaminated by pyrite waste. *Environmental Pollution*, 143: 397–406, 2006.
- <sup>130</sup> Chiu, K.K., Ye, Z.H., and Wong, M.H. Growth of *Vetiveria zizanioides* and *Phragmites australis* on Pb/Zn mine tailings amended with manure compost and sewage sludge: A greenhouse study. *Bioresource Technology*, 97: 158–170, 2006.
- <sup>131</sup> Cao, X., and Ma, L.Q. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environmental Pollution*, 132: 435–442, 2004.
- <sup>132</sup> Karaca, A. Effect of organic wastes on the extractability of cadmium, copper, nickel and zinc in soil. *Geoderma*, 122: 297–303, 2004.
- <sup>133</sup> Harmens, H., Gusmão, N.G.C.P.B., den Hartog, P.R., Verkleij, J.A.C., and Ernst, W.H.O. Uptake and transport of Zn in Zn sensitive and Zn tolerant *Silene vulgaris*. *Journal of Plant Physiology*, 141: 309–315, 1993.
- <sup>134</sup> Zhu, Y.M., Berry, D.F., and Martens, D.C. Copper availability in two soils amended with 11 annual applications of copper-enriched hog manure. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 22: 769–783, 1991.

- <sup>135</sup> Krogstad, T. Effect of liming and decomposition on chemical composition, ion exchange and heavy metal ion selectivity in sphagnum peat. Scientific reports of the Agricultural University of Norway, Aas, Norway, 1983.
- <sup>136</sup> Yoo, M.S., and James, B.R. Zinc extractability as a function of pH in organic waste amended soils. *Soil Science*, 167: 246–259, 2002.
- <sup>137</sup> Ruttens, A., Mench, M., Colpaert, J.V., Boisson, J., Carleer, R., and Vangronsveld, J. Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil, I: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on phytotoxicity and plant availability of metals. *Environmental Pollution*, 144: 524–532, 2006.
- <sup>138</sup> Lee, T.M., Lai, H.Y., and Chen, Z.S. Effect of chemical amendments on the concentrations of cadmium and lead in long-term contaminated soils. *Chemosphere*, 57: 1459–1471, 2004.
- <sup>139</sup> Chlopecka, A., and Adriano, D.C. Influence of zeolite, apatite and Feoxide on Cd and Pb uptake by crops. *Science of the Total Environment*, 207: 195–206, 1996.
- <sup>140</sup> Mench, M., Vangronsveld, J., Didier, V., and Clijsters, H. A mimicked in situ remediation study of metal contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. *Environmental Pollution*, 86: 279–286, 1994.
- <sup>141</sup> Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., and McGrath, S.P. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution*, 142: 530–539, 2006.
- <sup>142</sup> Brunner, I., Luster, J., Gunthardt-Goerg, M.S., and Frey, B. Heavy metal accumulation and phytostabilisation potential of tree fine roots in a contaminated soil. *Environ. Pollut.* 152: 559–568, 2008.
- <sup>143</sup> Mertens, J., Vervaeke, P., Schrijver, A.D., and Luysaert, S. Metal uptake by young trees from dredged brackish sediment: Limitations and possibilities for phytoextraction and phytostabilisation. *Sci. Total Environ.* 326: 209-215, 2004.
- <sup>144</sup> Bluskov, S., Arocena, J.M., Omotoso, O.O., Young, J.P. Uptake, distribution, and speciation of chromium in *Brassica juncea*. *Int. J. Phytoremediation*, 7: 153–165, 2005.

- <sup>145</sup> Martvnez-Alcalá, I., Clemente, R., Bernal, M.P. Metal availability and chemical properties in the rhizosphere of *Lupinus albus* L. growing in a high-metal calcareous soil. *Water Air Soil Pollut*, 201: 283–293, 2009.
- <sup>146</sup> Siguin, V., Gagnon, C., Courchesne, F. Changes in water extractable metals, pH and organic carbon concentrations at the soil–root interface of forested soils. *Plant Soil*, 260: 1–17, 2004.
- <sup>147</sup> Wang, Y., Stauffer, C., Keller, C., Greger, M. Changes in Hg fractionation in soil induced by willow. *Plant Soil*, 275: 67–75, 2005.
- <sup>148</sup> Antosiewicz, D.M., Escudé-Duran, C., Wierzbowska, E., Skłodowska, A. Indigenous plant species with the potential for the phytoremediation of arsenic and metals contaminated soil. *Water Air Soil Pollut*, 193: 197–210, 2008.
- <sup>149</sup> Loosemore, N., Straczek, A., Hinsinger, P., Jaillard, B. Zinc mobilisation from a contaminated soil by three genotypes of tobacco as affected by soil and rhizosphere pH. *Plant Soil*, 260: 19–32, 2004.
- <sup>150</sup> Hammer, D., Keller, C. Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants. *J. Environ. Qual*, 31: 1561–1569, 2002.
- <sup>151</sup> Garcva-Leston, M., Kidd, P.S., Becerra-Castro, C., Monterroso, C. Changes in metal fractionation in the rhizosphere of the Ni hyperaccumulator. *Alyssum serpyllifolium* subsp. *lusitanicum*. In: Zhu, Y., Lepp, N., Naidu, R. (Eds.), *Biogeochemistry of Trace Elements: Environmental Protection, Remediation and Human Health*. Tsinghua University Press, Beijing, :192–193, 2007.
- <sup>152</sup> Kidd, P.S., Monterroso, C. Metal extraction by *Alyssum serpyllifolium* ssp. *Lusitanicum* on mine-spoil soils from Spain. *Sci. Tot. Environ*, 336: 1–11, 2005.
- <sup>153</sup> Kidd, P.S., Becerra-Castro, C., Garcva-Leston, M., Monterroso, C. Aplicación de plantas hiperacumuladoras de níquel en la fitoextracción natural: el género *Alyssum* L. *Ecosistemas*, 16: 26–43, 2007.
- <sup>154</sup> Al-Najar, H., Schulz, R., Rømhøld, V. Plant availability of thallium in the rhizosphere of hyperaccumulator plants: a key factor for assessment of phytoextraction. *Plant Soil*, 249: 97–105, 2003.
- <sup>155</sup> Fitz, W.J., Wenzel, W.W., Zhang, H., Nurmi, J., Štípek, K., Fischerova, Z., Schweiger, P., Kollensperger, G., Ma, L.Q., Stinger, G. Rhizosphere characteristics of the arsenic hyperaccumulator

*Pteris vittata* L. and monitoring of phytoremoval efficiency. *Environ. Sci. Technol*, 37: 5008–5014, 2003.

<sup>156</sup> Silva Gonzaga, M.I., Santos, J.A.G., Ma, L.Q. Arsenic chemistry in the rhizosphere of *Pteris vittata* L. and *Nephrolepis exaltata* L. *Environ. Pollut.* 143: 254–260, 2006.

<sup>157</sup> Zhao, F.J., Hamon, R.E., McLaughlin, M.J. Root exudates of the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* do not enhance metal mobilization. *New Phytol*, 151: 613–620, 2001.

<sup>158</sup> McGrath, S.P., Shen, Z.G., Zhao, F.J. Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils. *Plant Soil*, 188: 153–159, 1997.

<sup>159</sup> Puschenreiter, M., Wieczorek, S., Horak, O., Wenzel, W.W. Chemical changes in the rhizosphere of metal hyperaccumulator and excluder *Thlaspi* species. *J. Plant Nutr. Soil Sci*, 166: 579–584, 2003.

<sup>160</sup> Nishiyama, Y., Yanai, J., Kosaki, T. Potential of *Thlaspi caerulescens* for cadmium phytoremediation: Comparison of two representative soil types in Japan under different planting frequencies. *Soil Sci. Plant Nutr*, 51: 827–834, 2005.

<sup>161</sup> Knight, B., Zhao, F.J., McGrath, S.P., Shen, Z.G. Zinc and cadmium uptake by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* in contaminated soils and its effects on the concentrations and chemical speciation of metals in soil solution. *Plant Soil*, 197: 71–78, 1997.

<sup>162</sup> M. Ghosh\* – S.P.singh, A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts.

<sup>163</sup> United States Protection Agency Reports: Introduction to Phytoremediation, 2000. EPA 600/R-99/107.

<sup>164</sup> Chaudhry, T.M., Hayes, W.J., Khan, A.G. and Khoo, C.S. Phytoremediation focusing on accumulator plants that remediate metalcontaminated soils. *Austraasian Journal of Ecotoxicology*, 4: 37-51, 1998.

<sup>165</sup> Phytoremediation Decision Tree, Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group Phytoremediation Work Team, December 1999

<sup>166</sup> [http://postgrasrv.hydro.ntua.gr/gr/edmaterial/education/xenidis/Fytoapokatastasi\\_notes.pdf](http://postgrasrv.hydro.ntua.gr/gr/edmaterial/education/xenidis/Fytoapokatastasi_notes.pdf).

<sup>167</sup> M. Ghosh, S.P.Singh a Review on Phytoremediation of Heavy Metals and Utilization of its Byproducts Applied Ecology and Environmental Research, 3: 1-18, 2005.

<sup>168</sup> [http://www.civil.northwestern.edu/ehe/html\\_kag/kimweb/MEOP/Section3.htm](http://www.civil.northwestern.edu/ehe/html_kag/kimweb/MEOP/Section3.htm)

<sup>169</sup> <http://arabidopsis.info/students/dom/mainpage.html>.

<sup>170</sup> Brennan, M. A., and Shelley, M. L. A model of uptake, translocation and accumulation of lead by maize for the purpose of phytoextraction. Ecological Engineering, 12: 271-297, 1999.

<sup>171</sup> Gabriel, P. F. Innovative technologies for contaminated soil remediation: focus on bioremediation. In Bioremediation: the state of practise in Hazardous waste remediation operations: AWMA/HWAC), 1992.

<sup>172</sup> Raskin, I, Kumar, P.B.A.N., Dushenkov, S. and Salt, D. Bioconcentration of heavy metals by plants. – Current Opinion Biotechnology, 5: 285-290, 1994.

<sup>173</sup> Cunningham, S.D., Shann, J.R., Crowley, D., Anderson, T.A. In Phytoremediation of Soil and Water Contaminants. (ed. Krueger, E.L., Anderson, T.A. and Coats, J.P) – American Chemical Society, Washington, DC, 1997.

<sup>174</sup> Volesky B, Holan ZR: Biosorption of heavy metals. Biotechnol Prog, 11: 235-250, 1995.

<sup>175</sup> Berthelin J, Munier-Lamy C, Leyval C: Effect of microorganisms on mobility of heavy metals in soils. In Enviromentaf impact of Soil Component Interactions Volume 2. Edited by Huanag PM. Boca Raton: CRC Press, :3-17, 1995.

<sup>176</sup> Valentine NB, Bolton H Jr, Kingsley MT, Drake GR, Balkwill DL, Plymate AE: Biosorption of cadmium, cobalt nickel, and strontium by a Bacillus simplex strain isolated from the vadose zone. J Indust Microbial, 16:189-196, 1996.

<sup>177</sup> Appanna VD, Gazso LG, Huang J, St Pierre M: A microbial model for caesium containment Microbios, 86:121-126, 1996.

<sup>178</sup> McLean RJC, Fortin D, Brown DA: Microbial metal-binding mechanisms and their relation to nuclear waste disposal. Can J Microbial, 42: 392-400, 1996.

- <sup>179</sup> Lovley DR: Bioremediation of organic and metal contaminants with dissimilatory metal reduction. *J Indust Microbial*, 14: 185-193, 1995.
- <sup>180</sup> Shen H, Pritchard H, Sewell GW: Kinetics of chromate reduction during naphthalene degradation in a mixed culture. *Biotechnol Bioeng*, 52: 357-363, 1996.
- <sup>181</sup> Shen H, Pritchard H, Sewell GW: Microbial reduction of Crs+ . during anaerobic degradation of benzoate. *Environ Sci Tech*, 30: 1667-1 674, 1996.
- <sup>182</sup> Shen H, Wang Y-T: Simultaneous chromium reduction and phenol degradation in a coculture of *Escherichia coli* ATCC 33466 and *Pseudomonas putida* DMP-1. *Appl Environ Microbial*, 61: 12754-2758, 1995.
- <sup>183</sup> Wang Y-T, Xiao C: Factors affecting hexavalent chromium reduction in pure cultures of bacteria. *Wat Res*: 291: 2487-2474, 1995.
- <sup>184</sup> Shen H, Wang Y-T: Modeling simultaneous hexavalent chromium reduction and phenol degradation by a defined coculture of bacteria. *Biotechnol Bioeng*, 46: 606-613, 1995.
- <sup>185</sup> Cantafio AW, Hagen KD, Lewis GE, Bledsoe TL, Nunan KM, Macy JM: Pilot-scale selenium bioremediation of San Joaquin drainage water with *Thauera selenatis*. *Appl Environ Microbial*, 62: 3296-3303, 1996.
- <sup>186</sup> Oremland RS: Biogeochemical transformations of selenium in anoxic environments. In *Selenium in the Environment*. Edited by Frankenberger WTJ, Benson SN. New York: Marcel Dekker,; 309-419, 1994.
- <sup>187</sup> Mason RP, Morel FMM, Hemond HF: The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters. *Water Air Soil Poll*, 601: 775-707, 1995.
- <sup>188</sup> Laverman AM, Switzer-Blum J, Schaefer JK, Phillips UP, Lovley DR, Oremland RS: Growth of strain SES-3 with arsenate and other diverse electron acceptors. *Appl Environ Microbial*, 61: 3556-3561, 1995.
- <sup>189</sup> Ahmann D, Roberts AL, Krumholz LR, Morel FMM: Microbe grows by reducing arsenic. *Nature*, 371:750, 1994.

<sup>190</sup> Saouter E, Gillman M, Barkay T: An evaluation of merspecified reduction of ionic mercury as a remedial tool of a mercury contaminated freshwater pond. *J Indust Microbial*, 14: 343-340, 1995.

<sup>191</sup> Lovley DR, Coates JD, Saffarini DA, Lonergan DJ: Dissimilatory iron reduction. In *Iron and Related Transition Metals in Microbial Metabolism*. Edited by Winkelman G, Carrano CJ. New York: Harwood Academic Publishers, 8: 285-289 1997.

<sup>192</sup> Hu MZ-C, Norman JM, Faison BD, Reeves ME: Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* strain CSU: characterization and comparison studies. *Biotechnol Bioeng*, 61: 1237-1247, 1996.

<sup>193</sup> Vesper SJ, Donovan-Brand R, Paris KP, Al-Abed SR, Ryan JR, Davis-Hoover WJ: Microbial removal of lead from solid media and soil. *Wat Air Soil Poll*, 86:207-219, 1996.

<sup>194</sup> Derek R Lovley\* and John D Coatest Bioremediation of metal contamination, *Environmental biotechnology*, 5: 285-289, 1997.

<sup>195</sup> Pradham AA, Levine AD: Microbial biosorption of copper and lead from aqueous systems. *Sci Total Environ*, 170:209-220, 1995.

<sup>196</sup> Eccles H: Removal of heavy metals from effluent streams - why select a biological process. *Intem Biodeter Biodegrad*,35 :5-1 6, 1995.



## **Κεφάλαιο 7**

**«Σύνοψη-Συμπεράσματα»**

## 7.1 Σύνοψη-Συμπεράσματα

Η έντονη ανθρωπογενής και βιομηχανική δραστηριότητα των τελευταίων δεκαετιών είναι οι κυριότερες αιτίες ρύπανσης του εδάφους και των υπόγειων υδάτων από τα Βαρέα Μέταλλα. Τα Βαρέα Μέταλλα είναι ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως για την παρασκευή μιας σειράς προϊόντων απαραίτητων για την ικανοποίηση των απαιτήσεων της σύγχρονης κοινωνίας. Εξαιτίας της ιδιότητας τους να μην αποικοδομούνται συσσωρεύονται στους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς προκαλώντας ακόμα και το θάνατο τους. Αυτός είναι και ένας από τους κυριότερους λόγους που η ρύπανση του περιβάλλοντος, **κυρίως του εδάφους**, από τα Βαρέα Μέταλλα αποτελεί μια εκ των κυριότερων κατηγοριών ρύπανσης που καλούνται να αντιμετωπίσουν οι «ανεπτυγμένες» κοινωνίες.

Η αλματώδης ανάπτυξη της επιστήμης της **Αναλυτικής Χημείας** συνέβαλε τα μέγιστα για την διάγνωση της ρύπανσης των εδαφών. Τεχνικές όπως η **Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Φ.Α.Α)**, η **Ιοντική Χρωματογραφία**, η **Φασματομετρία Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)** και η **Τεχνική Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)** εφαρμόζονται ευρέως για την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων. Το χαμηλό όριο ανίχνευσης, η επιλεκτικότητα, η απλότητα στην χρήση και γενικότερα η ευελιξία που εμφανίζουν καθιστούν τις παραπάνω τεχνικές ως τις πλέον ευρέως εφαρμόσιμες μεθόδους ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης δειγμάτων στα οποία εμπεριέχονται Βαρέα Μέταλλα. Στο κεφάλαιο 3 της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε μια συνοπτική περιγραφή των ανωτέρω διατάξεων. Συγκεκριμένα, αναφέρθηκε η αρχή λειτουργίας της κάθε τεχνικής, τα επιμέρους τμήματα από τα οποία αποτελείται καθώς επίσης και τα σπουδαιότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που εμφανίζουν.

Επιπρόσθετα, στην παρούσα εργασία αναφέρθηκαν οι κυριότερες πηγές ρύπανσης του εδάφους από Βαρέα Μέταλλα, έμμεσες και άμεσες. Ως άμεση πηγή ρύπανσης των εδαφών είναι η απευθείας απόρριψη αποβλήτων στο έδαφος. Οι έμμεσες πηγές ρύπανσης σχετίζονται με την μεταφορά των Βαρέων Μετάλλων στο έδαφος είτε μέσω ατμοσφαιρικών εναποθέσεων ή μέσω των υπόγειων υδάτων κατά την αλληλεπίδραση τους με τα στρώματα του εδάφους. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε εκτενής αναφορά στους παράγοντες που επηρεάζουν και καθορίζουν την διαθεσιμότητα των ενώσεων αυτών στο έδαφος οι κυριότεροι εκ των οποίων είναι α) το pH, β) η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, γ) η ύπαρξη οργανικής ουσίας, δ) οι

εκάστοτε κλιματολογικές συνθήκες, κ.α. Το γίνεσθαι των ρυπογόνων αυτών ενώσεων σε όλα τα χερσαία οικοσυστήματα καθορίζεται από αυτούς τους παράγοντες, συνεπώς και το κατά πόσον θα εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα.

Τα φυτά χρειάζονται τα Βαρέα Μέταλλα για την ανάπτυξη τους. Στοιχεία όπως ο Σίδηρος, **Fe**, ο Χαλκός, ο **Cu**, το Μολυβδαίνιο **Mo**, το Βόριο **B**, ο Ψευδάργυρος **Zn** και το Μαγγάνιο **Mn**, τα οποία συγκαταλέγονται στην κατηγορία των Βαρέων Μετάλλων, απαιτούνται σε μικροποσότητες από τα φυτά γι' αυτό ονομάζονται και **ιχνοστοιχεία**. Ωστόσο όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, όταν τα Βαρέα αυτά Μέταλλα συγκεντρώνονται σε μεγάλες ποσότητες στους φυτικούς ιστούς, δρουν τοξικά επιφέροντας ακόμα και το θάνατο του οργανισμού. Τα φυτά απορροφούν τα Βαρέα Μέταλλα από το έδαφος μέσω των ριζών τους, ενώ από την ατμόσφαιρα μέσω των φύλλων. Τμήμα της εργασίας επικεντρώθηκε τόσο στην περιγραφή των μηχανισμών αυτών απορρόφησης, όσο και των ανατομικών χαρακτηριστικών των φυτών. Η γνώση αυτή είναι απαραίτητη για την περιγραφή των μηχανισμών με τους οποίους δρα η τεχνική της **Φυτοεξυγίανσης** η οποία αποτέλεσε και τον κεντρικό στόχο της εργασίας.

Τα μέτρα που έχουν λάβει οι σημερινές κυβερνήσεις παγκοσμίως για την αντιμετώπιση της ρύπανσης του εδάφους επικεντρώνονται κυρίως στην διαχείριση των αποβλήτων και όχι στην απευθείας αποκατάσταση των εδαφών τα οποία αποτελούν και τους τελικούς αποδέκτες. **Η Φυτοεξυγίανση αποτελεί μια καινοτόμα τεχνική αποκατάστασης εδαφών, η οποία εκμεταλλεύεται τις φυσικές διαδικασίες και μηχανισμούς που συντελούνται στα φυτά, για την απομάκρυνση των Βαρέων Μετάλλων απευθείας από το έδαφος.** Η αποκατάσταση των εδαφών με την μέθοδο της φυτοεξυγίανσης δύναται να πραγματοποιηθεί μέσω 5 κυρίως διαφορετικών μηχανισμών α) την φυτοεξαγωγή β) τη φυτοσταθεροποίηση γ) την φυτοεξάτμιση δ) την ριζοδιήθηση και ε) την ριζοαποδόμηση με τις δύο πρώτες να έχουν εφαρμοστεί σε μεγαλύτερη κλίμακα από τις υπόλοιπες. Φυτά τα οποία εμφανίζουν αυξημένη ικανότητα απορρόφησης μετάλλων (**υπερσυσσωρευτές**) θεωρούνται ως ιδανικά για την χρησιμοποίησή τους στην φυτοεξαγωγή. Αντιθέτως φυτικά είδη τα οποία εμφανίζουν πολύ χαμηλό ποσοστό απορρόφησης Βαρέων Μετάλλων, μικρή ικανότητα μεταφοράς τους στους ανώτερους ιστούς αλλά αυξημένη ικανότητα σταθεροποίησής τους στο έδαφος (**μεταλλοαποκλιστές**) είναι τα ιδανικά φυτικά είδη για την εφαρμογή της φυτοσταθεροποίησης.

Βασικό πλεονέκτημα της Φυτοεξυγίανσης, σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές αποκατάστασης εδαφών, είναι το χαμηλό κόστος, η απλότητα της εφαρμογής της, καθώς επίσης και το γεγονός ότι μπορεί να εφαρμοστεί και συμπληρωματικά με κάποια άλλη τεχνική αποκατάστασης όπως η Βιοεξυγίανση. Ωστόσο μέχρι και σήμερα, η φυτοεξυγίανση βρίσκεται σε πιλοτικό στάδιο και δεν έχει εφαρμοστεί σε ευρεία κλίμακα κυρίως εξαιτίας α) του μεγάλου χρονικού διαστήματος που απαιτείται για την μείωση του ρύπου σε επιθυμητά επίπεδα, λόγω του αργού ρυθμού ανάπτυξης των φυτών και της μικρής βιομάζας τους, β) τη δυσκολία πρόβλεψης της απόδοσης καθώς η κατακράτηση του εκάστοτε βαρέως μετάλλου από το φυτό εξαρτάται από μια πλειάδα παραγόντων με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να προβλεφθεί εκ προοιμίου η απόδοση και γ) την εξάρτησή της από τις περιβαλλοντικές συνθήκες της περιοχής, δηλαδή τις συνθήκες ανάπτυξης των φυτών όπως κλίμα, γεωλογία, υψόμετρο, θερμοκρασία. Παρόλαυτα, η συνεχής ανάπτυξη των επιστημών και ειδικότερα της βιολογίας και της γενετικής μηχανικής αναμένεται να άρουν σε μεγάλο βαθμό τους περιορισμούς που απαντώνται στην εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης.

### **7.2 Γενετική Μηχανική για την Βελτίωση της Φυτοεξυγίανσης.**

Οι περιορισμοί που προκύπτουν στην αποδοτικότητα της φυτοεξυγίανσης με την χρήση «φυσικών» φυτικών ειδών, δύναται να υπερκεραστούν με την εφαρμογή της γενετικής μηχανικής. Η αλλαγή του γενετικού κώδικα των φυτών, αυξάνοντας τη δυναμική της φυτοεξυγίανσης με την αύξηση της βιομάζας των φυτών, αποτελεί μια εναλλακτική και πολλά υποσχόμενη μέθοδος βελτίωσης της φυτοεξυγίανσης.<sup>1</sup> Οι τεχνικές γενετικής έχουν την ικανότητα να τροποποιούν τον γενετικό κώδικα των φυτών, εμφυτεύοντας τους γονίδια με μεγαλύτερη ικανότητα συσσώρευσης οργανικών και ανόργανων ρυπαντών.<sup>2-7</sup> Για παράδειγμα, εμφυτεύοντας γονίδια με αυξημένη ικανότητα συσσώρευσης σε φυτά τα οποία είτε είναι υψηλότερα από τα φυσιολογικά ή έχουν μεγαλύτερο ριζικό σύστημα θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της βιομάζας του φυτού.

Μελέτες κλασσικής γενετικής έχουν δείξει ότι ο αριθμός των γονιδίων που είναι υπεύθυνα για την ανεκτικότητα των μετάλλων είναι περιορισμένος (μέχρι και 3 θεωρούνται).<sup>8</sup>

Συμπερασματικά, η συμπληρωματική δράση των τεχνολογιών της Βιοτεχνολογίας και της Γενετικής αναμένεται να επιφέρει σημαντική βελτίωση και ανάπτυξη, στην εφαρμογή και στη χρηστικότητα της φυτοεξυγίανσης. Στον πίνακα που παρατίθεται στο τέλος του κεφαλαίου (πίνακας 7.2.1) αναφέρονται μια σειρά γενετικά τροποποιημένων φυτών στα οποία έχουν μεταφερθεί συγκεκριμένα γονίδια και έχουν επιφέρει αύξηση της ανθεκτικότητας τους στα βαρέα μέταλλα.

### 7.3 Μέλλον της Φυτοεξυγίανσης.

Η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης αποτελεί μια νέα εφαρμοζόμενη τεχνική εξυγίανσης κυρίως των εδαφών και των υπόγειων υδάτων. Τα σπουδαιότερα εμπόδια τα οποία συναντώνται και πρέπει να υπερνικηθούν για την καθολική αποδοχή της συγκεκριμένης τεχνικής είναι α) η μέτρηση απόδοσής της, β) η απόλυτη αξιοποίηση των παραπροϊόντων που παράγονται και γ) η οικονομική βιωσιμότητάς της. Μέχρι και σήμερα οι «εμπορικά» διαθέσιμες τεχνικές φυτοεξυγίανσης περιορίζονται εξαιτίας του μεγάλου χρόνου εξυγίανσης που απαιτείται σε σχέση με τις κοινές τεχνολογίες. Η τεχνική της φυτοεξυγίανσης έχει εφαρμοστεί σε εργαστηριακό επίπεδο όπου τα φυτά αναπτύσσονται με την μέθοδο της υδροπονίας και τροφοδοτούνται με συγκεκριμένες ποσότητες βαρέων μετάλλων. Ωστόσο στο έδαφος αρκετά μέταλλα βρίσκονται σε αδιάλυτη μορφή με αποτέλεσμα να μην είναι διαθέσιμα για τα φυτά, συνεπώς η ικανότητα συσσώρευσης των βαρέων μετάλλων και γενικότερα των ρυπαντών στο φυτό αναμένεται να είναι σαφώς περιορισμένη σε σχέση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από εργαστηριακές μελέτες.<sup>9</sup>

Εν κατακλείδι, το μέλλον της φυτοεξυγίανσης βρίσκεται ακόμα σε ερευνητικό επίπεδο και υπάρχουν αρκετά τεχνικά εμπόδια τα οποία πρέπει να υπερκεραστούν για την εφαρμογή της σε εμπορικά διαθέσιμη κλίμακα. Τελικά, στο ερώτημα εάν η Βιοτεχνολογία και η Γενετική είναι σε θέση να προτείνουν λύσεις στα διαρκώς αυξανόμενα περιβαλλοντικά προβλήματα, δεν μπορεί να υπάρξει μια εύκολη απάντηση, παρόλαυτα τα μέχρι τώρα δεδομένα αποδεικνύουν ότι μπορούν.<sup>10,11,12</sup> Ωστόσο η εφαρμογή σε ευρεία κλίμακα των εφαρμογών της βιοτεχνολογίας θα πρέπει πάντα να γίνεται μετά από εξαντλητική μελέτη των ευρύτερων περιβαλλοντικών επιπτώσεων τέτοιων επεμβάσεων.

Μεταφερόμενα γονίδια	Προέλευση	Είδη φυτών που έχουν χρησιμοποιηθεί	Επίδραση
MT2	Ανθρώπου	Καπνός	Ανθεκτικότητα Cd <sup>13</sup>
MT-1	Ποντικίου	Καπνός	Ανθεκτικότητα Cd <sup>14</sup>
MTA	Αρακά	Arabidopsis	Δέσμευση Cu <sup>15</sup>
CUP-1	Μαγιά (yeast)	Cauliflower	Δέσμευση Cd <sup>16</sup>
CUP-1	Μαγιά	Καπνός	Δέσμευση Cu <sup>17,18</sup>
γ-glutamylcysteine Synthetase	E.coli	Ινδιάνικη Μουστάρδα	Ανθεκτικότητα Cd <sup>19</sup>
Glutathione Synthetase	Ρύζι	Ινδιάνικη Μουστάρδα	Ανθεκτικότητα Cd <sup>20</sup>
Cysteine Synthetase	A.thaliana	Καπνός	Ανθεκτικότητα Cd <sup>21</sup>
CAX-2	Καπνός	Καπνός	Δέσμευση Cd, Ca, Mn <sup>22</sup>
Nt CBP4	Καπνός	Καπνός	Δέσμευση Pb, Ανθεκτικότητα Ni <sup>23</sup>
Free-1 και Free-2	Yeast	Καπνός	Αύξηση περιεχόμενου σιδήρου <sup>24</sup>
Glytathione-s-Transferase	Καπνός	Arabidopsis	Ανθεκτικότητα Al, Cu, Na <sup>25</sup>
Citrate Synthase	Βακτήρια	-	Ανθεκτικότητα Al <sup>26</sup>
Nicotinamine amino Transferase (NAAT)	Κριθάρι	Ρύζι	Αύξηση σε εδάφη απουσίας Fe <sup>27</sup>
Ferretin	Σόγια	Καπνός	Αύξηση δέσμευσης Fe <sup>28</sup>
Ferretin	Σόγια	Ρύζι	Αύξηση δέσμευσης Fe <sup>29</sup>
Zn transporters ZAT At (MTPI)	Arabidopsis	Arabidopsis	Δέσμευση Zn <sup>30</sup>
Arsenate Reductase γ-glutamylcysteine Synthetase	Βακτήρια	Ινδιάνικη Μουστάρδα	Ανθεκτικότητα As <sup>31</sup>
Znt A-heavy metals trasporters	E.coli	Arabidopsis	Αντίσταση στο Cd και στον Pb <sup>32</sup>
Selenocysteine Methyl transferase	A. Bisculatus	A.thaliana	Ανθεκτικότητα Se <sup>33</sup>
ATP sulfurylase CAPS	-	Ινδιάνικη Μουστάρδα	Ανθεκτικότητα Se <sup>34</sup>
Cystothionine-gamma Synthase (CGS)		Ινδιάνικη Μουστάρδα	Εξάτμιση Se <sup>34</sup>
Glutathione-S-Transferase Peroxidase	-	Arabidopsis	Ανθεκτικότητα Al <sup>35</sup>
Glytathione Reductase ACC Deaminase	Βακτήρια	B.Juncea	Δέσμευση Cd, Ανθεκτικότητα σε πολλά μέταλλα <sup>2,36</sup>
YCFI	Yeast	Arabidopsis	Ανθεκτικότητα σε Cd και Pb <sup>37</sup>
Se-cys lyase	Ποντίκι	Arabidopsis	Ανθεκτικότητα και δέσμευση Se <sup>38</sup>
Phytochelatin Synthase (Ta PCS)	Σιτάρι	Nicotiana glauca	Δέσμευση Pb <sup>39</sup>

Πίνακας 7.2.1: Η μεταφορά και προσθήκη γονιδίων στα φυτά, (γενετικά τροποποιημένα φυτά) ενισχύει σημαντικά την φυτοεξυγίανση προσδίδοντας στα φυτά τόσο αυξημένη ικανότητα δέσμευσης όσο και ανθεκτικότητας.

### Βιβλιογραφία

---

- <sup>1</sup> Berken, A., Mulholland, M. M., LeDuc, D. L., and Terry, N. Genetic engineering of plants to enhance selenium phytoremediation. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 21: 567–582, 2002.
- <sup>2</sup> Pilon-Smits E, Pilon M. Phytoremediation of metals using transgenic plants. *Crit Rev Plant Sci*, 21: 439–456, 2002
- <sup>3</sup> Pilon M, Owen JD, Garifullina GF, Kurihara T, Mihara H, Esaki N, et al. Enhanced selenium tolerance and accumulation in transgenic Arabidopsis expressing a mouse selenocysteine lyase. *Plant Physiol*, 131: 1250–1257, 2003.
- <sup>4</sup> Karenlampi S, Schat H, Vangronsveld J, Verkleij JAC, Van der Lelie D, Mergeay M, et al. Genetic engineering in the improvement of plants for phytoremediation of metal polluted soils. *Environ Pollut*, 107: 225– 231, 2000.
- <sup>5</sup> Eapen, S., and D'Souza, S.F. Prospects of genetic engineering of plants for phytoremediation of toxic metals. *Biotechnology Advances*, 23: 97–114, 2005.
- <sup>6</sup> Cunningham, S.D., and Ow, D.W. Promises and prospects of phytoremediation. – *Plant Physiol*, 110: 715-719, 1996.
- <sup>7</sup> Clemens S, Palmgren MG, Kranmer U. A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends Plant Sci*, 7: 309– 314 2002.
- <sup>8</sup> Macnair, M.R., Tilstone, G.H., and Smith, S.E. The genetics of metal tolerance and accumulation in higher plants. In Terry, N., and Banuelos, G. (eds.). *Phytoremediation of contaminated soil and water*. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers, 2000.
- <sup>9</sup> Kochian, L. In *International Phytoremediation Conference*, Southborough, MA. May 8-10, 1996.
- <sup>10</sup> Meagher RB. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *Curr Opin Plant Biol*, 3: 153 – 162, 2000.
- <sup>11</sup> Salt DE, Kramer U. Mechanisms of metal hyperaccumulation in plants. In: Raskin I, Ensley BD, editors. *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment*. New York7 Wiley: 231– 245, 2000.
- <sup>12</sup> Baker AJM, McGrath SP, Reeves RD, Smith JAC. Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal polluted soils. In: Terry

N, Banuelos G, editors. *Phytoremediation of contaminated soil and water*. Boca7 Lewis Publishers: 85–107, 2000.

<sup>13</sup> Misra S, Gedamu L. Heavy metal tolerant transgenic *Brassica napus* L and *Nicotiana tabacum* L plants. *Theor Appl Genet*, 78: 16 – 18, 1989.

<sup>14</sup> Pan A, Yang M, Tie F, Li L, Chen Z, Ru B. Expression of mouse metallothionein-1-gene confers cadmium resistance in transgenic tobacco plants. *Plant Mol Biol*, 24: 341– 351, 1994.

<sup>15</sup> Evans KM, Gatehouse JA, Lindsay WP, Shi J, Tommey AM, Robinson NJ. Expression of the pea metallothionein like gene *Ps MTA* in *Escherichia coli* and *Arabidopsis thaliana* and analysis of trace metal ion accumulation: implications of *Ps MTA* function. *Plant Mol Biol*, 20: 1019–10 28, 1992.

<sup>16</sup> Hasegawa I, Terada E, Sunairi M, Wakita H, Shinmachi F, Noguchi A, et al. Genetic improvement of heavy metal tolerance in plants by transfer of the yeast metallothionein gene (*CUPI*). *Plant Soil*, 196: 277–281, 1997.

<sup>17</sup> Thomas JC, Davies EC, Malick FK, Endreszi C, Williams CR, Abbas M, et al. Yeast metallothionein in transgenic tobacco promotes copper uptake from contaminated soils. *Biotechnol Prog*, 19: 273– 280, 2003a;

<sup>18</sup> Thomas JC, Davis EC, Mallick FA, Endreszi C, Williams CR, Abbas M, et al. Yeast metallothionein in transgenic tobacco promotes copper uptake from contaminated soils. *Biotechnol Prog*, 19: 273–280, 2003b.

<sup>19</sup> Zhu Y, Pilon-Smits EA, Tarun AS, Weber SU, Jouanin L, Terry N. Cadmium tolerance and accumulation in Indian mustard is enhanced by overexpressing  $\gamma$ -glutamylcysteine synthetase. *Plant Physiol*, 121: 1169–1177, 1999b.

<sup>20</sup> Zhu Y, Pilon-Smits EAH, Jouanin L, Terry N. Overexpression of glutathione synthetase in *Brassica juncea* enhances cadmium tolerance and accumulation. *Plant Physiol*, 119: 73–79, 1999a.

<sup>21</sup> Harada E, Choi YE, Tsuchisaka A, Obata H, Sano H. Transgenic tobacco plants expressing a rice cysteine synthase gene are tolerant to toxic levels of cadmium, 2001.

<sup>22</sup> Hirschi KD, Korenkov VD, Wilganowski NL, Wagner GJ. Expression of *Arabidopsis CAX2* in tobacco Altered metal accumulation and increased manganese tolerance. *Plant Physiol*, 124: 125-133, 2000.



- <sup>23</sup> Arazi T, Sunkar R, Kaplan B, Fromm HA. Tobacco plasma membrane calmodulin binding transporter confers Ni<sup>+</sup> tolerance and Pb<sup>2+</sup> hypersensitivity in transgenic plants. *Plant J*, 20: 171–182, 1999.
- <sup>24</sup> Samuelsen AI, Martin RC, Mok DWS, Machteld CM. Expression of the yeast FRE genes in transgenic tobacco. *Plant Physiol*, 118: 51–58, 1998.
- <sup>25</sup> Ezaki B, Gardner RC, Ezaki Y, Matsumoto H. Expression of aluminium induced genes in transgenic Arabidopsis plants can ameliorate aluminium stress and/or oxidative stress. *Plant Physiol*, 122: 657–665, 2000.
- <sup>26</sup> dela Fuente JM, Ramirez-Rodriguez Y, Cabrera-Ponce JL, Herrera Estrella L. Aluminium tolerance in transgenic plants by alteration of citrate synthesis. *Science*, 276: 1566–1568, 1997.
- <sup>27</sup> Takahashi M, Nakanishi H, Kawasaki S, Nishiawa NK, Mori S. Enhanced tolerance of rice to low iron availability in alkaline soils using barley nicotinamine aminotransferase genes. *Nat Biotechnol*, 19: 466–469, 2001.
- <sup>28</sup> Goto F, Yoshihara T, Saiki H. Iron accumulation in tobacco plants expressing soybean ferritin gene. *Transgenic Res*, 7: 173–180, 1998.
- <sup>29</sup> Goto F, Yoshihara T, Shigemoto N, Toki S, Takaiwa F. Iron accumulation in rice seed by soya bean ferritin gene. *Nat Biotechnol*, 17: 282–286, 1999.
- <sup>30</sup> Van der Zaal BJ, Neuteboom LW, Pinas JE, Chardonnen AN, Schat H, Verkleij JAC, et al. Overexpression of a novel Arabidopsis gene related to putative zinc transporter genes from animals can lead to enhanced zinc resistance and accumulation. *Plant Physiol*, 119: 1047–1055, 1999.
- <sup>31</sup> Dhankher OP, Li Y, Rosen BP, Shi J, Salt D, Senecoff JF, et al. Engineering tolerance and hyperaccumulation of arsenic in plants by combining arsenate reductase and g-glutamylcysteine synthetase expression. *Nat Biotechnol*, 20: 1140–1145, 2002.
- <sup>32</sup> Lee J, Bae H, Jeong J, Lee JY, Yang YY, Hwang I, et al. Functional expression of heavy metal transporter in Arabidopsis enhances resistance to and decreases uptake of heavy metals. *Plant Physiol*, 133: 589–596, 2003.
- <sup>33</sup> Ellis DR, Sors TG, Brunk DG, Albrecht C, Orser C, Lahner B, et al. Production of S methyl selenocysteine in transgenic plants expressing selenocysteine methyltransferase. *BMC Plant Biol*, 28, 2004.

- <sup>34</sup> Van Huysen T, Terry N, Pilon-Smits EA. Exploring the selenium phytoremediation potential of transgenic Indian mustard overexpressing ATP sulfurylase or cystathione gamma synthase. *Int J Phytoremediat*, 6: 111– 118, 2004.
- <sup>35</sup> Ezaki B, Gardner RC, Ezaki Y, Matsumoto H. Expression of aluminium induced genes in transgenic Arabidopsis plants can ameliorate aluminium stress and/or oxidative stress. *Plant Physiol*, 122: 657–665, 2000.
- <sup>36</sup> Grichko VP, Filby B, Glick BR. Increased ability of transgenic plants expressing the bacterial enzyme ACC deaminase to accumulate Cd, Co, Cu, Ni, Pb and zinc. *J Biotechnol*, 81: 45– 53, 2000.
- <sup>37</sup> Song WY, Sohn EJ, Martinoia E, Lee YJ, Yang YY, Jasinski M, et al. Engineering tolerance and accumulation of lead and cadmium in transgenic plants. *Nat Biotechnol*, 21: 914–919, 2003.
- <sup>38</sup> Pilon M, Owen JD, Garifullina GF, Kurihara T, Mihara H, Esaki N, et al. Enhanced selenium tolerance and accumulation in transgenic Arabidopsis expressing a mouse selenocysteine lyase. *Plant Physiol*, 131: 1250–1257, 2003.
- <sup>39</sup> Gisbert C, Ros R, De Haro A, Walker DJ, Pilar Bernal M, Serrano R, et al. A plant genetically modified that accumulates Pb is especially promising for phytoremediation. *Biochem Biophys Res Commun*, 303: 440– 445, 2003.