

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΧΩΡΟΤΑΞΙΑΣ ΠΟΛΕΟΔΟΜΙΑΣ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ:

«ΧΩΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΟΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»

**ΘΕΜΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ : «Εξυγίανση ρυπασμένων
εδαφών από αρσενικό (As) και μόλυβδο (Pb) με τη μέθοδο της
φυτοσταθεροποίησης. Η περίπτωση του Λαυρίου»**



ΦΟΙΤΗΤΗΣ: Γεώργιος Χαρβάλας

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: κα Όλγα Χριστοπούλου

ΒΟΛΟΣ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2019

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Κα Χριστοπούλου Όλγα, Καθηγήτρια, Επιβλέπουσα

Κα Λασπίδου Χρυσή, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Μέλος,

Κ. Τσιρόπουλος Νικόλαος, Καθηγητής, Μέλος.

Δήλωση

Βεβαιώνω ότι η παρούσα εργασία είναι δική μου, δεν έχει συγγραφεί από άλλο πρόσωπο με ή χωρίς αμοιβή, δεν έχει αντιγραφεί από δημοσιευμένη ή αδημοσίευτη εργασία άλλου και δεν έχει προηγουμένως υποβληθεί για βαθμολόγηση στο Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας ή αλλού. Βεβαιώνω ότι είμαι εν γνώσει των κανόνων περί λογοκλοπής του ΤΜΧΙΠΠΑ και ότι στο πλαίσιο αυτού έχουν τηρηθεί όλοι οι κανόνες κατά την ακαδημαϊκή δεοντολογία, σχετικά με αναφορές, βιβλιογραφία, κ.λ.π., τόσο από έντυπες όσο και από ηλεκτρονικές πηγές. Σε περίπτωση λογοκλοπής αποδέχομαι όλες ανεξαιρέτως τις ποινές που προβλέπουν οι εκάστοτε Κανονισμοί του ΠΘ ή και του ΤΜΧΙΠΠΑ.

Ημερομηνία:

Ονοματεπώνυμο:

Υπογραφή:

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η εύρεση εναλλακτικών μορφών αποκατάστασης εδαφών, προκειμένου να εξυγιανθεί η υποβαθμισμένη λόγω μεταλλουργικής δραστηριότητας, αστική περιοχή του Λαυρίου, από τα τοξικά βαρέα μέταλλα του μολύβδου και αρσενικού που αποτελούν άμεσο κίνδυνο για τη δημόσια υγεία των κατοίκων.

Για το σκοπό αυτό, αρχικά πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη έρευνα για τις αιτίες ρύπανσης του μολύβδου και του αρσενικού στην περιοχή. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε μέσω σύγκρισης εδαφικών και επιδημιολογικών μελετών ο βαθμός ρύπανσης του εδάφους και των κατοίκων. Τέλος, πραγματοποιήθηκε αξιολόγηση των ιδιαιτεροτήτων της περιοχής όπως εδαφοκλιματικές συνθήκες, χλωρίδα, ανάγλυφο, χωροταξικός σχεδιασμός της πόλης.

Η μέθοδος που επιλέχτηκε μετά από επεξεργασία των στοιχείων, ήταν η φυτοσταθεροποίηση. Σκοπός με την χρήση της μεθόδου είναι η σταθεροποίηση των επιβλαβών ρύπων (μολύβδου και του αρσενικού) ώστε να αποτραπεί η περαιτέρω μεταφορά τους στο έδαφος, νερό και αέρα.

Για την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας επιλέχθηκαν φυτικά είδη με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, προκειμένου να πληρούν τα κριτήρια της φυτοσταθεροποίησης σε συνδυασμό με τις εδαφοκλιματικές συνθήκες της περιοχής και έγινε προσδιορισμός των θέσεων εγκατάστασης.

Λέξεις Κλειδιά : Φυτοεξυγίανση, πράσινη τεχνολογία, βαρέα μέταλλα, αποκατάσταση εδαφών, φυτοσταθεροποίηση.

ABSTRACT

The aim of this diploma thesis is to find alternative forms of soil rehabilitation in order to rehabilitate the degraded area of Lavrion from the toxic heavy metals of lead and arsenic that pose a direct threat to the public health of the inhabitants.

For this purpose initially extensive research was carried out on the causes of lead and arsenic contamination in the area, then the soil and inhabitants' degree of contamination was calculated by comparing terrestrial and epidemiological studies. Finally, an assessment was made of the specifics of the area, such as soil and climate, flora, relief, town planning.

The method chosen after the data was processed was phytostabilization. Our purpose with the use of the method is to stabilize the harmful pollutants of lead and arsenic to prevent further transport to soil, water and air.

For the completion of the study, plant species with specific mappings were selected to match the phytostabilization criteria in combination with the soil and climate conditions of the area. Finally, the installation locations and economic cost calculation were determined

Keywords: phytoremediation, green technology, heavy metals, remediation, phytostabilization.

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια κ. Χριστοπούλου Όλγα του τμήματος Μηχανικών Χωροταξίας, Πολεοδομίας και Περιφερειακής Ανάπτυξης, της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας για την καθοδήγησή, την άμεση ανταπόκριση και το προσωπικό της ενδιαφέρον σε όλα τα στάδια της μελέτης.

Θέλω να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Τσιρόπουλο Νίκο και κ. Λασπιδου Χρυσή , για την ενασχόλησή τους και τη βαθμολόγηση της μελέτης.

Περιεχόμενα

| | |
|--|----|
| Περίληψη..... | vi |
| Abstract..... | vi |
| Ευχαριστίες..... | vi |
| Κατάλογος Εικόνων | vi |
| Κατάλογος Πινάκων..... | x |
| Κεφάλαιο 1^ο | |
| 1. Εισαγωγή | 1 |
| 1.1 Έδαφος | 3 |
| 1.2 Σύσταση του εδάφους | 3 |
| 1.2.1 Στερεή φάση εδάφους | 3 |
| 1.2.2 Αέρια και υγρή φάση εδάφους..... | 3 |
| 1.3 Μικροοργανισμοί | 4 |
| 1.4 Θρεπτικά στοιχεία εδάφους | 5 |
| 1.5 Ρύπανση εδάφους..... | 5 |
| 1.5.1 Φυσικά αίτια ρύπανσης εδαφών | 5 |
| 1.5.2 Ανθρωπογενή αίτια ρύπανσης εδαφών | 6 |
| 1.5.2.1 Βιομηχανική ρύπανση εδάφους..... | 8 |
| 1.5.2.2 Εξορύξεις μεταλλευμάτων | 9 |
| Κεφάλαιο 2 | |
| 2.1 Βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή | 13 |
| 2.2 Επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στο έδαφος..... | 13 |
| 2.3 Επιπτώσεις βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο..... | 15 |
| 2.4 Μόλυβδος | 15 |
| 2.4.1 Ο μόλυβδος στο έδαφος | 16 |

| | | |
|-------------------------------|---|----|
| 2.4.2 | Επιπτώσεις του μολύβδου στα φυτά | 17 |
| 2.4.3 | Επιπτώσεις του μολύβδου στον άνθρωπο | 17 |
| 2.5 | Αρσενικό | 19 |
| 2.5.1 | Ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης με αρσενικό | 20 |
| 2.5.2 | Επιπτώσεις του αρσενικού στον άνθρωπο | 21 |
| 2.5.3 | Επιδράσεις βαρέων μετάλλων στα φυτά | 21 |
| 2.6 | Μηχανισμοί συσσώρευσης μετάλλων | 23 |
| 2.6.1 | Βιοενεργοποίηση βαρέων μετάλλων στην ριζόσφαιρα | 23 |
| 2.6.2 | Οι μεταφορείς των βαρέων μετάλλων στους υπερσυσσωρευτές | 25 |
| | I. Οικογένεια ZIP | 25 |
| | II. Οικογένεια NRAMP | 26 |
| | III. Οικογένεια HMA | 26 |
| | IV. Φυτοχηλατίνες | 26 |
| 2.6.3 | Μηχανισμοί αδρανοποιήσεις βαρέων μετάλλων | 27 |
| 2.6.4 | Συσχετισμός της φυτοσυσσώρευσης με τους υπερσυσσωρευτές | 28 |
| 2.6.5 | Στρατηγικές βελτίωσης φυτοσυσσώρευσης | 29 |
| Κεφάλαιο 3^ο | | |
| 3.1 | Φυτοεξυγίανση | 30 |
| 3.1.1 | Πλεονεκτήματα φυτοεξυγίανσης | 32 |
| 3.1.2 | Μειονεκτήματα φυτοεξυγίανσης | 33 |
| 3.2 | Τεχνικές φυτοεξυγίανσης | 35 |
| 3.2.1 | Τεχνικές φυτοεξυγίανσης για οργανικούς ρύπους | 35 |
| 3.3.1.1 | Η μέθοδος της ριζοαποδόμησης | 35 |

| | | | | |
|-------------------------|------------|------------------------------|------------|--------------------|
| 3.3.1.2 | Η | μεθοδος | της | |
| φυτοαποδόμησης..... | | | | 37 |
| 3.3.2 | Τεχνικές | φυτοεξυγίανσης | ανόργανων | ρύπων |
| | | | | 38 |
| 3.3.2.1 | Η | μέθοδος | της | φυτοσυσσώρευσης |
| | | | | 38 |
| 3.3.2.1.1 | Επιλογή | φυτών | για | τη μέθοδο της |
| φυτοσυσσώρευσης..... | | | | 39 |
| 3.3.2.2 | Η | μέθοδος | της | φυτοσταθεροποίησης |
| | | | | 40 |
| 3.3.2.2.1 | Οι | διαδικασίες | που | εμπλέκονται στη |
| φυτοσταθεροποίηση..... | | | | 41 |
| 3.3.2.2.2 | Παράγοντες | που | επηρεάζουν | τη |
| φυτοσταθεροποίηση..... | | | | 42 |
| | 1. | Εδαφικοί Παράγοντες | | 42 |
| | 2. | Φυτικοί παράγοντες..... | | 42 |
| | 3. | Μολυσματικοί Παράγοντες..... | | 43 |
| | 4. | Κλιματικοί Παράγοντες..... | | 43 |
| 3.3.2.2.3 | | | | Πλεονεκτήματα |
| φυτοσταθεροποίησης..... | | | | 43 |
| 3.3.2.2.4 | | | | Μειονεκτήματα |
| φυτοσταθεροποίησης..... | | | | 44 |

Κεφάλαιο 4

| | | | | | | | | | |
|---------------|-----------|----------------|------|----------|---------|-----------|---------|----------|---------------------|
| 4.1 | Περίπτωση | φυτοεξυγίανσης | της | περιοχής | των | μεταλλίων | του | Λαυρίου | |
| | | | | | | | | 46 | |
| 4.1.1 | | | | Περιοχή | | | | μελέτης | |
| | | | | | | | | 46 | |
| 4.1.2 | | | | | | | | Ιστορική | |
| αναδρομή..... | | | | | | | | 46 | |
| 4.2 | Η | ρύπανση | στην | περιοχή | Λαυρίου | με | Pb | και | As |
| | | | | | | | | | 49 |
| 4.2.1 | | Παρουσία | | Pb | στα | μητρικά | υλικά | | |
| | | | | | | | | | 50 |
| 4.2.1.1 | | | | | Ρύπανση | με | Μόλυβδο | στην | |
| αστική | | | | | | | | | περιοχή του Λαυρίου |
| | | | | | | | | | 51 |
| 4.2.1.2 | | Συγκεντρώσεις | | Μολύβδου | στους | κατοίκους | του | | |
| Λαυρίου..... | | | | | | | | | 53 |

4.2.2 Ρύπανση με αρσενικό στην περιοχή του
Λαυρίου.....54

4.2.2.1 Συγκεντρώσεις αρσενικού στους κατοίκους του
Λαυρίου.....54

Κεφάλαιο 5^ο

5.1 Επιλογή τεχνικών φυτοεξυγίανσης στην περιοχή του Λαυρίου56

5.2 Περιοχές εφαρμογής της φυτοστεθεροποίησης
.....57

5.3 Επιλογές φυτών62

5.3.1 *Eucalyptus sp*.....62

5.3.2 *Lithospermum*
sp.(Λιθόσπερμο).....64

5.3.3 *Ballota acetabulosa* (Αλουμινάκι).....65

5.3.4 *Arisarum vulgare* (Λυχνάρακι)
.....66

Συμπεράσματα.....68

Βιβλιογραφία69

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Ποσοστιαία αναλογία της στερεής, υγρής και αέριας φάσης του εδάφους4

Εικόνα 2. Αριθμός δημοσιεύσεων από το 1999 έως και το 2012 αναφορικά με την ρύπανση
των εδαφών
.....7

Εικόνα 3. Φωτογραφία από μεταλλείο.....10

Εικόνα 4. Η επίδραση του ανθρώπου στο φυσικό περιβάλλον.....11

| | |
|---|----|
| Εικόνα 5. Σχηματική αναπαράσταση της ριζικής απόκρισης στην τοξικότητα του μόλυβδου | 17 |
| Εικόνα 6. Μηχανισμοί αποδόμησης ρύπων..... | 25 |
| Εικόνα 7. Μετακίνηση βαρέων μετάλλων στους φυτικούς ιστούς..... | 28 |
| Εικόνα 8. Τεχνικές φυτοεξυγίανσης | 30 |
| Εικόνα 9. Τεχνικές φυτοεξυγίανσης..... | 35 |
| Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου της ριζοαποδόμησης..... | 36 |
| Εικόνα 11. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου της φυτοαποδόμησης | 37 |
| Εικόνα 12. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου της φυτοσυσσώρευσης | 38 |
| Εικόνα 13. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου της ριζοαποδόμησης..... | 41 |
| Εικόνα 14. Φυτοσταθεροποίηση στην περιοχή Bunker Hill..... | 44 |
| Εικόνα 15. Εφαρμογή της μεθόδου φυτοσταθεροποίησης στην περιοχή Κορυ της Νέας Ζηλανδίας | 45 |
| Εικόνα 16. Τα στρώματα των μεταλλευμάτων..... | 47 |
| Εικόνα 17. Σφυριά που χρησιμοποιούταν στα μεταλλεία του Λαυρίου..... | 47 |
| Εικόνα 18. Κτίρια επεξεργασίας των μεταλλευμάτων στην περιοχή του Λαυρίου...48 | |
| Εικόνα 19. Μετοχή της εταιρίας του 1973..... | 49 |
| Εικόνα 20. Περιοχή του Λαυρίου με απορρίμματα εμπλουτισμού..... | 52 |
| Εικόνα 21. Κατανομή μόλυβδου στο εδαφικό κάλυμμα της αστικής περιοχής του Λαυρίου..... | 53 |
| Εικόνα 22. Συγκεντρώσεις αρσενικού στο έδαφος της περιοχής του Λαυρίου..... | 55 |
| Εικόνα 23. Κατανομή As στο έδαφος του Λαυρίου..... | 57 |
| Εικόνα 24. Κατανομή Pb στην σκόνη των σπιτιών του Λαυρίου..... | 58 |
| Εικόνα 25. Κατανομή Pb στο εδαφικό κάλυμμα το Λαυρίου..... | 58 |
| Εικόνα 26. Η περιοχή είναι μεταξύ της Αγίας Παρασκευής και του Άνω Θορικού και εντοπίζονται Πυρίτης και Πυριτιούχος άμμος..... | 59 |
| Εικόνα 27. Αυτοψία στην περιοχή Α..... | 59 |
| Εικόνα 28. Η δεύτερη περιοχή προσδιορίζεται πλησίον του Αγίου Αντρέα και είναι επιβαρυνμένη με απορρίμματα επίπλευσης..... | 60 |
| Εικόνα 29. Αυτοψία στην περιοχή Β..... | 60 |
| Εικόνα 30. Τέλος η τρίτη τοποθεσία είναι στην περιοχή Φουγάρα και είναι επιβαρυνμένη με σκωρίες | 61 |

| | |
|--|----|
| Εικόνα 31. Αυτοψία στην περιοχή Γ..... | 61 |
| Εικόνα 32. Αποτελέσματα της κύριας ανάλυσης συστατικών της χημικής σύνθεσης του <i>E. Camaldulensis</i> | 63 |
| Εικόνα 33. <i>Lithospermum sp.</i> | 64 |
| Εικόνα 34. <i>Ballota acetabulosa</i> | 65 |
| Εικόνα 35. <i>Arisarum vulgare</i> | 66 |

Κατάλογος Πινάκων

| | |
|---|----|
| Πίνακας 1. Οι βιομηχανίες, τα απόβλητα που παράγουν, ο τύπος της μόλυνσης..... | 9 |
| Πίνακας 2. Ορυκτά, εξαγόμενα μέταλλα και χημικοί τύποι..... | 12 |
| Πίνακας 3. Τα όρια των τοξικών βαρέων μετάλλων στο νερό, έδαφος και φυτά..... | 14 |

| | |
|---|----|
| Πίνακας 4. Η επίδραση της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων στα φυτά..... | 22 |
| Πίνακας 5. Ο περιοδικός πίνακας στοιχείων για τα οποία μπορεί να είναι εφικτή η φυτοεξυγίανση..... | 32 |
| Πίνακας 6. Συγκεντρώσεις μόλυβδου στα είδη πετρωμάτων στην περιοχή του Λαυρίου..... | 50 |
| Πίνακας 7. Στατική απεικόνιση συγκεντρώσεων Pb στα πετρώματα της αστικής περιοχής του Λαυρίου..... | 51 |
| Πίνακας 8. Συντελεστές μεταφοράς έξι ιχνοστοιχείων από το έδαφος..... | 63 |
| Πίνακας 9. Συντελεστής συσσώρευσης Pb και συγκέντρωση Pb στις ρίζες και στο βλαστό του <i>Lithospermum</i> sp..... | 64 |
| Πίνακας 10. Συντελεστής συσσώρευσης Pb και συγκέντρωση Pb στις ρίζες και στο βλαστό του <i>Ballota acetabulosa</i> | 65 |
| Πίνακας 11. Συντελεστής συσσώρευσης Pb και συγκέντρωση Pb στις ρίζες και στο βλαστό του <i>Arisarum vulgare</i> | 66 |
| Πίνακας 12. Κόστος φυτικού υλικού..... | 67 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση του εδάφους με βαρέα μέταλλα εξακολουθεί να αποτελεί παγκόσμιο πρόβλημα και μία από τις μεγάλες προκλήσεις που έχουν να αντιμετωπίσουν οι σημερινές κυβερνήσεις των χωρών. Οι ρύποι μπορεί να προέρχονται είτε από φυσικά αίτια είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Ως ρύποι μπορούν να οριστούν διάφοροι τύποι βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών. Ανεξάρτητα από τους ρύπους που εμπίπτουν σε διαφορετικές κατηγορίες, όλοι τους απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή λόγω των επιπτώσεων που επιφέρουν στο περιβάλλον (Wong, 2012). Η σχέση μεταξύ της ρύπανσης του περιβάλλοντος και του παγκόσμιου πληθυσμού έχει γίνει μια αναμφισβήτητα άμεση αναλογική σχέση, καθώς μπορεί να φανεί ότι η ποσότητα των τοξικών ουσιών που απελευθερώνονται στο περιβάλλον αυξάνεται με την ανησυχητική αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού. Το ζήτημα αυτό οδήγησε την εδαφική ρύπανση ως ένα απ τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει το περιβάλλον (Wuana&Okieimen, 2011).

Η ρύπανση του εδάφους με βαρέα μέταλλα μπορεί να αποδοθεί σε πολλές διαφορετικές πηγές, όπως γεωργικές και εξορυκτικές δραστηριότητες, βιομηχανική και οικιακή παραγωγή απορριμμάτων, οι οποίες θέτουν σοβαρούς κινδύνους για την περιβαλλοντική ασφάλεια και την ανθρώπινη υγεία. Τα βαρέα μέταλλα καθίστανται τοξικά όταν δεν μεταβολίζονται από το σώμα και συσσωρεύονται στους μαλακούς ιστούς. Μπορούν να εισέλθουν στο ανθρώπινο σώμα μέσω της τροφής, του νερού, του αέρα (Modaihshetal., 2004; Chehregani&Malayeri, 2007; Fulerkaretal., 2009.)

Τα μολυσμένα εδάφη μπορούν να αποκατασταθούν με διάφορες μεθόδους όπως: αφαίρεση, απομόνωση, αποτέφρωση, θερμική επεξεργασία, χημική οξειδωση κλπ. Αυτές οι μέθοδοι έχουν το μειονέκτημα ότι είναι πολύ ακριβές και σε ορισμένες περιπτώσεις, περιλαμβάνουν τη μετακίνηση μολυσμένων υλικών σε χώρους επεξεργασίας, προσθέτοντας έτσι κινδύνους δευτερογενούς ρύπανσης. Ως εκ τούτου, προτιμώνται σήμερα οι *in situ* μέθοδοι που είναι λιγότερο περιβαλλοντικά αποδιοργανωτικές, κοινωνικά και αισθητικά αποδεκτές και με πολύ μικρότερο κόστος. Από αυτές τις μεθόδους, η φυτοεξυγίανση αναγνωρίζεται όλο και περισσότερο ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση εδαφών (Evancko&Dzombak, 1997; Prasad, 2004).

Η φυτοθεραπεία έχει αποκτήσει σημαντικό ενδιαφέρον και υποστήριξη την τελευταία δεκαετία. Αυτή η φιλική προς το περιβάλλον πράσινη τεχνολογία έχει κερδίσει τη δημοτικότητα της με την πάροδο των ετών όσον αφορά την επιτυχία της σε σχέση με άλλες συμβατικές τεχνικές. Οι ειδικοί ορισμοί της φυτοθεραπείας είναι διάφοροι όμως ο βασικός ορισμός περιλαμβάνει την καλλιέργεια φυτών σε μια μολυσμένη περιοχή προκειμένου να γίνει απομάκρυνση, μετασηματισμός ή σταθεροποίηση των περιβαλλοντικών ρύπων (Belz, 1997; Tangahuetal., 2011; Albert&Sigua, 2013; Smits, 2005). Οι ουσίες που μπορούν να υποβληθούν σε

φυτοθεραπεία περιλαμβάνουν μέταλλα (Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Hg), μεταλλοειδή (As, Sb), ανόργανες ενώσεις (NO₃-NH₄⁺, PO₄³⁻), ραδιενεργά χημικά στοιχεία), υδρογονάνθρακες πετρελαίου (BTEX), φυτοφάρμακα και ζιζανιοκτόνα (ατραζίνη, βενταζόνη, χλωριωμένες και νιτροαρωματικές ενώσεις), εκρηκτικά (TNT, DNT), χλωριωμένοι διαλύτες (TCE, PCE) και βιομηχανικά οργανικά απόβλητα (PCPs, PAHs)] (Wenjieetal., 2017).

ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η εύρεση εναλλακτικών μορφών αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών, προκειμένου να εξυγιανθεί η υποβαθμισμένη λόγω μεταλλουργικής δραστηριότητας, αστική περιοχή του Λαυρίου, από τα τοξικά βαρέα μέταλλα του μολύβδου και του αρσενικού τα οποία αποτελούν άμεσο κίνδυνο για τη δημόσια υγεία των κατοίκων.

Η μελέτη σχετικά με τον εντοπισμό του προβλήματος και οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να λυθεί αυτό, προέκυψε μετά από εμπειριστατωμένη έρευνα αναζήτησης βιβλιογραφικών πηγών καθώς και προσωπικής παρουσίας, με καταγραφή μέσω φωτογραφιών του προβλήματος της ρυπασμένης περιοχής του Λαυρίου. Οι πληροφορίες αποκτήθηκαν από τους κύριους διαδικτυακούς επιστημονικούς ιστότοπους, όπως το ScienceDirect, το SciFinder, το PubMed, το Google Scholar και το Scopus. Έρευνα διεξήχθη επίσης και στη Βιβλιοθήκη του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας καθώς και από μηχανές αναζήτησης διατριβών από το Εθνικό Κέντρο Τεκμηρίωσης. Οι λέξεις-κλειδιά που χρησιμοποιήθηκαν στην έρευνα περιελάμβαναν τις εξής: "φυτοσταθεροποίηση", "βαρέα μέταλλα", "φυτοσυσσωρευτές", "φυτοθεραπεία", "εξυγίανση", "περιβάλλον" κλπ.. Η βιβλιογραφική έρευνα εξετάζει την περίοδο των τελευταίων 30 ετών, με ιδιαίτερη έμφαση στην πρόσφατη βιβλιογραφία (2000-2018).

Τελος περιλήφθηκε κάθε πιθανή σχετική πηγή και έγιναν όλες οι προσπάθειες για την απόκτηση σχετικών πληροφοριών από δημοσιεύματα σε διεθνή περιοδικά, βιβλία ή ιστότοπους. Επίσης, καταβλήθηκαν προσπάθειες για την εύρεση χρήσιμων δεδομένων από προσωπικά προφίλ ερευνητών από ιστότοπους κοινωνικής δικτύωσης (Research Gate και Academia edu).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 ΕΛΑΦΟΣ

Το έδαφος βρίσκεται μεταξύ των ζωνών της λιθόσφαιρας της ατμόσφαιρας, της υδρόσφαιρας και της βιόσφαιρας που αποτελούν τα σημαντικότερα μέρη των χερσαίων οικοσυστημάτων (Coskun et al., 2006). Είναι ένα πολυφασικό σύστημα που είναι αποτέλεσμα συνεχών χημικών και μηχανικών αποσάθρωσεων πετρωμάτων. Αποτελεί μέσω στήριξης και θρέψης των φυτικών οργανισμών με αποτέλεσμα να είναι καθοριστικός παράγοντας για την λειτουργία των οικοσυστημάτων (Kabata & Pendias, 2007). Έτσι το έδαφος ορίζεται ως το ανώτερο αποσάθρωμένο στρώμα του στερεού φλοιού της Γής που χρησιμεύει ως φυσικό μέσο για την ανάπτυξη των χερσαίων φυτών (Harrison & Strahm, 2008).

1.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΕΛΑΦΟΥΣ

1.2.1 ΣΤΕΡΕΗ ΦΑΣΗ ΕΛΑΦΟΥΣ

Το έδαφος είναι ένα τριφασικό σύστημα καθώς αποτελείται από τρεις φάσεις τη στερεή, την υγρή, και την αέρια. Η στερεή φάση του εδάφους αντιστοιχεί στο 50% της συνολικού του όγκου και περιέχει οργανικά καθώς και ανόργανα τεμαχία. Τα ανόργανα στοιχεία του εδάφους έχουν προέλθει από αποσάθρωση πετρωμάτων και ορυκτών και η διάμετρος τους ποικίλει (Remley & Bradford, 1989; Sullivan, 1990). Τα σημαντικότερα ανόργανα στοιχεία του εδάφους που επηρεάζουν έντονα τις χημικές και βιοχημικές ιδιότητες του εδάφους είναι τρία: 1) η άμμος (2000-20 μm) 2) η ιλύς (20-2 μm) 3) και η άργιλος (<2 μm). Η άμμος και η ιλύς θεωρούνται αδρανή και προήλθαν από αποσάθρωση πετρωμάτων και πρωτογενών υλικών ενώ η άργιλος είναι το ενεργό μέρος του ανόργανου τμήματος του εδάφους καθώς έχει την δυνατότητα να προσελκύει και να συγκρατεί ιόντα (Hsu & Tseng, 2008; Moreno & Neretnieks, 2009).

Η χωρική διαρρύθμιση των ανόργανων τεμαχίων του εδάφους έχει μεγάλη σημασία για την ανάπτυξη των φυτών και ονομάζεται «δομή του εδάφους» (Hadas, 1997; Hillel, 1998; Brady & Weil, 2008). Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας ενός εδάφους σε άμμο, ιλύ και άργιλο ονομάζεται κοκκομετρική σύσταση. Αφού γίνει προσδιορισμός αυτών των παραμέτρων μπορούμε να κατατάξουμε οποιοδήποτε έδαφος σε μια συγκεκριμένη κατηγορία που έχει χαρακτηριστικές ιδιότητες.

Το οργανικό τμήμα της στερεής φάσης του εδάφους αποτελείται από φυτικά και ζωικά υπολείμματα που αποσυντίθενται και δίνουν οργανικές ενώσεις. Η περιεκτικότητα των Ελληνικών εδαφών σε οργανική ουσία κυμαίνεται στο 2%.

1.2.2 ΑΕΡΙΑ ΚΑΙ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ ΕΛΑΦΟΥΣ

Το υπόλοιπο ποσοστό του εδάφους καταλαμβάνει αέρας και υγρασία το λεγόμενο πορώδες, το οποίο αποτελείται από την υγρή και αέρια φάση. Με τον όρο υγρή φάση του εδάφους εννοούμε το εδαφικό νερό που περιέχεται μεταξύ του κενού

των τεμαχίων. Η σημασία του εδαφικού νερού είναι μεγάλη για την ανάπτυξη των φυτών καθώς:

- 1) με αυτό γίνεται η μεταφορά των θρεπτικών στοιχείων στις ρίζες των φυτών,
- 2) το εδαφικό νερό είναι η σημαντικότερη πηγή απορρόφησης νερού από τους φυτικούς οργανισμούς.

Τέλος, η αέρια φάση του εδάφους γνωστή και ως εδαφικός αέρας είναι παραπλήσιος με τον ατμοσφαιρικό αέρα και είναι απαραίτητος για την ομαλή λειτουργία και αναπνοή του ριζικού συστήματος των φυτών.

Πρέπει να επισημάνουμε ότι η σωστή αναλογία του εδαφικού νερού και του ατμοσφαιρικού αέρα έχει μεγάλη σημασία για την ομαλή ανάπτυξη των φυτικών οργανισμών του εδάφους και έχει την δυνατότητα να αλληλοεπιδρά με την εξωτερική ατμόσφαιρα. Και οι τρεις φάσεις του εδάφους (στερεή, υγρή, αέρια) αλληλοεπιδρούν συνεχώς μεταξύ τους και το με εξωτερικό περιβάλλον δίνοντας στο έδαφος την ιδιότητα ενός δυναμικού συστήματος, δηλαδή ενός συστήματος το οποίο δεν είναι σταθερό αλλά μεταβάλλεται (Gardiner&Miller, 2004).



Εικόνα 1. Ποσοστιαία αναλογία της στερεής, υγρής και αέριας φάσης του εδάφους (Gardiner&Miller, 2004)

1.3 ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΕΔΑΦΟΥΣ

Σε ένα έδαφος εκτός από ανόργανα και οργανικά συστατικά υπάρχουν πολλοί ζωντανοί οργανισμοί καθώς και μικροοργανισμοί που παίζουν ένα βασικό ρόλο στην γονιμότητα και γενικότερα στην ποιότητα του εδάφους.

Οι σημαντικότεροι εδαφικοί μικροοργανισμοί είναι τα βακτήρια και οι μύκητες και η αναλογία τους επηρεάζει την ποιότητα του εδάφους. Ο περιοριστικός παράγοντας αύξησης των μικροοργανισμών είναι ο Σκαθός η παρουσία του στο έδαφος καταναλώνεται και για ανάγκες του φυτού. Τα μικρόβια έχουν πολύ υψηλό ρυθμό πολλαπλασιασμού με αποτέλεσμα οποιαδήποτε καταπόνηση του εδάφους (πχ από υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, άσχημες περιβαλλοντικές συνθήκες κτλ.) να έχει άμεσες επιπτώσεις στην ανάπτυξή τους, έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες, για εντοπισμό δυσλειτουργιών του εδάφους (McLaren, 1997).

1.4 ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΛΑΦΟΥΣ

Το έδαφος εκτός από τη μηχανική στήριξη που προσφέρει στα φυτά, του παρέχει και όλα τα θρεπτικά στοιχεία που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξή τους. Τα θρεπτικά στοιχεία που είναι απαραίτητα για την ομαλή ανάπτυξη των φυτών και δεν γίνεται να αντικατασταθούν από κάποιο άλλο στοιχείο είναι 16. Κάποια από αυτά χρειάζονται σε μεγάλες ποσότητες στο φυτικό οργανισμό, με αποτέλεσμα να ονομάζονται μικροστοιχεία και είναι το Ζ, Κ, Ca, Mg, Mn, Ρ, S. Τα υπόλοιπα θρεπτικά στοιχεία δεν χρειάζεται να υπάρχουν σε τόσο μεγάλες ποσότητες γι' αυτό αποκαλούνται ιχνοστοιχεία (Brady, 2002).

Το έδαφος όμως δεν είναι η μοναδική πηγή θρεπτικών στοιχείων. Ο ατμοσφαιρικός αέρας παρέχει στα φυτά τον απαραίτητο μέσω του CO₂ που υπάρχει στον αέρα, ενώ το Η και το Ο προσλαμβάνεται μέσω του νερού και του ατμοσφαιρικού αέρα. Η έλλειψη ενός μακροστοιχείου ή ιχνοστοιχείου από το έδαφος μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένη ανάπτυξη του φυτού η ακόμα και μαρασμό καθώς δεν θα υπάρχει η δυνατότητα ολοκλήρωσης σημαντικών μεταβολικών διεργασιών (Gardiner&Miller, 2004).

1.5 Ρύπανση εδάφους

Με τον όρο ρύπανση του εδάφους αναφερόμαστε στην προσθήκη στο έδαφος οποιαδήποτε οργανικού η ανόργανου υλικού που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ικανότητας του εδάφους να διατηρεί την φυσική ισορροπία (Gardiner&Miller, 2004). Το έδαφος είναι αποδέκτης τεράστιων ποσοτήτων φυτικών και ζωικών προϊόντων που μέσω της μικροβιακής του δράσης έχει τη δυνατότητα να τα διασπά και να τα επαναχρησιμοποιεί. Οι ανόργανες ενώσεις που καταλήγουν στο έδαφος δεσμεύονται και αδρανοποιούνται μέσω των μηχανισμών της αργίλου και του χούμου.

Όμως αυτή η ικανότητα του εδάφους να διαχειρίζεται οργανικές και ανόργανες ύλες δεν είναι απεριόριστη με αποτέλεσμα όταν ξεπεραστεί κάποιο όριο να υπάρχει διατάραξη στις φυσικές λειτουργίες του. Τα ρυπογόνα υλικά που προστίθενται στο έδαφος μπορεί να προέρχονται είτε από φυσικά αίτια είτε να συσσωρεύονται εξαιτίας ανθρώπινων δραστηριοτήτων (FAO&ITPS, 2015).

1.51 ΦΥΣΙΚΑ ΑΙΤΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΛΑΦΩΝ

Στο έδαφος υπάρχουν πολλά μητρικά πετρώματα που είναι φυσικές πηγές βαρέων μετάλλων και ραδιενεργών στοιχείων, που σε αυξημένη συγκέντρωση μπορούν να προκαλέσουν έντονο περιβαλλοντικό πρόβλημα και να θέσουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία. Ένα από τα πιο έντονα προβλήματα εδαφικού ρύπου που μπορεί να προκύψει με φυσικό τρόπο είναι το As. Το αρσενικό μπορεί να βρεθεί σε αυξημένη συγκέντρωσή στο έδαφος είτε λόγω διάβρωσης πετρωμάτων που

περιέχουν As είτε λόγω ύπαρξης ζωνών που είναι φλέβες μεταλλευμάτων αρσενιοπυρίτη (Albaneseetal., 2007).

Μια άλλη φυσική αιτία ρύπανσης των εδαφών που συμβαίνει σε πολλές χώρες είναι το φαινόμενο της έκλυσης του ραδιενεργού αερίου ραδονίου. Το ραδόνιο είναι ένα ευγενές αέριο το οποίο προκύπτει από την διάσπαση του ουρανίου που βρίσκεται σε πετρώματα στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους (Hafez&Awad 2016). Από μελέτες έχει προκύψει ότι οι μεγαλύτερες εκπομπές ραδονίου έγιναν σε εδάφη που περιείχαν ανθρακικά άλατα σε σχέση με τους άλλους τύπους εδαφών (Gregoricetal., 2013). Οι συγκεντρώσεις του ραδονίου θα πρέπει να ελέγχονται σε περιοχές που διαμένουν άνθρωποι καθώς μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την υγεία τους λόγω εκπομπής ραδιενεργών σωματιδίων(Hafez&Awad 2016).

Πολλά φυσικά φαινόμενα είναι σε θέση να μολύνουν μια περιοχή υποβαθμίζοντας την ποιότητα του εδάφους. Με τις ηφαιστιογενείς εκρήξεις και τις δασικές πυρκαγιές έχει παρατηρηθεί ότι απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων καθώς και άλλων τοξικών ενώσεων που είναι σε θέση να μολύνουν μια περιοχή. Από μελέτες που έχουν γίνει σε ηφαιστιογενείς περιοχές όπως την Ινδονησία και το νησί Ρεϋνιόν εντοπίστηκαν στο έδαφος υψηλές συγκεντρώσεις (Hg) , (Cr), (Ni) που συσχετίζονται άμεσα με την ηφαιστειακή δραστηριότητα(Deardorffetal., 2008; Doelschetal., 2006; Anda, 2012).

Τέλος, κίνδυνος συντρέχει και σε περιοχές που έχουν το ινώδες ορυκτό του αμιάντου. Ο αμιάντος παρόλο που δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη επικινδυνότητα για το περιβάλλον είναι πολύ επιβλαβής για την ανθρώπινη υγεία, καθώς μέσω της εισπνοής προκαλεί πολλά πνευμονολογικά προβλήματα. Έτσι όταν σε μια περιοχή υπάρχει εξορυκτική δραστηριότητα θα πρέπει να λαμβάνονται αυστηρά μέτρα καθώς μπορεί να γίνει διασπορά των μικρο-ινών του αμιάντου (μέσω της διάβρωσης και του ανέμου) σε κοντινά αστικά κέντρα (Swartje&Tromp 2008; Leeetal., 2008).

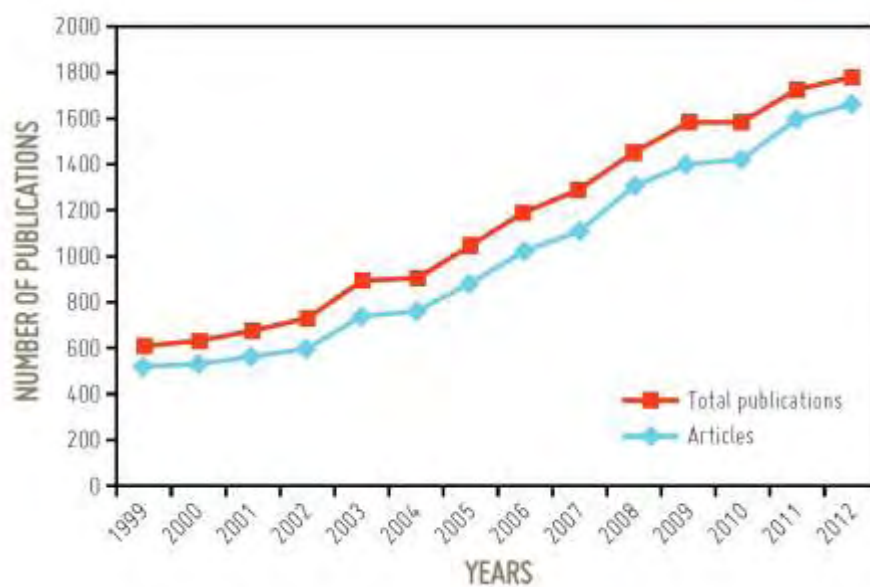
Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η ρύπανση των εδαφών από φυσικά αίτια σπάνια μπορεί να προκαλέσει έντονα περιβαλλοντικά προβλήματα καθώς τα φυσικά οικοσυστήματα έχουν μεγάλη προσαρμοστική ικανότητα με αποτέλεσμα να μπορούν να διαχειρίζονται επιτυχώς τους μολυσματικούς παράγοντες που προκύπτουν κατά διαστήματα.(Kimetal., 2011).

1.5.2 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΗ ΑΙΤΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ

Η έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, οι εξορύξεις μεταλλευμάτων, η εντατικοποίηση του γεωργικού τομέα καθώς(Bundschuhetal., 2012; DEA, 2010; EEA, 2014; SSR, 2010; Luoetal., 2009) και παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων αστικών αποβλήτων οδήγησε στην έντονη ρύπανση των εδαφών μετατρέποντας το σε ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα του 20^{ου} αιώνα (Swartjes, 2011).

Το πρόβλημα της εδαφικής ρύπανσης έχει παγκόσμια εξάπλωση και μεγάλη επιδείνωση καθώς οι χώρες πριν κάποια χρόνια αγνοούσαν τις τεράστιες συνέπειες που προκαλεί η εδαφική ρύπανση στα οικοσυστήματα. Η πρώτη μελέτη που

προσπάθησε να υπολογίσει το βαθμό ρύπανσης των εδαφών έγινε από την ISRIC (International Soil Reference and Information Center) σε συνεργασία με UNEP (United National Environment Program) το 1990 και υπολογίστηκε ότι πάνω από 22 εκατομμύρια εκτάρια είχαν επηρεαστεί από την ρύπανση του εδάφους (Oldeman, 1991). Αυτή η διαπίστωση επηρέασε τις τότε αντιλήψεις της επιστημονικής κοινότητας και έδωσε το έναυσμα για περαιτέρω έρευνα σχετικά με τα αίτια του προβλήματος καθώς και με μεθόδους αποκατάστασης των υποβαθμισμένων εδαφών (Guo et al., 2014).



Εικόνα 2. Αριθμός δημοσιεύσεων από το 1999 έως και το 2012 αναφορικά με την ρύπανση των εδαφών (Guo et al., 2014).

Οι τελευταίες έρευνες σχετικά με την ρύπανση των εδαφών είναι ανησυχητικές και δείχνουν μεγάλη αύξηση του προβλήματος. Οι έντονες ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχουν μολύνει μεγάλες περιοχές ανεπτυγμένων χωρών με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων βάζοντας σε κίνδυνο όχι μόνο την ομαλή λειτουργία των οικοσυστημάτων αλλά και την δημόσια υγεία μέσω της τροφικής αλυσίδας. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση έχει εκτιμηθεί ότι 52 εκατομμύρια εκτάρια δηλαδή το 16% της συνολικής έκτασης έχουν υποβαθμιστεί σε κάποιο βαθμό, λόγω της εδαφικής ρύπανσης (EEA, 2003). Στην Κίνα εκτιμάται ότι το 16% των συνολικών εδαφών και το 19% των γεωργικών εδαφών είναι μολυσμένα (CCICED, 2015). Στην περιοχή των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής έχουν προσδιοριστεί σχεδόν 1300 περιοχές που χρήζουν αποκατάστασης λόγω της έντονης εδαφικής υποβάθμισης (USEPA, 2013), ενώ στην Αυστραλία ο αριθμός των μολυσμένων περιοχών αγγίζει τις 80.000 (DECA, 2010).

Αυτές οι διαπιστώσεις οδήγησαν τα κράτη να υιοθετήσουν εθνικούς κανονισμούς σχετικά με τον περιορισμό της εδαφικής ρύπανσης καθώς και την αποκατάσταση των ήδη μολυσμένων περιοχών (GSP, 2017). Πρόσφατα η περιβαλλοντική συνέλευση των Ηνωμένων Εθνών συνεδρίασε με θέμα την ρύπανση

του εδάφους, καλώντας για συνεργασία πάνω από 170 χώρες παγκοσμίως προκειμένου να αντιμετωπιστεί η εδαφική ρύπανση(UNEP, 2018).

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης, η εδαφική ρύπανση προέρχεται κυρίως από έξι δραστηριότητες:

- 1) Τις βιομηχανίες ενέργειας
- 2) τη παραγωγή και επεξεργασία των μετάλλων
- 3)την εξόρυξη ορυκτών
- 4)τις βιομηχανίες των χημικών
- 5) Τα απόβλητα(αστικά, βιομηχανικά, πυρηνικά)
- 6) Ο γεωργικός και κτηνοτροφικός τομέας.

Εκτός βέβαια αυτών υπάρχουν και πολλές άλλες ανθρώπινες δραστηριότητες που επιβαρύνουν το πρόβλημα όπως η κυκλοφοριακή ρύπανση, οι γεωτρήσεις πετρελαίου, κτλ.(Garciaetal., 2007; Alloway, 2013).

1.5.2.1 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ

Η έντονη εκβιομηχάνιση του 19^{ου} αιώνα άλλαξε εντελώς τον τρόπο ζωής των ανθρώπων δίνοντας του μεγάλη τεχνολογική ανάπτυξη. Η άνοδος όμως της τεχνολογίας δεν ήρθε χωρίς κόστος καθώς έφερε μαζί της και μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα. Η συνεχής αύξηση του πληθυσμού οδηγεί τις βιομηχανίες στην παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων αγαθών προκειμένου να καλυφθεί η ζήτηση, με αποτέλεσμα η βιομηχανική μόλυνση να έχει εξαπλωθεί σε παγκόσμια κλίμακα (Asamudoetal., 2005). Οι βιομηχανικές δραστηριότητες θεωρούνται από τις πιο ρυπογόνες δραστηριότητες του ανθρώπου καθώς χρησιμοποιούν ένα τεράστιο εύρος τοξικών ουσιών.

Οι πιο ρυπογόνες βιομηχανίες με βάση την Ευρωπαϊκή Οδηγία για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης είναι έξι :

- 1)Βιομηχανίες ενέργειας
- 2) Βιομηχανίες παραγωγής και επεξεργασίας μετάλλων
- 3) Βιομηχανίες ορυκτών
- 4) Βιομηχανίες χημικών
- 5) Βιομηχανίες επεξεργασίας αποβλήτων
- 6) Βιομηχανίες που χρησιμοποιούν οργανικούς διαλύτες.(EC, 1996)

Οι οργανικοί και ανόργανοι ρύποι που απελευθερώνονται από τις βιομηχανικές δραστηριότητες καταλήγουν στο νερό, στο έδαφος και στην ατμόσφαιρα (Metcalf, 2003; Souzaetal., 2004).

Τα βιομηχανικά απόβλητα διαχωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες τα στερεά και τα υγρά. Στα στερεά βιομηχανικά απόβλητα εντάσσονται είτε άχρηστα υλικά που έχουν παραπλήσια σύσταση με τα αστικά απόβλητα και μπορεί να γίνει διαχωρισμός τους είτε σε στερεά υπολείμματα απ την παραγωγική διαδικασία των βιομηχανιών (Νταρακάς, 2006). Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα είναι υγρά υπολείμματα των βιομηχανικών διαδικασιών. Η φύση των βιομηχανικών αποβλήτων ποικίλλει ανάλογα με το παραγόμενο προϊόν και τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του (Souzaet.al., 2004) Η συνθηθέστερη τακτική των βιομηχανιών είναι είτε να θάβουν τα στερεά απόβλητά τους στο έδαφος είτε να τα πετούν τα υγρά απόβλητα στο στο νερό καθιστώντας το γεινιάζον περιβάλλον ακατάλληλο για την ανθρώπινη υγεία. Συχνά είναι και τα βιομηχανικά ατυχήματα που έχουν σαν αποτέλεσμα διαρροές τοξικών ουσιών στο οικοσύστημα.

Ένα μέρος των ατμοσφαιρικών και των υδατικών ρύπων μετά από κάποιο χρονικό διάστημα καταλήγουν στο έδαφος μέσω της όξινης βροχής και των υπόγειων υδάτων μολύνοντας επιπλέον τον εδαφικό ορίζοντα , έτσι το έδαφος καταλήγει να είναι παραλήπτης των περισσότερων ρύπων.(Alloway, 2013)

Πίνακας 1. Οι βιομηχανίες, τα απόβλητα που παράγουν, ο τύπος της ρύπανσης (Anand, 2017).

| S.No. | Industry | Wastes Produced | Type of Pollution |
|-------|----------------------|--|---------------------|
| 1. | Caustic Soda | Mercury, Chlorine gas | Air, water and land |
| 2. | Cement industry | Cement dust, smoke, Particulate matter | Air, water and land |
| 3. | Distillery | Organic waste | Land and water |
| 4. | Fertilizer | Ammonia, cyanide, oxides of nitrogen, oxides of sulfur | Air and water |
| 5. | Dye | Inorganic waste pigment | Land and water |
| 6. | Iron and steel | Smoke, gases, coal dust, fly ash, fluorine | Air, water and land |
| 7. | Pesticides | Organic and inorganic waste | Water and land |
| 8. | Oil Refineries | Smoke, toxic gases, organic waste | Air and water |
| 9. | Paper and Pulp | Smoke, organic waste | Air and water |
| 10. | Sugar | Organic waste, molasses | Land and water |
| 11. | Textiles | Smoke, particulate matter | Land and water |
| 12. | Tanneries | Organic waste | Water |
| 13. | Thermal power | Fly ash, SO ₂ gas | Air and water |
| 14. | Nuclearpower station | Radioactive wastes | Water and land |

1.5.2.2 ΕΞΟΡΥΞΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ

Η εξόρυξη μεταλλευμάτων επηρεάζει σημαντικά το έδαφος και το νερό από την αρχαιότητα (FAO και ITPS, 2015). Πολλά παραδείγματα ρυπασμένων περιοχών από μεταλλευτική δραστηριότητα μπορούν να βρεθούν σε όλο τον κόσμο (Alloway, 2013). Όλες οι μέθοδοι εξόρυξης επηρεάζουν την ποιότητα του αέρα. Σωματίδια σκόνης που περιέχουν βαρέα μέταλλα απελευθερώνονται κατά τις μεταλλευτικές δραστηριότητες με αποτέλεσμα να αυξάνουν της συγκεντρώσεις ρύπων στην ατμόσφαιρα (Ross, 1994).



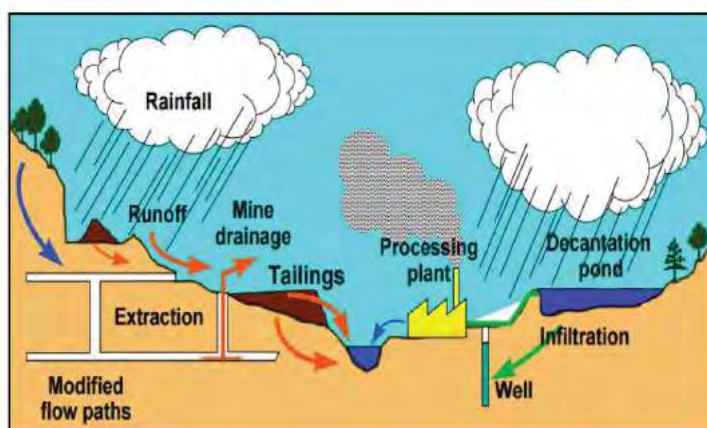
Εικόνα 3. Φωτογραφία από μεταλλείο (Kwiri&Genc, 2017).

Με την αφαίρεση του χώματος για την εξαγωγή των μεταλλευμάτων απομακρύνεται και η βλάστηση, αφήνοντας το έδαφος εκτεθειμένο στα καιρικά φαινόμενα όπως άνεμο, βροχή προκαλώντας αιωρούμενα σωματίδια μέσω της διάβρωσης. Τα σωματίδια μπορούν να αποτελούνται από επιβλαβή υλικά όπως το αρσενικό, το κάδμιο και το μόλυβδο. Γενικά, τα σωματίδια επηρεάζουν αρνητικά την ανθρώπινη υγεία και ευθύνονται για ασθένειες που σχετίζονται με την αναπνευστική οδό. Επιπλέον τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στην σκόνη μπορούν να προσληφθούν από τον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του δέρματος. Η διαδικασία εξόρυξης μεταλλευμάτων και ο διαχωρισμός των ορυκτών οδηγεί στην εισαγωγή πολλών ρύπων στο έδαφος. (Zhao&Kaluarachchi, 2002).

Τα πιο συνηθισμένα βαρέα μέταλλα που συναντάμε σε μολυσμένες περιοχές από μεταλλευτική δραστηριότητα είναι ο Ζη, Cd, Pb, Cu και As. Οι φυσιολογικές τιμές αυτών των στοιχείων στο έδαφος είναι για το Cd κάτω από 1 mg/kg, (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) Cu 20-30 mg/kg, (Alloway, 1995) Pb κάτω από 20mg/kg, (Alloway, 1995) Zn 10-300mg/kg, (Lindsay, 1972; KabataPendias and Pendias, 1992) As έως 10mg/kg (Adriano, 2001). Αυτές οι τιμές σε περιοχές με μεταλλευτική δραστηριότητα μπορούν να αυξηθούν περισσότερο από 100 φορές.. Ένα άλλο πρόβλημα που δημιουργούν οι μεταλλευτικές δραστηριότητες είναι ότι προκαλούν διαταραχές στο φυσικό τοπίο, δημιουργώντας ανοικτούς λάκκους και στοίβες μεταλλευτικών αποβλήτων. Τέτοιες διαταραχές μπορούν να συμβάλλουν στην υποβάθμιση της άγριας ζωής και των φυτικών ειδών σε μια περιοχή. Επιπροσθέτως, είναι πιθανό ότι πολλές απ' τις αλλοιώσεις που έχει υποστεί το έδαφος δεν μπορούν να αντιστραφούν μετά την παύση της εξόρυξης (Smithetal., 1995).

Οι δραστηριότητες εξόρυξης υποβαθμίζουν το οικοσύστημα μιας περιοχής μέσω της ρύπανσης του νερού. Η ρύπανση των υδάτων μεταφέρεται στις τοπικές

πηγές καθιστώντας επικίνδυνη την χρήση τους από ανθρώπους και ζώα. Επίσης μειώνει την βιοποικιλότητα των πληθυσμών ιχθύων στις παραθαλάσσιες περιοχές. (Ripley, 1996) Η ρύπανση προκαλείται με βαρέα μέταλλα όπως το αρσενικό, το κοβάλτιο, ο χαλκός, το κάδμιο, ο μόλυβδος, και ο ψευδάργυρος που περιέχονται στα ανασκαφέντα πετρώματα των υπόγειων ορυχείων που έρχονται σε επαφή με νερό. Τα μέταλλα ξεπλένονται μέσω της ροής του νερού και μεταφέρονται στα υπόγεια ύδατα. Σε κάποια βαρέα μέταλλα η διαλυτότητα τους εξαρτάται άμεσα από το pH του διαλύματος έτσι παίζει μεγάλο ρόλο η σύσταση των ορυκτών για την κινητικότητα των μετάλλων στο νερό. (Davies et al., 1994; Manu et al., 2004; Kuma and Younger 2004; Obiri 2007)



Εικόνα 4. Η επίδραση του ανθρώπου στο φυσικό περιβάλλον (MINEO, 2000).

Ο τομέας των μεταλλείων χρησιμοποιεί μεγάλες ποσότητες νερού, αν και μερικά ορυχεία επαναχρησιμοποιούν την πρόσληψη νερού. Τέλος λόγω της αφαίρεσης του εδαφικού μανδύα που συντελείται για την εξόρυξη μεταλλευμάτων το νερό της βροχής παρασύρει τα συστατικά των εκτεθειμένων μεταλλευτικών αποβλήτων στο εσωτερικό του εδάφους μολύνοντας τα υπόγεια ύδατα. Είναι ζωτικής σημασίας να εξεταστεί ο αντίκτυπος των βαρέων μετάλλων στο νερό, επειδή τα μέταλλα αυτά έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον καθώς και στην ανθρώπινη υγεία (Chibuike και Obiora, 2014; Moore & Ramamoorthy, 1984).

Πίνακας 2. Ορυκτά, εξαγόμενα μέταλλα και χημικοί τύποι (Habash, 2017).

| Μέταλλο, Metal | Μετάλλευμα, Ore | Κύρια χρήσιμα ορυκτά | Χημική Ένωση | |
|---------------------------------------|--------------------------|-----------------------|--|-------------------------------------|
| Αλουμίνιο, Al | Βωξίτης | Alumina | Al ₂ O ₃ | |
| Σίδηρος, Fe | Σιδηρομεταλλεύματα | Hematite Magnetite | Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ | |
| Νικέλιο | Νικελιούχα μεταλλεύματα | Sulfides | Pentlandite | (Fe,Ni) ₉ S ₈ |
| | | | Pyrrhotine | (Fe _{1-x} Ni)S |
| | | Laterites | Limonitetype | Οξειδωμένα |
| | | | Garnieritetype | |
| Χαλκός, Cu | Μεταλλεύματα χαλκού | Chalcocite | Cu ₂ S | |
| | | Chalcopyrite | CuFeS ₂ | |
| | | Malachite | Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ | |
| Χρώμιο, Cr | Χρωμίτης | Chromite | FeO·Cr ₂ O ₃ | |
| Μόλυβδος, Pb | Μεταλλεύματα μολύβδου | Galena | PbS | |
| | | Cerussite | PbCO ₃ PbSO ₄ | |
| | | Anglesite | | |
| Ψευδάργυρος, Zn | Μεταλλεύματα ψευδαργύρου | Sphalerite | ZnS | |
| Pb-Zn συνήθως μαζί με Au και Ag | Μικτά θειούχα | Galena | PbS | |
| | | Sphalerite | ZnS | |
| | | Pyrite | FeS ₂ | |
| Μαγγάνιο, Mn | Μαγγανιούχα μεταλλεύματα | Pyrolusite | MnO ₂ | |
| Τιτάνιο, Ti | Τιτανιούχα μεταλλεύματα | Rutile | TiO ₂ | |
| | | Ilmenite | FeO·TiO ₂ | |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΕΙΔΗ

Τα βαρέα μέταλλα ορίζονται ως μεταλλικά στοιχεία που έχουν σχετικά υψηλή πυκνότητα συγκριτικά με το νερό, ($>5,0 \text{ g/cm}^3$) (Raskin et al., 1997). Επιπλέον υπάρχουν στοιχεία που κάποιες φορές συμπεριφέρονται ως μέταλλα και άλλες ως αμέταλλά όπως το αρσενικό, αυτά ονομάζονται μεταλλοειδή και είναι ικανά να προκαλέσουν τοξικότητα σε χαμηλό επίπεδο έκθεσης (Wade et al., 1993). Τα τελευταία χρόνια, υπήρξε μια αυξανόμενη οικολογική και παγκόσμια ανησυχία για τη δημόσια υγεία που συνδέεται με τη ρύπανση του περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα.

Σε αντίθεση με παλιά, σήμερα η έκθεση του ανθρώπου σε βαρέα μέταλλα έχει αυξηθεί δραματικά ως αποτέλεσμα της εκθετικής αύξησης της χρήσης τους σε διάφορες βιομηχανικές, γεωργικές, οικιακές και τεχνολογικές εφαρμογές. Οι αναφερόμενες πηγές βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον περιλαμβάνουν γεωγονικά, βιομηχανικά, γεωργικά, φαρμακευτικά, οικιακά λύματα και ατμοσφαιρικές πηγές (Han et al., 2009). Η ρύπανση του περιβάλλοντος είναι πολύ εμφανής σε περιοχές σημειακών πηγών, όπως τα ορυχεία, τα χυτήρια και τα μεταλλουργεία (Alona et al., 2012).

Αν και τα βαρέα μέταλλα είναι στοιχεία που απαντώνται φυσικά στο φλοιό της γης, η υψηλή συγκέντρωσή τους σε μια περιοχή οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως εξόρυξη μεταλλευμάτων, βιομηχανική παραγωγή και χρήση οικιακών και επαγγελματικών προϊόντων με υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών ουσιών. (Gurkan et al., 2012).

2.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Η ρύπανση του εδάφους είναι ένα πολύ σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα που προσελκύει σημαντική δημοσιότητα τις τελευταίες δεκαετίες. Στην πραγματικότητα, η ολοένα και πιο εκτεταμένη ρύπανση έχει μετατρέψει τεράστιες εκτάσεις επικίνδυνες τόσο για την άγρια φύση όσο και για τους ανθρώπινους πληθυσμούς (Raskinetal., 1997). Η ρύπανση του εδάφους με βαρέα μέταλλα έχει δυσμενείς επιπτώσεις όχι μόνο στους φυτικούς οργανισμούς αλλά και στους ζωικούς λόγω της μεταφοράς των τοξικών ρύπων μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Σε αντίθεση με πολλούς οργανικούς ρύπους, οι οποίοι είναι ανθρωπογενείς και συχνά μπρον να υποβαθμιστούν με φυσικές διεργασίες του εδάφους τα βαρέα μέταλλα λόγω της αμετάβλητης φύσης τους είναι μια ομάδα ρύπων που προκαλούν μεγάλη ανησυχία (Wadeetai., 1993). Ως εκ τούτου, τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται ως μια απ τις κυριότερες πηγές ρύπανσης του εδάφους. Η ρύπανση προκαλείται από διάφορα μέταλλα όπως το Κάδμιο (Cd), το χλώριο (Cr), ο χαλκός (Cu), ο υδράργυρος

(Hg), ο μόλυβδος (Pb), το νικέλιο, ο ψευδάργυρος και το αρσενικό με κυριότερες πηγες ρύπανσης τις βιομηχανίες και την γεωργία (Tchounwouetal., 2014; HinojosaM.Betal., 2004) .

Αν και μερικά μέταλλα είναι απαραίτητα για τη ζωή (δηλ. παρέχουν ουσιαστικούς συμπαραγόντες για τις πρωτεΐνες και τα ένζυμα), σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να δράσουν κατά τρόπο επιβλαβή. Επιπλέον, αυτοί είναι τοξικοί τόσο για τους υψηλότερους οργανισμούς όσο και για τους μικροοργανισμούς.

Οι δυσμενείς επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στις βιοτικές και βιοχημικές ιδιότητες των εδαφών είναι μεγάλες. (SpeiraT.W. et al., 1999). Οι μικροοργανισμοί εδάφους, τόσο ελεύθεροι όσο και συμβιωτικοί μπορούν να αυξήσουν την παραγωγή φυτικής βιομάζας και να ενισχύσουν τη διαδικασία φυτοκατεργασίας, (ChenG.Q. et al., 2010) επιπλέον είναι απαραίτητοι στην αποσύνθεση της οργανικής ύλης του εδάφους. Οποιαδήποτε μείωση της μικροβιακής ποικιλομορφίας ή της αφθονίας μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την απορρόφηση θρεπτικών συστατικών από το έδαφος για τα φυτά . Ωστόσο, τα αυξημένα επίπεδα βαρέων μετάλλων στα εδάφη έχουν σημαντικές επιπτώσεις στο μέγεθος του πληθυσμού και στη συνολική δραστηριότητα των μικροβιακών κοινοτήτων του εδάφους . Οι διαταραχές των μικροοργανισμών του εδάφους όπως η μειωμένη ανάπτυξη, οι αλλοιώσεις μορφολογίας καθώς και προβλήματα μεταβολισμού, έχουν να κάνουν με δυσλειτουργίες στο σύστημα μετουσίωσης πρωτεϊνών ή εξαιτίας της καταστροφής των κυτταρικών μεμβρανών που συμβαίνει λόγω της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων (Vangronsveld and Clijsters, 1994).

Πιο κάτω βλέπουμε τα μέγιστα όρια των βαρέων μετάλλων στο νερό το έδαφος και τους φυτικούς ιστούς:

Πίνακας 3. Τα όρια των τοξικών βαρέων μετάλλων στο νερό, έδαφος και φυτά (European Union, 2002; WHO/FAO, 2007).

| Metal | Irrigation water (µg/mL) | Soil (µg/g) | Plant (µg/g) |
|----------------|--------------------------|-------------|--------------|
| Lead (Pb) | 0.015 | 300 | 0.30 |
| Cadmium (Cd) | 0.01 | 3 | 0.2 |
| Chromium (Cr) | 0.10 | 150 | 5 |
| Arsenic (As) | 0.01 | 20 | 0.1 |
| Nickel (Ni) | 1.40 | 50 | 67 |
| Mercury (Hg) | 0.01 | 30 | 0.03 |
| Copper (Cu) | 0.20 | 140 | 40 |
| Iron (Fe) | 0.50 | 50,000 | 450 |
| Zinc (Zn) | 2.0 | 300 | 60 |
| Manganese (Mn) | 0.20 | 80 | 500 |

2.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

Από τα 92 φυσικά στοιχεία, περίπου 30 μέταλλα και μεταλλοειδή είναι δυνητικά τοξικά για τον άνθρωπο, Be, B, Li, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Au, Hg, Pb και Βί. Τα βαρέα μέταλλα είναι ο γενικός όρος για τα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ατομικό βάρος μεγαλύτερο από 40,04 (ατομική μάζα Ca) (Ming-Ho, 2005). Βαρέα μέταλλα εισέρχονται στο περιβάλλον με φυσικά και ανθρωπογενή μέσα. Αν και μερικά άτομα είναι εκτεθειμένα σε αυτούς τους ρύπους στο χώρο εργασίας, για τους περισσότερους ανθρώπους η κύρια οδός έκθεσης σε αυτά τα Τοξικά στοιχεία είναι μέσω της διατροφής (τροφή και νερό). Η αλυσίδα μόλυνσης των βαρέων μετάλλων ακολουθεί σχεδόν πάντα μία κυκλική σειρά: βιομηχανία, ατμόσφαιρα, χώμα, νερό, και τρόφιμα.

Η χρόνια έκθεση σε βαριά μέταλλα και μεταλλοειδή σε σχετικά χαμηλά επίπεδα μπορεί να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία (Agency for Toxic Substance and Disease Registry [ATSDR], 2003a, 2003b, 2007, 2008; Castro-González&Méndez-Armenta, 2008) Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να προκαλέσουν δυσλειτουργία στις κυτταρικές διεργασίες μέσω εκτόπισης μετάλλων από τις αντίστοιχες τοποθεσίες τους. Προκαλούν φθορά των βιολογικών μακρομορίων και αλλοίωση του DNA(Floraetal., 2008). Τα συμπτώματα είναι συχνά οι πρώτοι δείκτες μόλυνσης και ως εκ τούτου βοηθούν στον εντοπισμό του ρύπου. Τα συμπτώματα που προκύπτουν ως αποτέλεσμα δηλητηρίασης από βαρέα μέταλλα περιλαμβάνουν πνευματική αναπηρία στα παιδιά, άνοια σε ενήλικες, διαταραχές του κεντρικού νευρικού συστήματος, νεφρικές παθήσεις, προβλήματα στο συκώτι, αϋπνία, συναισθηματική αστάθεια, κατάθλιψη και διαταραχές της όρασης (jan A.Tetal., 2011)

Λόγω της μεγάλης επικινδυνότητας που εγκυμονεί η έκθεση των ανθρώπων σε βαρέα μέταλλα, οι ανεπτυγμένες χώρες έχουν επιβάλλει περιοριστικούς κανονισμούς σχετικά με τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα τρόφιμα, στο έδαφος και στο νερό (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2006; Figueroa, 2008).

2.4 ΜΟΛΥΒΔΟΣ

Ο μόλυβδος είναι ένα μαλακό μέταλλο χρώματος γκρίζο-μπλε που συναντάται σε μικρές ποσότητες σχεδόν σε όλο τον πλανήτη. Έχει ατομικό αριθμό 82 και ατομικό βάρος 207,2. Η θερμοκρασία τήξης του είναι 327,5⁰C ,ενώ η θερμοκρασία βρασμού του έχει υπολογιστεί στους 1 1740 ⁰C (Tiwari&Tripathi, 2012. Αν και ο μόλυβδος εμφανίζεται φυσικά στο περιβάλλον οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η καύση ορυκτών καυσίμων, η εξόρυξη και η μεταποίηση συντελούν στην απελευθέρωση υψηλών συγκεντρώσεων (Davidson., 1992).

Ο μόλυβδος έχει πολλές διαφορετικές βιομηχανικές, γεωργικές και οικιακές εφαρμογές. Σήμερα χρησιμοποιείται στην παραγωγή μπαταριών μόλυβδου-οξέος, πυρομαχικά, μεταλλικά προϊόντα και συσκευές για την προστασία ακτινών X. Έχει υπολογιστεί ότι περίπου 1.52 εκατομμύρια τόνοι μολύβδου χρησιμοποιήθηκαν για

διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές στις Ηνωμένες Πολιτείες το 2004. Από το ποσό αυτό, η παραγωγή μπαταριών μολύβδου-οξέος αντιστοιχούσαν στο 83% και η υπόλοιπη χρήση κάλυπτε μια σειρά προϊόντων όπως τα πυρομαχικά (3,5%), τα οξειδία χρωμάτων, γυαλιού, χρωστικών ουσιών και χημικών ουσιών (2,6%), και (1.7%) . (Patric., 2006).

Τα τελευταία χρόνια, η βιομηχανική χρήση μολύβδου έχει μειωθεί σημαντικά από χρώματα και κεραμικά προϊόντα, συγκόλληση και συγκόλληση σωλήνων [164]. Παρά την πρόοδο αυτή, έχει αναφερθεί ότι το 25% των σπιτιών στις Ηνωμένες Πολιτείες εξακολουθεί να έχει σημαντικά ποσοστά ρύπανσης με μολύβδο στη εσωτερική σκόνη και στο χώμα του προαύλιου χώρου .(Khan. et.al., 2008). Ο μολύβδος στη σκόνη και το χώμα συμβάλλει στην ανύψωση συγκέντρωσης μολύβδου στο αίμα των παιδιών που παίζουν με γυμνά χέρια σε μολυσμένα εδάφη. Σήμερα, η μεγαλύτερη πηγή μόλυνσης μολύβδου στα παιδιά προέρχεται από σκόνη και τις ακατάλληλες βαφές που χρησιμοποιούνται για την βαφή των εσωτερικών επιφανειών (Karaca. et. al., 2010).

2.4.1 Ο ΜΟΛΥΒΔΟΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Ο μολύβδος εμφανίζεται φυσικά στο εδάφος, συνήθως σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 10 έως 50 mg / kg εδάφους, Λόγω της ευρείας χρήσης μολυβδούχου χρώματος πριν από τα μέσα της δεκαετίας του 1970 και της μολυβδούχου βενζίνης πριν από τα μέσα της δεκαετίας του '80, σε συνδυασμό με διάφορες βιομηχανικές πηγές, τα αστικά εδάφη συχνά έχουν συγκεντρώσεις μολύβδου πολύ μεγαλύτερες από τα κανονικά επίπεδα .Αυτές οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται συχνά από 150 mg / kg έως και 10.000 mg / kg.(Davies, 1995). Ο μολύβδος δεν βιοαποικοδομείται ή εξαφανίζεται με την πάροδο του χρόνου, αλλά παραμένει σε εδάφη για χιλιάδες χρόνια. Έχει υπολογιστεί ότι η ημιζωή του μολύβδου κυμαίνεται μεταξύ 800 έως 6000 χρόνια (Kabata 2001).

Ο μολύβδος του εδάφους συγκρατείται σφικτά στις επιφάνειες σωματιδίων αργίλου και οργανικής ύλης. Συνεπώς, όταν προστίθεται στην επιφάνεια του εδάφους, τείνει να συσσωρεύεται στα ανώτερα 1 έως 2 ίντσες του εδάφους, εκτός εάν το έδαφος έχει διαταραχθεί από δραστηριότητες όπως εκσκαφές ή κατεργασία για γεωργική χρήση. Ο προστιθέμενος μολύβδος θα καταστεί πιο συγκεντρωμένος σε πολύ λεπτά σωματίδια εδάφους, τα οποία τείνουν να κολλούν στο δέρμα και τα ρούχα και να διασκορπίζεται ως αερομεταφερόμενη σκόνη (Aguilar 2004).

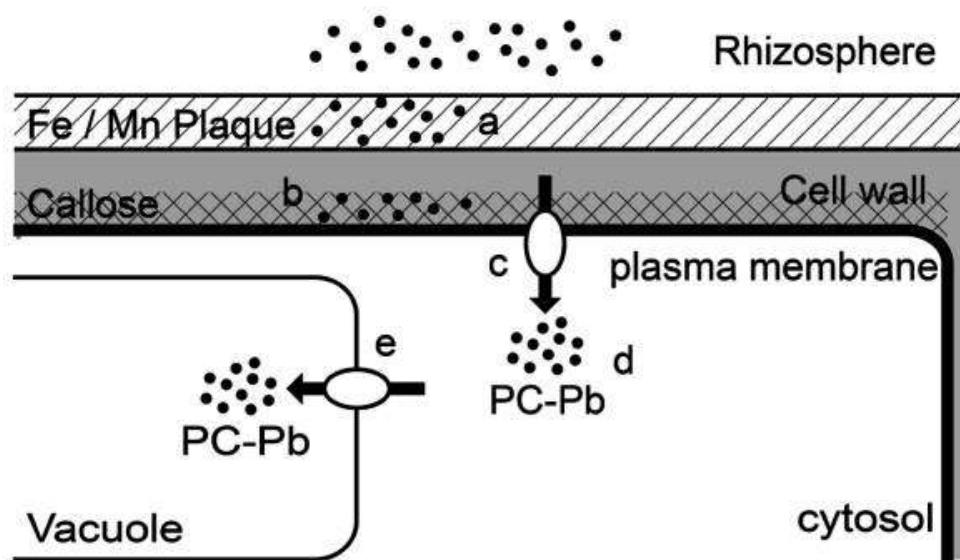
Ο μολύβδος στο έδαφος έχει την τάση να συνδυάζεται με άλλα χημικά στοιχεία του εδάφους και να σχηματίζει σταθερές ενώσεις όπως για παράδειγμα με το θείο που προκύπτει ο θειούχος μολύβδος (PbS). (Kabata – PendiasandPendias, 1992). Τα ελεύθερα ιόντα του μολύβδου εμπλέκονται σε πολλές διεργασίες όπως με οξειδία του Fe και του Mn. Κάποιες απ τις πιο γνωστές δυαλυτές ενώσεις του μολύβδου είναι : Pb(OH)₂, PbCO₃, Pb(PO₄)₂. Ένα άλλο κομμάτι του εδάφους που πλήττεται έντονα απ τον μολύβδο είναι η δραστηριότητα των εδαφικών μικροοργανισμών, η συσσώρευση Pb μειώνει ενζυμική δράση των μικροοργανισμών με αποτέλεσμα να ελαττώνεται ο ρυθμός αποικοδόμησης των οργανικών ουσιών (Alloway, 1995).

2.4.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΤΑ ΦΥΤΑ

Η έκθεση των φυτών ακόμη και σε χαμηλά επίπεδα μόλυβδου μπορεί να οδηγήσει σε δυσλειτουργίες του φυτικού κυττάρου. Ο Pb δεν είναι απαραίτητος στα φυτά δεδομένου ότι δεν βοηθάει σε καμία γνωστή φυσιολογική λειτουργία του φυτού (Garrido, 2002, Rascio, 20011).

Τα οπτικά συμπτώματα της τοξικότητας του μόλυβδου, είναι ταχεία αναστολή ανάπτυξης του ριζικού συστήματος, μειωμένη ανάπτυξη του φυτού, μαύρισμα της ρίζας και χλώρωση. (Khan, 2008). Ο μόλυβδος αναστέλλει τη φωτοσύνθεση, παρεμποδίζοντας την αναπνοή και τις ενζυμικές διεργασίες. Επίσης ανταγωνίζεται κάποια θρεπτικά στοιχεία και γενικά μειώνει κατακόρυφα την παραγωγή της συνολικής βιομάζας. Σε υψηλές συγκεντρώσεις ο μόλυβδος μπορεί τελικά να οδηγήσει σε κυτταρικό θάνατο. Τέλος από έρευνες έχει προκύψει ότι ο μόλυβδος επηρεάζει τους σπόρους των φυτών αναστέλλοντας ή μειώνοντας το ποσοστό βλάστησης (Bhattacharyya 2008).

Σε πειράματα που έγιναν σε φυτά ντομάτας έδειξαν ότι επηρεάστηκαν αρνητικά από την αύξηση των επιπέδων συγκεντρώσεων μόλυβδου μειώνοντας την ανάπτυξη του φυτού και του ριζικού συστήματος. Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν από κάποιες άλλες μελέτες στα φυτά *Pisum Sativum* και *Zea mays*, στα οποία παρατηρήθηκε μειωμένη ανάπτυξη της ρίζας, βλαστών και φύλλων (Ashraf 2007).



Εικόνα 5. Σχηματική αναπαράσταση της ριζικής απόκρισης στην τοξικότητα του μόλυβδου (Mouna et al., 2013).

2.4.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

Ο μόλυβδος θεωρείται ως ένας από τους πιο επικίνδυνους και σφρευτικούς περιβαλλοντικούς ρύπους που επηρεάζουν όλα τα βιολογικά συστήματα μέσω της έκθεσης του στον αέρα, το νερό και τις πηγές τροφίμων (Patraet.al., 2011). Η έκθεση

σε μόλυβδο προκαλεί κλινικές παθολογικές μεταβολές μέσω της τοξικότητας που εμφανίζεται στο νεφρικό και ενδοκρινικό σύστημα (Jadhav et al., 2007).

Ο μόλυβδος είναι ένας από τους παγκόσμιους περιβαλλοντικούς ρύπους, που απαντώνται ευρέως σε βιομηχανικές περιοχές. Ο συσσωρευμένος μόλυβδος είναι τοξικός στις περισσότερες χημικές μορφές του και εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της εισπνοής, της επαφής ή της κατανάλωσης μολυσμένου νερού και τροφής.(McDowell, 2003) Ωστόσο, λόγω του αργού ρυθμού εξάλειψής του, τα επιβλαβή επίπεδα μολύβδου μπορούν να συσσωρευθούν στους ιστούς μετά από παρατεταμένη έκθεση σε μικρές ποσότητες (Ercal, 2001). Ο μόλυβδος είναι ένα βαρύ μέταλλο που είναι τόσο δηλητηριώδες όσο και πανταχού παρόν, είναι ιδιαίτερα περιβαλλοντικά τοξικό και συναντάται σε όλα σχεδόν τα μέρη του κόσμου σε τρεις κύριες μορφές: μεταλλικό μόλυβδο, άλατα μολύβδου και οργανικό μόλυβδο που περιέχει άνθρακα (Ahamed, 2007).

Οι κύριες πηγές έκθεσης σε μόλυβδο είναι παραδοσιακά βενζίνη με μόλυβδο, βαφές με βάση το μόλυβδο και μπαταρίες. Η έκθεση σε μόλυβδο έχει αναγνωριστεί ευρέως ως σημαντικό πρόβλημα δημόσιας υγείας κατά τις τελευταίες δεκαετίες τα επίπεδα μολύβδου ελέγχονται αυστηρά λόγω των δυσμενών επιπτώσεών τους στην υγεία. (Sprivey, 2007). Η έκθεση σε μόλυβδο θεωρείται επιβλαβής και σχετίζεται με ανωμαλίες της συμπεριφοράς, ελλείψεις της ακοής, νευρομυϊκή αδυναμία και διαταραχές των γνωστικών λειτουργιών σε ανθρώπους (Flora, 2011).

Ο μόλυβδος επηρεάζει πολλές κυτταρικές διεργασίες και συστήματα ενζύμων σε όλο το σώμα, έχοντας διαφορετικούς πιθανούς μηχανισμούς δράσης. Οι περισσότερες έρευνες σχετικά με τη δηλητηρίαση με μόλυβδο επικεντρώνονται περισσότερο στις επιπτώσεις της τοξικότητας στο αιματολογικό, στο καρδιαγγειακό, στο νεφρικό και νευρολογικό σύστημα, (ATSDR, 2007) επιπλέον έρευνες έχουν αποδείξει ότι η έκθεση σε μόλυβδο θα μπορούσε να μειώσει τη γονιμότητα στους άνδρες. (Benoff, 2000)

Το καρδιαγγειακό σύστημα, επηρεάζεται άμεσα απ' την παρουσία μολύβδου και έμμεσα μέσω της δυσλειτουργίας των νευρικών και ορμονικών συστημάτων που σχετίζονται με αυτό.(Vaziri, 2004). Ο αγγειακός λείος μυς μπορεί να επηρεαστεί άμεσα από το μόλυβδο, περιορίζοντας τη δραστηριότητα της Na-K-ATPase, με μια σχετική αύξηση των επιπέδων του ενδοκυτταρικού ασβεστίου (Hwang, 2001).Ο μόλυβδος βρέθηκε επίσης να επηρεάζει την αρτηριακή πίεση. Η οξεία και η χρόνια δηλητηρίαση από μόλυβδο συμβάλλει στην αγγειακή και καρδιακή βλάβη καθώς και σε πιθανές θανατηφόρες συνέπειες όπως οι καρδιαγγειακές παθήσεις (Navas-Acien, 2007). Τελος η έκθεση σε χαμηλό επίπεδο μολύβδου μπορεί να προκαλέσει υπέρταση

Τα υψηλά επίπεδα μολύβδου (> 60 $\mu\text{g} / \text{dL}$) μπορούν να προκαλέσουν νεφρική δυσλειτουργία. Επίσης έχει αποδειχτεί ότι η χρόνια έκθεση σε χαμηλά επίπεδα μολύβδου (~ 10 $\mu\text{g} / \text{dL}$) μπορεί να προκαλέσουν το ίδιο αποτέλεσμα. Υπάρχουν δύο τύποι ανωμαλιών στη νεφρική λειτουργία: Οξεία και χρόνια νεφροπάθεια. Η νευρο τοξικότητα του μολύβδου σε υψηλό επίπεδο έκθεσης έχει τεκμηριωθεί καλά τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα ζώα (Grant 2008).

Τόσο το περιφερικό όσο και το κεντρικό νευρικό σύστημα επηρεάζονται από την έκθεση σε μόλυβδο. Στα παιδιά, το κεντρικό νευρικό σύστημα επηρεάζεται περισσότερο, ενώ στους ενήλικες οι επιπτώσεις είναι κυρίως στο περιφερειακό νευρικό σύστημα (Brent, 2006). Η εγκεφαλοπάθεια (προχωρημένος εκφυλισμός ορισμένων τμημάτων του εγκεφάλου) είναι μια κατάσταση που εκδηλώνεται σημαντικά όταν έρχεται σε επαφή με το μόλυβδο και τα κύρια συμπτώματα περιλαμβάνουν παραισθήσεις, ευερεθιστότητα, κακή προσοχή, μουντότητα, απώλεια μνήμης, κεφαλαλγία. Σε υψηλές εκθέσεις προέκυψαν πολύ πιο σοβαρές επιπτώσεις όπως παραλήρημα, κώμα, σπασμούς και έλλειψη συντονισμού (Flora, 2006).

Ωστόσο, τα μικρά παιδιά είναι ιδιαίτερα ευάλωτα στις νευρολογικές επιδράσεις που προκαλούνται από τη δηλητηρίαση από το μόλυβδο, καθώς το ανεπτυγμένο νευρικό σύστημα απορροφά μεγαλύτερο μέρος μόλυβδου σε σύγκριση με τους ενήλικες, έτσι η ποσότητα μόλυβδου που κυκλοφορεί στο οργανισμό τους και έρχεται σε επαφή με τον εγκέφαλο των παιδιών είναι σημαντικά μεγαλύτερη (Needleman, 2004). Τα παιδιά που έχουν εκτεθεί σε σχετικά ανεβασμένες συγκεντρώσεις μόλυβδου μπορεί να είναι υπερκινητικά, ευερέθιστα και να παρουσιάζουν έλλειψη προσοχής. Τα παιδιά με υψηλότερα επίπεδα δηλητηρίασης ενδέχεται να έχουν μειωμένη νοημοσύνη, καθυστερημένη ανάπτυξη, απώλεια ακοής και βραχυπρόθεσμη ικανότητα μνήμης. Τέλος, πολύ υψηλά επίπεδα μόλυβδου είναι σε θέση να προκαλέσουν ακόμη και μόνιμες βλάβες στον εγκέφαλο ακόμη και θάνατο (Cleveland et al., 2008).

Στο ανθρώπινο σώμα, τα οστά είναι η πρωταρχική θέση για την αποθήκευση μόλυβδου (Renner, 2010). Ο μόλυβδος αποθηκεύεται σε δύο τμήματα των οστών. Το πρώτο είναι μη ανταλλάξιμος και αποθηκεύεται βαθιά στον φλοιό των οστών και στο δεύτερο είναι ανταλλάξιμος και βρίσκεται στην οστική επιφάνεια. (Patrick, 2006).

Περίπου το 85-95% του μόλυβδου αποθηκεύεται στα οστά των ενηλίκων, ενώ στα παιδιά περίπου 70% ενώ το υπόλοιπο ανιχνεύεται σε μαλακούς ιστούς Η κινητοποίηση και η αποθήκευση μόλυβδου στα οστά στηρίζονται σε διάφορους παράγοντες όπως η ηλικία η δόση, η συγκέντρωση κ.τ.λ. (AlNaimi et al., 2011).

2.5 ΑΡΣΕΝΙΚΟ

Το αρσενικό είναι ένα χημικό στοιχείο που ανήκει στα μεταλλοειδή, έχει ατομικό αριθμό 33 και συμβολίζεται ως As. Είναι ένα ευρέως διαδεδομένο στοιχείο στον επιφανειακό φλοιό της Γης και υπάρχει σε μια μέση συγκέντρωση περίπου 5 mg / kg. Υπάρχουν πολλές πιθανές οδοί έκθεσης του ανθρώπου στο αρσενικό τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Το αρσενικό εμφανίζεται ως συστατικό σε περισσότερα από 200 ορυκτά, αν και κυρίως υπάρχει ως αρσενοπυρίτης. (Onishi 1969) Το αρσενικό υπάρχει σε πολλές καταστάσεις οξείδωσης, με το αρσενικά (III) και (V) να είναι οι πιο κοινές μορφές. Παρόμοια με πολλά μεταλλοειδή η σταθερότητα συγκεκριμένων ειδών αρσενικού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες pH στις οποίες υπάρχει. Εισαγωγή του αρσενικού στο πόσιμο νερό μπορεί

να συμβεί σε περιοχές όπου γεωθερμικά υγρά πλούσια σε αρσενικό εισέρχονται στα επιφανειακά ύδατα, π.χ. γεωθερμικά ενεργές περιοχές (Goldschmidt, 1954).

Οι μεταλλευτικές δραστηριότητες συνεχίζουν να παρέχουν πηγές περιβαλλοντικής ρύπανσης με αρσενικό. Επειδή τα ορυκτά του χρυσού περιέχουν και αρσενικό, υπάρχει κίνδυνος κινητοποίησης του αρσενικού κατά τις δραστηριότητες εξόρυξης χρυσού.

Η ρύπανση με αρσενικό στο περιβάλλον προκαλεί ένα σημαντικό παγκόσμιο κίνδυνο, εκτιμάται ότι 60-100 εκατομμύρια άνθρωποι, στην Ινδία αντιμετωπίζουν σήμερα τον κίνδυνο εμφάνισης ασθένειας που σχετίζεται με το αρσενικό ως αποτέλεσμα της κατανάλωσης μολυσμένου νερού (Ahmad, 2001, Chakrabortietal., 2002). Το αρσενικό είναι επίσης διαδεδομένη σε ορισμένες περιοχές της Κίνας, συμπεριλαμβανομένων των Shanxi, Xinjiang και InnerMongolia (Wangetal, 2000, Guoetal, 2001).

2.5.1 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΜΕ ΑΡΣΕΝΙΚΟ

Οι διαδικασίες εξόρυξης, τήξης και εμπλουτισμού των μεταλλευμάτων αποτελούν μείζονες πηγές ρύπανσης με αρσενικό παγκοσμίως. Το αρσενικό είναι ένα φυσικό συστατικό του μόλυβδου, ψευδαργύρου, χαλκού, και χρυσοφόρων ορυκτών έτσι κατά συνέπεια οι εργασίες εξόρυξης τους μπορεί να προκαλέσει ρύπανση του εδάφους και των υπόγειων υδάτων. Η συνηθέστερη πηγή αρσενικού σε τέτοια περιβάλλοντα προέρχεται από αρσενοπυρίτη και άλλα θειούχα μέταλλα που είναι εκτεθειμένα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (για παράδειγμα, με τοποθέτηση σε χωματερές ή χωματερές) (Madhavan&Subramanian, 2000). Επειδή το αρσενικό συνδέεται με το μέταλλευμα του χρυσού, η εξόρυξη μπορεί να συμβάλει στη ρύπανση των εδαφών. Στην πραγματικότητα, οι δραστηριότητες της εξόρυξης του χρυσού έχουν αναγνωριστεί ως κύρια πηγή ρύπανσης από αρσενικό σε πολλές περιοχές. Ο χρυσός είναι ένα σημαντικό εμπόρευμα που εξορύσσεται εκτενώς στην Αυστραλία, ιδιαίτερα στην πολιτεία της Βικτώριας, όπου οι αυξημένες συγκεντρώσεις αρσενικού συνδέονται με υπολείμματα εξόρυξης χρυσού. Σε πειράματα που έχουν γίνει στη περιοχή Zawar της Ινδία διαπιστώθηκε ότι το νερό στην είσοδο των μεταλλευτικών διεργασιών είχε περιεκτικότητα 3 mg / L. Ενώ στην έξοδο έφτανε σε περιεκτικότητα 130 mg / L αρσενικού. Πολλές άλλες περιοχές του κόσμου έχουν υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού στα εδάφη, τα ιζήματα και τα ύδατα ως αποτέλεσμα της δραστηριότητας εξόρυξης (Hinwood et al.,1998; Lambetal, 1996).

Η εξόρυξη μεταλλευμάτων δεν είναι ο μοναδικός ανθρωπογενής παράγοντας ρύπανσης με αρσενικό. Μια άλλη δραστηριότητα του ανθρώπου που επιβαρύνει το περιβάλλον με αρσενικό είναι τα εντομοκτόνα. Τα φυτοφάρμακα χρησιμοποιήθηκαν εκτενώς στους οπωρώνες πολλών χωρών από τα τέλη 1800s μέχρι την εισαγωγή του DDT στις αρχές της δεκαετίας του 1960. Η εκτεταμένη χρήση του παρελθόντος με ζιζανιοκτόνα, φυτοφάρμακα και εντομοκτόνα οδήγησαν στην ρύπανση του περιβάλλοντος κυρίως με τους παρακάτω τύπους αρσενικού : (PbAsO₄), (CaAsO₄), (MgAsO₄), (ZnAsO₄), [Zn(AsO₂)₂], [Cu (CH₃COO)₂·3Cu (AsO₂)₂] (Folkes et

al., 2001; Embrick et al., 2005; Brouwer et al., 2004; Wang and Mulligan, 2006). Η χρήση αυτού του φυτοφαρμάκου οδήγησε σε εκτεταμένη μόλυνση των επιφανειακών και υπόγειων εδαφών. Αν και η πλειονότητα της μόλυνσης αυτής είναι διάχυτης φύσης, εντοπίζονται περιοχές με μεγαλύτερο πρόβλημα. Η συγκέντρωση αρσενικού σε αυτές της περιοχές μπορεί να φτάσει έως και 30 περισσότερο απ' τα φυσιολογικά επίπεδα σε τιμές που κυμαίνεται από <0,5 έως 115 mg / kg (Smithetal, 2003).

2.5.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

Το αρσενικό είναι μια από τις 10 χημικές ουσίες με τη μεγαλύτερη επικινδυνότητα για τη δημόσια υγεία. Η έκθεση του ανθρώπου στο αρσενικό συμβαίνει μέσω των στοματικών, αναπνευστικών ή δερματικών οδών . Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ έχει μειώσει την επιτρεπόμενη συγκέντρωση αρσενικού σε πόσιμο νερό από 50 σε 10 ppb και αυτή η επιτρεπόμενη συγκέντρωση είναι πιθανό να μειωθεί περαιτέρω (Tchounwouetal, 1999).

Το αρσενικό έχει επιβεβαιωθεί ως ανθρώπινο καρκινογόνο που μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του δέρματος, του πνεύμονα και της ουροδόχου κύστης. Υπάρχουν επίσης αναφορές για τη σημαντική συσχέτισή του με τον καρκίνο του ήπατος και του προστάτη. Πρόσφατες μελέτες έχουν επίσης δείξει συσχέτιση του αρσενικού με προβλήματα διαβήτη, νευρολογικές δυσλειτουργίες, καρδιακές διαταραχές και εκφυλισμό του αναπαραγωγικού συστήματος . Η πλειοψηφία της έρευνας μέχρι σήμερα έχει εξετάσει την εμφάνιση καρκίνου μετά από υψηλή έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού. Ωστόσο, πολυάριθμες μελέτες έχουν αναφέρει ότι ίδιες επιπτώσεις στην υγεία μπορούν να προκληθούν από χρόνια έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις αρσενικού (Young, 2014).

Ο έλεγχος της συγκέντρωσης αρσενικού από τα ούρα θεωρείται ως ο πλέον χρήσιμος γενικός δείκτης, επειδή αντανακλά τις εκκρίσεις του πεπτικού και του αναπνευστικού συστήματος. Το αρσενικό που απορροφάται στο σώμα μετατοπίζεται και αποβάλλεται κυρίως μέσω των ούρων (Marchisetetal, 2012).

2.5.3 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΦΥΤΑ

Όπως και όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί έτσι και τα φυτά είναι συχνά ευαίσθητα τόσο στην έλλειψη όσο και στο υπερβολική διαθεσιμότητα κάποιων ιόντων βαρέων μετάλλων. Τα βαρέα μέταλλα είναι διαθέσιμα στα φυτών ως διαλυτά συστατικά του εδάφους (Blaylock & Huang, 2000). Υπάρχουν κάποια βαρέα μέταλλα που είναι απαραίτητα στα φυτά για την ανάπτυξη και συντήρησή τους, υπερβολικές όμως ποσότητες μπορούν να καταστούν τοξικές (Djingona & Kuleff, 2000) . Άλλα βαρέα μέταλλα όπως το Pb, Cd, Hg και As, που απορροφούνται από τους φυτικούς οργανισμούς δεν παίζουν κανένα ευεργετικό ρόλο στην ανάπτυξη των φυτών αντίθετα οι ανεπιθύμητες συνέπειές τους είναι εμφανείς ακόμα σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (Kibra, 2008).

Καθώς τα μέταλλα δεν μπορούν να διασπαστούν, οι συγκεντρώσεις εντός του φυτού συσσωρεύονται με αποτέλεσμα όταν υπερβαίνουν κάποια κρίσιμα επίπεδα, υπάρχουν άμεσες όσο και έμμεσες από τοξικές επιδράσεις. Η άμεσες συνέπειες των βαρέων μετάλλων περιλαμβάνει αναστολή των κυτταροπλασματικών ενζύμων και βλάβη στις κυτταρικές δομές (Assche & Clijsters, 1990; Jadia & Fulekar, 1999). Η έμμεσες τοξικές επιδράσεις είναι η αντικατάσταση βασικών θρεπτικών ουσιών, με βαρέα μέταλλα και (Taiz & Zeiger, 2002) αρνητική επίδραση στην ανάπτυξη και τις δραστηριότητες των μικροοργανισμών του εδάφους. Η μείωση του αριθμού των ωφέλιμων μικροοργανισμών του εδάφους λόγω της υψηλής συγκέντρωσης μετάλλων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της αποσύνθεσης της οργανικής ύλης με αποτέλεσμα τη μικρότερη γονιμότητα του εδάφους. Αυτές οι τοξικές επιδράσεις (τόσο άμεσες όσο και έμμεσες) οδηγεί σε μείωση της ανάπτυξης των φυτών, η οποία τελικά οδηγεί στο θάνατο ενός φυτού (Schaller & Diez, 1991).

Η επίδραση της τοξικότητας στην ανάπτυξη των φυτών διαφέρει ανάλογα με το μέταλλο. Για παράδειγμα σε συγκεντρώσεις Hg παρατηρείται μείωση ύψους ενώ σε Cd τα αποτελέσματα της φυτοτοξικότητας είναι μειωμένη ανάπτυξη των ριζών, σχετικές έρευνες για τις επιπτώσεις στα φυτά έχουν διεξαχθεί για όλα τα βαρέα μέταλλα. Η μόλυνση των φυτών από βαρέα μέταλλα αποτελεί κρίσιμη περιβαλλοντική ανησυχία λόγω των δυνητικών δυσμενών οικολογικών επιπτώσεών τους. Τέτοια τοξικά στοιχεία θεωρούνται ως ρύποι εδάφους λόγω της εκτεταμένης εμφάνισής τους και της χρόνιας τοξικής τους επίδρασης στα φυτά (Hussain et al., 2013).

| Βαρέα μέταλλα | Φυτό | Τοξική Επίδραση |
|---------------|--|--|
| AS | <i>Oryza sativa</i> <i>Lycopersicon esculentum</i> | Μείωση της βλάστησης των σπόρων, μείωση ύψους, μείωση της ε Μειωμένη απόδοση καρπών. μείωση του νωπού βάρους των φύλλων (Marin et al., 1993; Abedin et al., 2002). Μειωμένη απόδοση καρπών. μείωση του νωπού βάρους των φύλλων(Barrachina et al., 1995) |
| Cd | <i>Triticum sp.</i> <i>Zea mays</i> | Μείωση της βλάστησης των σπόρων. μείωση της εγκατάστασης θρεπτικών συστατικών μειωμένο μήκος βλαστών και ρίζας (Ahmad et al., 2012; Yourtchi & Bayat, 2013). Μειωμένη ανάπτυξη βλαστών. αναστολή της ανάπτυξης των ριζών (Wang et al., 2007). |
| Co | <i>(Lycopersicon esculentum</i> <i>Raphanus sativus</i> | Μείωση της περιεκτικότητας σε θρεπτικά συστατικά των φυτών (Jayakumar et al., 2013). Μείωση της περιεκτικότητας χλωροφύλλη, μείωση των φυτικών αμινοξέων και της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες (Jayakumar et al., 2007). |
| Cr | <i>Triticum sp.</i> <i>Allium cepa</i> | Μειωμένη ανάπτυξη βλαστών και ριζών (Sharm & Sharma, 1993; Panda & Patra, 2000) Αναστολή της διαδικασίας βλάστησης. Μείωση της φυτικής βιομάζα (Nematshahi et |

| | | |
|----|---|---|
| | | al., 2012). |
| Cu | <i>Polygonum c Onvolvulus</i> <i>Chloris gayana</i> | Θνησιμότητα φυτών. μειωμένη παραγωγή βιομάζας και σπόρων (Kjaer & Elmegaard, 1996). Μείωση της ανάπτυξης των ριζών (Sheldon & Menzies, 2005).. |
| Hg | <i>Oryza sativa</i> <i>Lycopersicon esculentum</i> | Μείωση του ύψους των φυτών (Kibra, 2008; Du et al., 2005). Μείωση της ανθοφορίας και του βάρους των καρπών (Sheakar et al., 2011). |
| Mn | <i>Lycopersicon esculentum</i> <i>Mentha spicata</i> | Μείωση της χλωροφύλλης (Shenker, 2004). Μείωση της περιεκτικότητας σε χλωροφύλλη α και καροτενοειδές. (Asrar et al., 2005) |
| Ni | <i>Cajanus cajan</i> | Μειωμένη ενζυμική δραστηριότητα που επηρεάζει τον κύκλο Calvin και την σταθεροποίηση του CO ₂ (Sheoran et al., 1990) |
| Pb | <i>Thespesia populnea</i> | Μείωση του αριθμού και της επιφάνειας των φύλλων. (Kabir et al., 2009) |
| Zn | <i>Pisum sativum</i> | Μείωση της περιεκτικότητας χλωροφύλλης, αλλοίωση της Δομής του χλωροπλάστη, μείωση του φωτοσυστήματος II, μειωμένη ανάπτυξη φυτών (Doncheva et al., 2001) |

Πίνακας 4. Η επίδραση της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων στα φυτά (Yadav, 2010; Ovecka & Takac, 2014; Mustafa & Komatsu, 2016).

2.6 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Τα φυτά που είναι υπερσυσσωρευτές μετάλλων είναι ένα σπάνιο καθώς και πολύπλοκο φαινόμενο που τις περισσότερες φορές περιγράφονται ως οργανισμοί μειωμένης σύνθεσης βιομάζας και υψηλής βιοσυγκέντρωσης μετάλλων. Για να καταφέρουν οι υπερσυσσωρευτές να προστατεύονται απ' την φυτοτοξικότητα των μετάλλων έχουν αναπτύξει μηχανισμούς που είτε περιορίζουν τα μεταλλικά στοιχεία σε θέσεις που είναι αβλαβής στο εσωτερικό τους είτε μεσοσυμπλοκοποίησης γίνεται απενεργοποίηση της δράσης των μεταλλικών στοιχείων εμποδίζοντας τα έτσι να διατάξουν τις φυσικές λειτουργίες του φυτού (Shah & Nongkynrih, 2007).

2.6.1 ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΡΙΖΟΣΦΑΙΡΑ

Η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος καθώς και η πρόσληψη τους από τους υπερσυσσωρευτές εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που έχουν να κάνουν κυρίως με το έδαφος, για παράδειγμα από το pH, την περιεκτικότητα σε μέταλλα, την οργανική ουσία που υπάρχει, την εδαφική ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων.

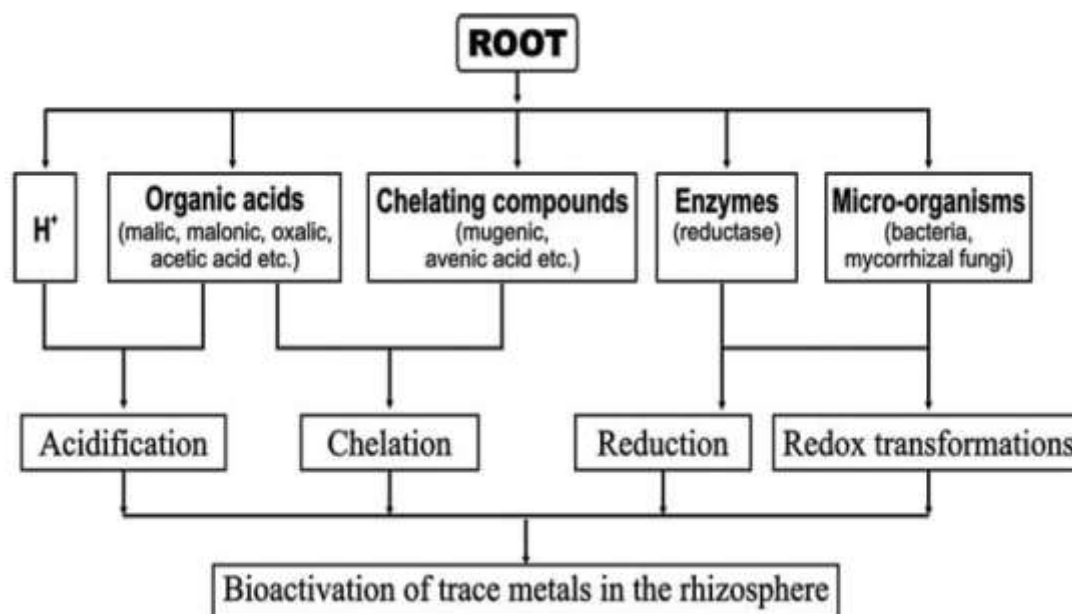
Εκτός του εδάφους σημαντικό ρόλο στην βιοδιαθεσιμότητα των μεταλλικών στοιχείων παίζουν και τα χαρακτηριστικά του νερού όπως το δυναμικό οξειδοαναγωγής καθώς και οι μικροοργανισμοί (Abou et al., 2006; Black et al., 1993; Souza et al., 1999; Yang et al., 2014).

Οι μικροοργανισμοί είναι είτε ελεύθεροι στο έδαφος, είτε συμβιώνουν μαζί με το ριζικό σύστημα του φυτού. Αυτή η αλληλεπίδραση βελτιώνει την μεταλλική βιοδιαθεσιμότητα στην περιοχή της ριζόσφαιρας. (Salt&Rauser, 1995) Έχει αποδειχθεί ότι οι μικροοργανισμοί του εδάφους συμβάλουν στην φυτοσυσσωρευση με τους εξής τρόπους:

- 1) Καταλύουν μετασχηματισμούς οξειδοαναγωγής που οδηγούν στην αλλαγή τις διαθεσιμότητας των μετάλλων (Salt&Rauser, 1995)
- 2) Εκκρίνουν οργανικές ενώσεις που διεγείρουν την βιοδιαθεσιμότητα και την απορρόφηση των μεταλλικών ιόντων π.χ. Mn^{2+} , Cd^{2+} (Salt&Rauser, 1995)
- 3) Οι συμβιωτικοί μικροοργανισμοί του φυτού ενισχύουν την απορροφητική ικανότητα του ριζικού συστήματος (Khanet. al., 2000)
- 4) Αυξάνουν την διαλυτότητα καπίων μετάλλων με αποτέλεσμα να γίνονται πιο βιοδιαθεσιμα. Πειράματα που έγιναν με τον υπερσυσσωρευθη *T.Caerylescens* έδειξαν ότι μέσω της μικροβιακής δραστηριότητας υπήρξε μεγάλη αύξηση απορρόφησης Zn (Whiting et al., 2001)

Ένας άλλος καθοριστικός παράγοντας στην βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων είναι η οξύτητα στην περιοχή της ριζόσφαιρας. Έτσι πολλά φυτά υπερσυσσωρευτες, μέσω του ριζικού τους συστήματος, εκκρίνουν οργανικά οξέα όπως μηλικό, οξαλικό οξύ καθώς και πρωτόνια ώστε να μειώσουν το pH της εδαφικής περιοχής. Η πτώση του pH έχει σαν συνέπεια μείωση προσρόφησης των μετάλλων στα εδαφικά σωματίδια με αποτέλεσμα να υπάρχει αύξηση στο εδαφικό διάλυμα καθιστώντας τα βαρεα μέταλλα διαθέσιμα στα φυτά (Maet. al., 2001; Bernalet. al., 1994; Ross, 1994).

Κάποια φυτά υπερσυσσωρευτες έχουν την ικανότητα να απελευθερώνουν αμινοξέα όπως μουγινεϊκό οξύ όταν αντιληφθούν ότι υπάρχει έλλειψη ενός μεταλλικού θρεπτικού στοιχείου, με αυτόν τον τρόπο αυξάνουν των βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων όπως στην περίπτωση του σιδηρού, αλουμίνιου και ψευδαργύρου (Fan et al., 1993; Kinnersely, 1993).



Εικόνα 6. Μηχανισμοί αποδόμησης ρύπων (Yang et al., 2014).

2.6.2 Οι μεταφορείς των βαρέων μετάλλων στους υπερσυσσωρευτές

Υπάρχει ένα μεγάλο εύρος πρωτεϊνών που εμπλέκονται στην μεταφορά των βαρέων μετάλλων στο εσωτερικό των φυτικών οργανισμών. Τα μέταλλα αφού προσδεθούν στο κυτταρικό τοίχωμα των ριζών ξεκινάει η μεταφορά τους μέσω της κυτταρικής μεμβράνης από εξειδικευμένους μεταφορείς. Οι οικογένειες των μεταφορέων είναι πολλές, οι πιο σημαντικές από αυτές είναι η ZIP, NRAMPs, HMA, φητοχηλατινες.

I. Οικογένεια ZIP

Είναι μια απ' της σημαντικότερες οικογένειες μεταφορέων που εμπλέκονται στην μετακίνηση των μετάλλων (Nishida et. al., 2008). Η οικογένεια μεταφορέων ZIP έχει τακτοποιηθεί σε πολλά φυτικά είδη καθώς και βακτήρια – μύκητες (Guerinot, 2000). Τις περισσότερες φορές οι μεταφορείς της οικογένειας ZIP ενεργοποιούνται στο ριζικό σύστημα του φυτού και στον βλαστό όταν το φυτό βρίσκεται σε κατάσταση stress λόγω έλλειψης μετάλλων (Nishida et. al., 2008) Έχουν ανακαλυφθεί πάνω από 25 μεταφορείς ZIP που συμβάλουν στη μεταφορά μετάλλων όπως το Fe, Zn, Cd, Mn (Grotz et al., 1998). Ο πρώτος μεταφορέας που εντοπίστηκε ήταν ο IRT1 ο οποίος είναι υπεύθυνος για την μεταφορά Fe (Eide et al., 1996; Vert et al., 2002).

Πολλοί μεταφορείς μετάλλων παρουσιάζουν χαμηλή εκλεκτικότητα, έτσι για παράδειγμα ο μεταφορέας ATIR1 μπορεί να μεταφέρει Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} (Korshunova et al., 1999). Οι πρωτεΐνες ZRT1 και ZRT2 χρησιμοποιούνται για την μετακίνηση Zn. (Guerinot, 2000; Manara, 2012)

Παρόλο που στους υπερσυσσωρευτές η οικογένεια ZIP είναι απαραίτητη για την ενισχυμένη συσσώρευση μετάλλων δεν είναι επαρκής από μόνη της για να κάνει ένα φυτό υπερσυσσωρευτή (Kramer et al., 2007).

II. Οικογένεια NRAMP

Οι μεταφορείς μετάλλων της οικογένειας NRAMP έχει αποδειχθεί ότι μεταφέρουν ένα ευρύ φάσμα μετάλλων όπως Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} σε φυτικά είδη καθώς και σε βακτήρια και μύκητες. (Nevo, 2006) Στα φυτά οι μεταφορείς NRAMP ενεργοποιούνται στις ρίζες και στους βλαστούς, μετακινώντας μεταλλικά ιόντα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης και του τονοπλάστη (Kramer et al., 2007). Στο φυτό *A.thaliana* βρέθηκε ότι οι μεταφορείς NRAMP 1, 3, 4 ευθύνονται για την μεταφορά του Fe, Mn, Cd, ο μεταφορέας NRAMP 6 έχει την ικανότητα μεταφοράς μόνο Cd ενώ η λειτουργία του μεταφορέα NRAMP 2 είναι ακόμα άγνωστη. (Sasaki et al., 2012) Στο είδος *Thlaspi japonicum* το οποίο είναι υπερσυσσωρευτής Ni εξακριβώθηκε ότι ο μεταφορέας NRAMP 6 συνέβαλε σε μεγάλο βαθμό στην μεταφορά μόνο του Ni και όχι άλλων μετάλλων (Lin & Aarts, 2012).

III. Οικογένεια HMA (Heavy Metal Transporting)

Η οικογένεια HMA εμπλέκεται στην μεταφορά μεταλλικών ιόντων μεταξύ των κυτταρικών περιοχών του κυτταροπλάσματος και των αγγειακών ιστών xylem. Εκτός από μεταφορείς μετάλλων όπως το Cd και Zn λειτουργούν και ως αντλίες αφαίρεσης μεταλλικών ιόντων (Mills et al., 2003). Σε μελέτες που έχουν γίνει στο *Oryza sativa* διαπιστώθηκε ότι η πρωτεΐνη HMA2 μεταφέρει το Zn στους αναπτυσσόμενους ιστούς του φυτού. (Yamajiet et al., 2013)

Στους υπερσυσσωρευτές όπως ο *T. caerulea* χρησιμοποιούνται έντονα πρωτεΐνες της οικογένειας HMA προκειμένου να μεταφερθούν τα βαρέα μέταλλα, πιο συγκεκριμένα από μελέτες που έχουν γίνει διαπιστώθηκε ότι η πρωτεΐνη HMA4 μεταφέρει τα μέταλλα από το ριζικό σύστημα των φυτών στους βλαστούς ενώ η HMA3 είναι υπεύθυνη για την μετατόπιση των μετάλλων όπως το Cd στα φύλλα. (Xu et al., 2010; Miyadate et al., 2011)

IV. Φυτοχηλατίνες (Phytochelatins)

Οι φυτοχηλατίνες είναι απ' τις πιο γνωστές οικογένειες μεταφορέων που παράγονται όταν το φυτό στρεσαριστεί από βαρέα μέταλλα. Έχουν την δυνατότητα να δεσμεύουν τα μέταλλα με σουλφυδρικές ομάδες κυστεϊνών και να τα μεταφέρουν στην περιοχή του χυμοτόπιού όπου είτε αδρανοποιούνται είτε επαναχρησιμοποιούνται. Η ενεργοποίησή τους γίνεται απ ένα μεγάλο εύρος μετάλλων όπως Cd, Cu, Zn, Ag, Au, Hg, Pb. (Rausser, 1995) Η γενική δομή τους είναι (c-Glu-Cys) nGly (n = 2-11) και εντοπίζονται τόσο σε φυτά όσο και σε μύκητες. (Cobbett & Goldsbrough, 2002)

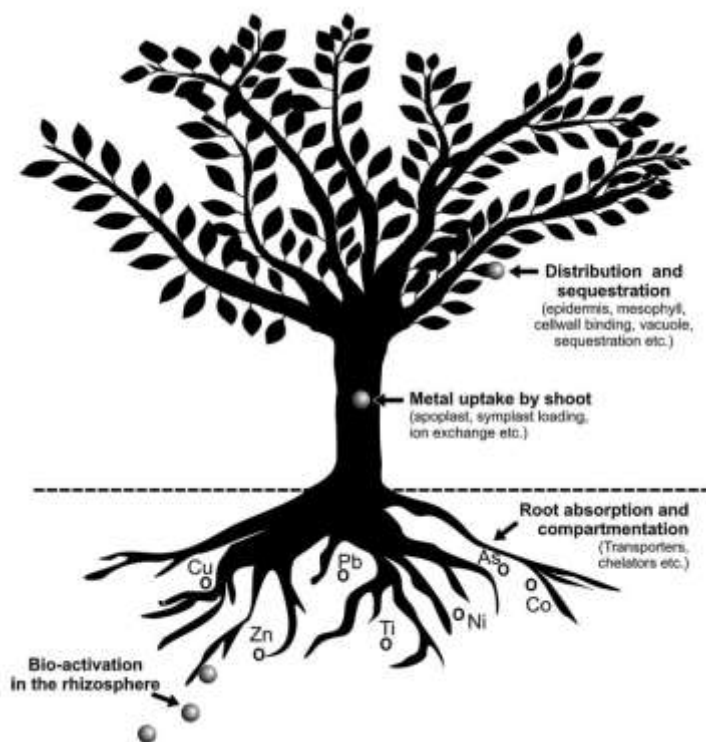
2.6.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Όταν τα βαρέα μέταλλα μετακινηθούν στα κύτταρα του υπέργειου τμήματος του φυτού, τοποθετούνται σε συγκεκριμένες θέσεις στις οποίες δεν μπορούν να βλάψουν τις ζωτικές κυτταρικές διεργασίες. Οι θέσεις αυτές είναι το κυτταρικό τοίχωμα, που παίζει σημαντικό ρόλο στην αποτοξίνωση των υπερσυσσωρευτών από μέταλλα όπως το Ni, Zn, Cd, το χυμοτόπιο το οποίο απομονώνει τα βαρέα μέταλλα ώστε μην αλληλοεπιδρούν με μεταβολικές διεργασίες του φυτού, επίσης οι επιδερμικοί ιστοί συμβάλουν στον περιορισμό των μεταλλικών ιόντων (Rauser, 1999; Abou et al., 2006; Bennett et al., 2003; Heath et al., 1997).

Τα οργανικά οξέα και αμινοξέα μπορούν να δεσμεύσουν βαρέα μέταλλα υπό μορφή συμπλόκων και να τα μεταφέρουν σε θέσεις που περιορίζουν την φυτοτοξική τους δράση συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μηχανισμός αδρανοποιήσεως τους. Το μηλικό, κιτρικό καθώς και οξαλικό οξέα μεταφέρουν τα μεταλλικά ιόντα σε απομονωμένες θέσεις όπως στο χυμοτόπιο μέσω ειδικών μεταφορέων όπως ο ZAT1. Το κιτρικό οξύ το οποίο συντίθεται στους φυτικούς οργανισμούς μέσω του ενζύμου της κιτρικής σιθάσης έχει την ικανότητα να χυλοποιεί το Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} . Το μηλικό οξύ χυλοποιεί ιόντα του Zn καθιστώντας τα φυτά που το παράγουν ανθεκτικά στο Zn. (Ryu et al., 2003; Van et al., 1999)

Επιπλέον οι φυτικοί οργανισμοί διαθέτουν αμινοξέα ικανά να χυλοποιούν βαρέα μέταλλα με αποτέλεσμα να δίνουν στα φυτά μεγαλύτερη αντοχή σε τοξικά επίπεδα μεταλλικών ιόντων. Η ιστιδίνη είναι ένα απ τα πιο σημαντικά ελευθέρως αμινοξέα για το μεταβολισμό των βαρέων μετάλλων. Σε φυτά υπερσυσσωρευτές Ni όπως το *Alyssumlesbiacum* παρατηρήθηκε έντονη αύξηση παραγωγής ιστιδίνης όταν το φυτό εκτίθενται σε μεγάλες συγκεντρώσεις Ni. (Callahan et al., 2006; Kramer et al., 1996) Η νικοτιαναμίνη είναι ένα παράγωγο αμινοξέος που έχει την δυνατότητα να αδρανοποιεί μέταλλα όπως το F, Cu, Zn και στην συνέχεια να τα συσσωρεύει στο χυμοτόπιο. Η λειτουργία της νικοτιαναμίνης έχει εξακριβωθεί και από πειράματα που είχαν γίνει σε μεταλλαγμένα φυτά ντομάτας που έπειτα από παύση της λειτουργίας του γονιδίου της παρατηρήθηκε ανώμαλη κατανομή του Fe και του Cu στο εσωτερικό του φυτού. (Shojima et al., 1990; Stephan et al., 1996; Pich et al., 1997; Treeby et al., 1989; Scholz et al., 1985)

Τέλος το φυτικό οξύ είναι μια ακόμα γραμμή άμυνας των φυτών προκειμένου να περιορίσουν τις τοξικές επιδράσεις των μεταλλικών ιόντων. Το φυτικό οξύ περιλαμβάνει 6 φωσφορικές ομάδες οι οποίες του επιτρέπουν την χυλοποίηση με μέταλλα όπως Fe, Mg, Zn, Mn. Ως εκ τούτου η σύνθεση του φυτικού οξέος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην αποτοξίνωση του φυτικού οργανισμού. (Mikus et al., 1992)



Εικόνα 7. Μετακίνηση βαρέων μετάλλων στους φυτικούς ιστούς (Yanget. al., 2014)

2.6.4 ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΤΙΣ ΦΥΤΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ ΜΕ ΤΟΥΣ ΥΠΕΡΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ

Η αποτελεσματικότητα της φυτοσυσσωρευσης καθορίζεται από δυο βασικούς παράγοντες

- 1) Την παραγωγή βιομάζας
- 2) Των συντελεστή βιοσυσσωρευσης μεταλλικών ιόντων

Ο συντελεστής βιοσυγκέντρωσης ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης μετάλλων στους βλαστούς των φυτών προς τη συγκέντρωση των μετάλλων στο έδαφος και είναι ένα μέτρο της ικανότητας των φυτών να απορροφούν τα μέταλλα και να τα μεταφέρουν στα συγκομιζόμενα μέρη τους. Η φυτοσυσσωρευση δεν είναι εφικτή όταν ο συντελεστής βιοσυσσωρευσης είναι μικρότερος από 1.

Το έργο να φυτοσυσσωρευσης μπορεί να αξιολογηθεί με βάση την ποσότητα των μετάλλων που απομακρύνονται από το έδαφος σε σχέση με τη συνολική ποσότητα που υπάρχει στο έδαφος και το συνολικό χρόνο που απαιτείται για την αποκατάσταση. Ο υπολογισμός αφαίρεσης μιας συγκεκριμένης ποσότητας μετάλλου από το έδαφος σε μπορεί να γίνει με τον τύπο :

$$A = VDCv$$

Οπού A η ποσότητα μετάλλου που θα αφαιρεθεί (mg/ha), V το βάθος του εδάφους (m/ha), D η πυκνότητα του εδάφους (kg/m³), C_v προκαθορισμένη συγκέντρωση (mg/kg)

Ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της προκαθορισμένης μείωσης της συγκέντρωσης του μετάλλου στο εδάφους υπολογίζεται με τον τύπο.

$$t = A / PB$$

όπου όπου t είναι ο χρόνος (έτη), P είναι η συγκέντρωση μετάλλων καλλιέργειας (mg / kg ξηρής μάζας) , και B είναι η ετήσια παραγωγή βιομάζας (kg ξηρής μάζας / ha / έτος). (McGrath&Zhao, 2003; Nevelet. al., 2007)

2.6.5 ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ ΦΥΤΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ

Η επιτυχία της φυτοσυσσωρευσης εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του εδάφους, των μετάλλων και των φυτών. Ωστόσο, η χαμηλή βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων, η χαμηλή βιομάζα των περισσότερων φυσικών υπερσυσσωρευτών και η περιορισμένη μετατόπιση βαρέων μετάλλων στους βλαστούς περιορίζουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Έτσι προκειμένου να επιλυθούν αυτοί οι περιοριστικοί παράγοντες μπορούν να εφαρμοστούν οι ακόλουθες στρατηγικές :

1) Χημικές θεραπείες

Περιλαμβάνει την προσθήκη φυσικών ή χημικών ουσιών προκειμένου να αυξηθεί η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος. Αυτές οι ενώσεις σχηματίζουν σύμπλοκα με το μέταλλο, αυξάνοντας έτσι τη συγκέντρωση στο διάλυμα εδάφους και διευκολύνοντας τη μετατόπιση του στην βιομάζα του φυτού (Liu, 2000).

2) Αγρονομικές Πρακτικές

Η αποτελεσματική φυτοσυσσωρευση απαιτεί την ανάπτυξη των βέλτιστων πρακτικών διαχείρισης του εδάφους. Οι περισσότερες αγρονομικές πρακτικές μειώνουν το pH του εδάφους ώστε να αυξηθεί η πρόσληψη μετάλλων από τους υπερσυσσωρευτές και αυξάνουν την παραγωγή βιομάζας. Οι τροποποιήσεις περιλαμβάνουν λιπάσματα, ανόργανα οξέα και στοιχειακό θείο. (Vamerali et al., 2014; Salisbury & Ross, 1978)

3) Γενετική Βελτίωση

Η εφαρμογή της γενετικής μηχανικής για την ενίσχυση της φυτοσυσσωρευσης αποσκοπεί στην αύξηση της ικανότητας των φυτών να ανέχονται, να συσσωρεύουν και να μεταβολίζουν μεγαλύτερη ποσότητα ρύπων. Η ανοχή και η συσσωρευση είναι σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητες ιδιότητες, έτσι θα πρέπει να είναι και τα δύο να ενταχθούν ξεχωριστά τις ιδιότητες των φυτών :

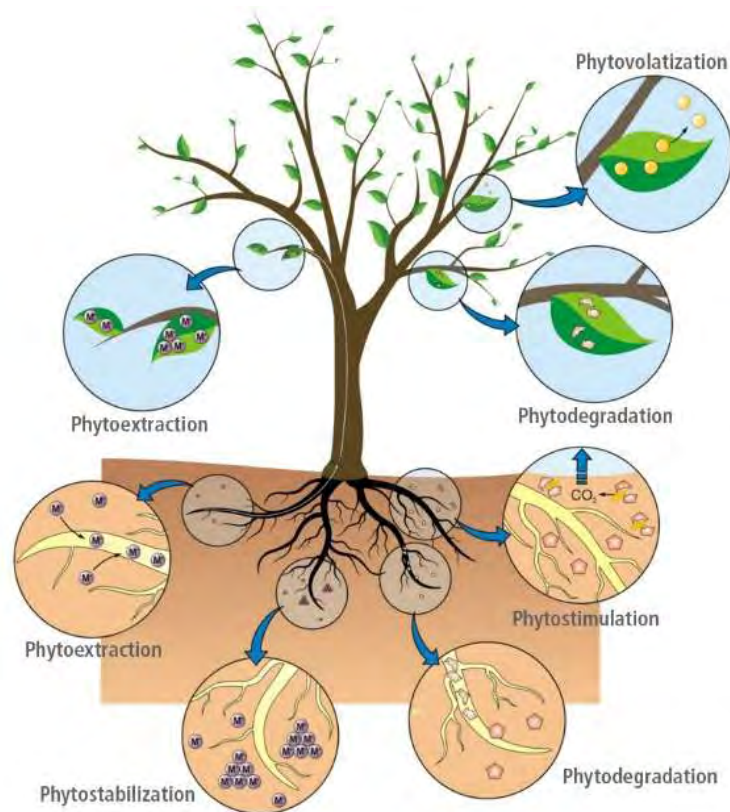
- i) αυξάνοντας τους υπερσυσσωρευτές χαμηλής βιομάζας σε ταχέως αναπτυσσόμενες ποικιλίες υψηλής βιομάζας
- ii) εισάγοντας χαρακτηριστικά γνωρίσματα υπερδιέγερσης μετάλλων σε ταχέως αναπτυσσόμενα φυτά υψηλής βιομάζας (Karenlampiet. al., 2000; Eapenet. al., 2005)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ

Η φυτοεξυγίανση γνωστή και ως βοτανική αποκατάσταση ή πράσινη αποκατάσταση είναι μια απ' τις λεγόμενες εναλλακτικές μεθόδους καθαρισμού μολυσμένων εδαφών από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Cutcheon & Jørgensen, 2008.) Πιο συγκεκριμένα η φυτοεξυγίανση ορίζεται ως η μέθοδος στην οποία χρησιμοποιούνται φυτικοί οργανισμοί καθώς και μικροοργανισμοί εδάφους προκειμένου να γίνει αφαίρεση, συγκράτηση ή αποδόμηση των περιβαλλοντικών ρύπων (Miller, 1996; Maegher, 2000; Ali et al., 2013).

Είναι μια απ' τις αναδιδόμενες τεχνολογίες που θεωρείται βιώσιμη και μπορεί να συνδυαστεί με τις παραδοσιακές μεθόδους για την απολεσματικότερη απομάκρυνση των μολυσματικών ουσιών του εδάφους (Cunningham, 1996; Hekmisaari et al., 2007; Khalid et al., 2017). Επίσης η εφαρμογή της βελτιώνει τις φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες των εδαφών (Miller, 1996).



The various ways plants can decontaminate soil.

Source: <http://bit.ly/2p2YAz>

Εικόνα 8. Τεχνικές φυτοεξυγίανσης (Paul, 2014).

Η φυτοεξυγίανση αντίθετα με τις συμβατικές μεθόδους αποκατάστασης εδαφών που απαιτούν υψηλό κόστος είναι μια οικονομική μέθοδος φιλική προς το περιβάλλον που χρησιμοποιεί τις φυσικές ιδιότητες των φυτών (UNEP, 2002). Η μέθοδος της φυτοεξυγίανσης χρησιμοποιεί τα φυτά για την *insitu*, απορρύπανση των εδαφών.

Η φυτοεξυγίανση μπορεί να εφαρμοστεί σε διάφορες περιβαλλοντικές μολύνσεις όπως αυτές των ανόργανων ρύπων (βαρέα μέταλλα, φυτοφάρμακα, μεταλλοειδή, ραδιονουκλidia) καθώς και των οργανικών (McGrath et al., 2002; Wu et al., 2007; Wu et al., 2012; Jadia, 2009). Η πολλαπλή διαχείριση ρύπων καθιστά την φυτοεξυγίανση μια πολύ αποδοτική και ελκυστική επιλογή για τον καθαρισμό των εδαφών (Raskin & Ensley, 2000; Marmiroli & McCutcheon, 2003).

Η μέθοδος της φυτοεξυγίανσης βασίζεται στη διαπίστωση ότι οι φυτικοί οργανισμοί είναι σε θέση να απορροφούν και να διασπών οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Τα φυτά λόγω της αδυναμίας τους να μετακινηθούν αναγκάστηκαν να αναπτύξουν αμυντικούς μηχανισμούς ώστε να διαχειρίζονται τις τοξικές ενώσεις που μπορεί να υπάρξουν στο περιβάλλον τους όπως βαρέα μέταλλα. Οι μηχανισμοί διαχείρισης των τοξικών ρύπων από τα φυτά, περιλαμβάνουν την επιλεκτική απορρόφηση των συστατικών απ' το έδαφος, την ικανότητα μετακίνησης και απομόνωσης των τοξικών ουσιών στο εσωτερικό τους και τις μεταβολικές διεργασίες που βοηθούν στην αδρανοποίηση των τοξικών ουσιών.(78)Η ποικιλία των φυτικών οργανισμών που είναι σε θέση να επιλέγουν για την διαδικασία της φυτοεξυγίανσης είναι μεγάλη.(Marmiroli, 2003; Orcutt & Nilsen, 2000)

Η φυτοεξυγίανση για να είναι επιτυχής θα πρέπει να επιλέγονται φυτά που να έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν και να αποθηκεύουν υψηλής συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων (Parmar & Singh, 2015; Ramajaneyulu et al., 2017). Αυτά τα είδη φυτών έχουν την δυνατότητα να συσσωρεύουν 50-100 φορές μεγαλύτερες ποσότητες βαρέων μετάλλων στους ιστούς σε σύγκριση με τα καλλιεργούμενα φυτά και ονομάζονται υπερ-συσσωρευτές. Ο όρος υπερ-συσσωρευτής χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τον Brooks το 1977 και περιέγραφε τα φυτά που συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες Ni (Rascio & Navari, 2011).

Τα φυτά με αυτή την ικανότητα εντοπίζονται σε πολλές οικογένειες του φυτικού βασιλείου και έχουν υπολογιστεί 400. Ο κοινός παρονομαστής όλων αυτών των φυτών είναι ότι αναπτύσσονται σε εδάφη με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων χωρίς να αντιμετωπίζουν κάποιο έντονο πρόβλημα.(73)Τα χαρακτηριστικά που ξεχωρίζουν τους υπερσυσσωρευτές από τα συμβατικά φυτά είναι ότι έχουν έντονο ρυθμό απορρόφησης βαρέων μετάλλων, μετακινούν γρήγορα τα βαρέα μέταλλα από τις ρίζες τους στο υπέργειο τμήμα τους και έχουν αυξημένη ικανότητα αποτοξίνωσης (Rascio & Navari, 2011).

Τα φυτά που είναι κατάλληλα για την συσσώρευση Ni, ανήκουν τα περισσότερα στο γένος Brassicaceae και πιο συγκεκριμένα στο γένος *Thlaspi* και *Alyssum*. Για την συσσώρευση Zn πολλά φυτά ανήκουν στην οικογένεια *Crassulaceae* ενώ καταλληλά φυτά για προβλήματα με Se θα βρεθούν στις

οικογένειες *Fabaceae*, *Asteraceae*, *Rybiaceae*, *Brassicaceae*. Η οικογένεια *Solanaceae* έχει υπερσσωρευτές Cd.

Με τη σωστή επιλογή του κατάλληλου φυτικού οργανισμού η φυτοεξυγίανση έχει την δυνατότητα να αντιμετωπίσει ένα μεγάλο εύρος ρύπων όπως βαρεα μέταλλα, εντομοκτόνα, φυτοφάρμακα, υδρογονάνθρακες πετρελαίου, ραδιονουκείδια, προβλήματα από νιτρικά αμμωνιακά φωσφορικά λιπάσματα, PAH, PCBs, χλωριωμένοι διαλύτες (Garbisu & Alkorta, 2001; Ouyang, 2002, Schwitzgubel, 2002; Abhilash et al., 2009).

Πίνακας 5. Ο περιοδικός πίνακας στοιχείων για τα οποία μπορεί να είναι εφικτή η φυτοεξυγίανση (McCutcheon & Jorgensen, 2008).

| IA | | | | | | | | | | O | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|--|--------------------|--------------------|--------------------|--|--|--|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--|--------------------|--|--|--|---------------------------------------|--------------------|-----|--|-----|-------------------|--|--|--|--|---------------------------------------|--------------------|
| IA | | IIA | | IIIB | | IVB | | VB | | VIB | | VIIB | | VIB | | VIB | | VIB | | VIB | | | | | | | |
| 1 H ⁺ H 1.0078 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He 4.0026 | | | | | | |
| 3 Li ⁺ Li 6.941 | 4 BeOH ⁺ Be 9.012 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 5 B 10.81 | 6 C 12.011 | 7 N 14.007 | 8 O ₂ 15.9994 | 9 F 18.9984 | 10 Ne 20.179 |
| 11 Na ⁺ Na 22.990 | 12 Mg ²⁺ Mg 24.31 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 13 Al(OH) ₃ Al 26.98 | 14 H ₂ SiO ₄ Si 28.09 | 15 HPO ₄ ⁻ P 30.974 | 16 SO ₄ ²⁻ S 32.064 | 17 Cl ⁻ Cl 35.453 | 18 Ar 39.948 |
| 19 K ⁺ K 39.102 | 20 Ca ²⁺ Ca 40.08 | 21 Sc 44.96 | 22 Ti 47.88 | 23 V 50.94 | 24 Cr ^{5+,2+} Cr 52.00 | 25 Mn ^{4+,2+} Mn 54.94 | 26 Fe ^{3+,2+} Fe 55.85 | 27 Co ²⁺ Co 58.93 | 28 Ni ²⁺ Ni 58.71 | 29 Cu ²⁺ Cu 63.546 | 30 Zn ²⁺ Zn 65.38 | 31 Ga 69.72 | 32 Ge 72.59 | 33 AsO ₃ ⁻ As 74.92 | 34 SeO ₃ ⁻ Se 78.96 | 35 Br ⁻ Br 79.904 | 36 Kr 83.80 | | | | | | | | | | |
| 37 Rb 85.47 | 38 Sr ²⁺ Sr 87.62 | 39 Y 88.91 | 40 Zr 91.22 | 41 Nb 92.91 | 42 Mo ⁶⁺ Mo 95.94 | 43 Tc 98.91 | 44 Ru 101.07 | 45 Rh 102.91 | 46 Pd 106.4 | 47 Ag 107.868 | 48 Cd ²⁺ Cd 112.4 | 49 In 114.82 | 50 Sn ²⁺ Sn 118.69 | 51 Sb 121.75 | 52 Te 127.60 | 53 I ⁻ I 126.90 | 54 Xe 131.30 | | | | | | | | | | |
| 55 Cs ⁺ Cs 132.91 | 56 Ba ²⁺ Ba 137.34 | 57 La 138.91 | 72 Hf 178.49 | 73 Ta 180.95 | 74 W 183.85 | 75 Re 186.2 | 76 Os 190.2 | 77 Ir 192.2 | 78 Pt 195.09 | 79 Au 196.97 | 80 Hg(OH) ₂ ⁺ Hg 200.59 | 81 Tl 204.37 | 82 Pb ²⁺ Pb 207.20 | 83 Bi 206.96 | 84 Po (209) | 85 At (210) | 86 Rn (222) | | | | | | | | | | |
| 87 Fr (223) | 88 Ra 226.0 | 89 Ac (227) | | | 92 U ^{3+,4,6} U 238 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

3.1.1 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ

Η χρήση φυτών για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το έδαφος και το νερό προσφέρει ένα ευρύ φάσμα πλεονεκτημάτων.

Τα πλεονεκτήματα της φυτοεξυγίανσης είναι :

- 1) Είναι η φθηνότερη μέθοδος για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από μολυσμένο έδαφος. Σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους η φυτοεξυγίανση έχει περίπου 60-80% χαμηλότερο κόστος. (87,88)
- 2) Η συγκομιζόμενη φυτική βιομάζα μετα την απορρόφηση των βαρέων μετάλλων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοενέργειας.(Van et. al., 2007; Tian & Zhang, 2016; Tripathi et al., 2016, Dhiman et al., 2016; Ginneken et al., 2015).
- 3) Η φυτοεξυγίανση περιλαμβάνει ένα αριθμό διαφορετικών μεθόδων που μπορούν να αποκαταστήσουν το έδαφος ανάλογα με το είδος της ρύπανσης που υπάρχει.(USE, 2000).
- 4) Για την εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης δεν απαιτείται ακριβός εξοπλισμός ούτε εξειδικευμένο προσωπικό(Mwegooha, 2008).
- 5) Μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλες εκτάσεις (Mwegooha, 2008)
- 6) Εφαρμόζεται σε ένα ευρύ φάσμα τοξικών μετάλλων ραδιονουκλειδίων και οργανικών ρύπων.(Mwegooha, 2008; Liu et al., 2000)
- 7) Είναι φιλική μέθοδος προς το περιβάλλον καθώς διαταράσσει ελάχιστα τη φυσιολογική λειτουργία του περιβάλλοντος (Liu et al., 2000)
- 8) Δεν αφήνει δευτερογενείς ρύπους στο έδαφος και το νερό μετα την ολοκλήρωση του καθαρισμού(Liu et al., 2000)
- 9) Η μέθοδος της φυτοεξυγίανσης εφαρμόζεται επιτόπου χωρίς να χρειάζεται να γίνει μετακίνηση ποσοτήτων μολυσμένου εδάφους.(Mwegooha, 2008)
- 10) Αρκετά είδη φυτών που χρησιμοποιούνται στην φυτοεξυγίανση είναι και καλλιεργούμενα φυτά (Mwegooha, 2008).
- 11) Η μέθοδος της φυτοεξυγίανσης είναι κοινωνικά αποδεκτή και δεν υποβαθμίζει την αισθητική του χώρου που υλοποιείται (Salido et al., 2003)
- 12) Έχει ευεργετική επίδραση στο έδαφος καθώς βελτιώνει τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά(Liu et al., 2000)

3.1.2 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ

Πάρα τα πολλά πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος της φυτοεξυγίανσης υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα που μπορεί να περιορίσουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Η συνεχή μελέτη πάνω στον τομέα της φυτοεξυγίανσης θα οδηγήσει στην επίλυση πολλών προβλημάτων.

Τα μειονεκτήματα της φυτοεξυγίανσης είναι:

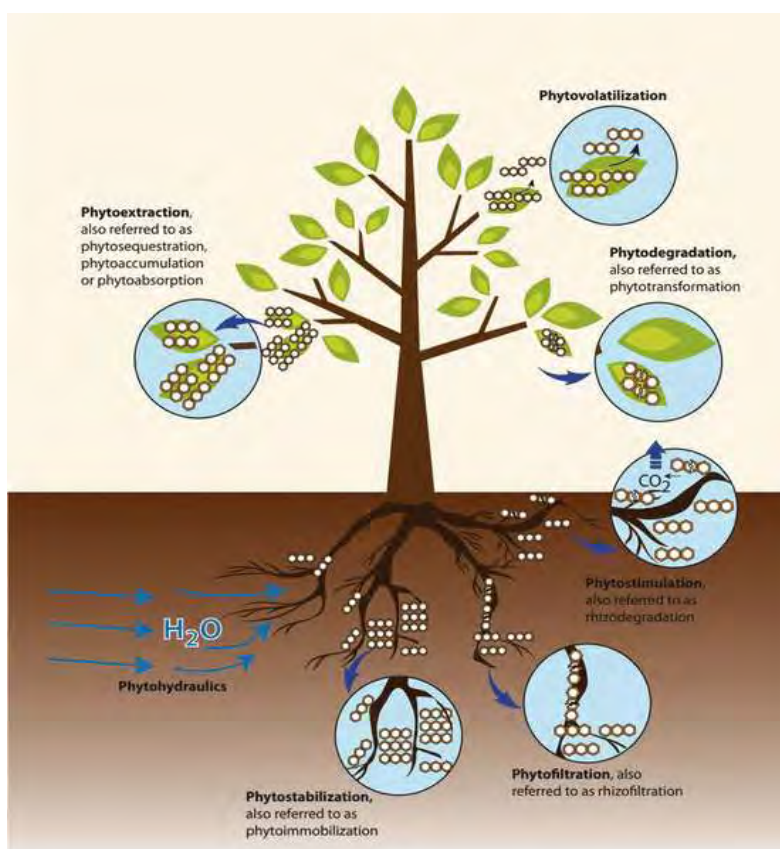
- 1) Η φυτοεξυγίανση ως καινούρια μέθοδος δεν έχει δοκιμαστεί αρκετά σε πειράματα πεδίου, έτσι τα αποτελέσματα κάποιων πειραμάτων μπορεί να διαφοροποιούνται σε εξωτερικές συνθήκες (Ji et al., 2011).
- 2) Οι εξωτερικές συνθήκες μιας περιοχής όπως η θερμοκρασία, η υγρασία ,μπορούν να επηρεάσουν τα αποτελέσματα της μεθόδου.(Vangrosvid et al., 2009)
- 3) Η σύσταση του εδάφους όπως το pH, τα θρεπτικά στοιχεία και η κοκκομετρική σύσταση επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την επιλογή των

- φυτών της φυτοεξυγίανσης με αποτέλεσμα κάποιες φορές να είναι περιοριστικός παράγοντας (Vangrosveld et al., 2009).
- 4) Σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους καθαρισμού η φυτοεξυγίανση είναι μια χρονοβόρα μέθοδος (USE., 2000; Mwego, 2008).
 - 5) Όταν το πρόβλημα της ρύπανσης είναι μεγάλο και υπάρχει άμεση ανθρώπινη παρουσία στην περιοχή θα είναι προτιμότερο να επιλέγονται άλλες μέθοδοι με πιο άμεση ανταπόκριση (USE., 2000; Mwego, 2008).
 - 6) Η συλλογή των φυτών μετά την συσσώρευση των ρύπων και η καταστροφή τους μπορεί να διαρκέσει αρκετό χρόνο με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος επαναμολυνσης του περιβάλλοντος (Mwego, 2008).
 - 7) Η ταχύτητα καθαρισμού μιας περιοχής με την μέθοδο της φυτοεξυγίανσης βασίζεται πολύ στο ρυθμό ανάπτυξης του φυτικού είδους που έχει επιλεγεί.
 - 8) Αν το πρόβλημα της μόλυνσης είναι μεγάλο μπορεί να χρειαστούν αρκετές αναφύτευσεις έτσι ώστε να επιτευχθεί πλήρης καθαρισμός του εδάφους (Mwego, 2008).
 - 9) Προκειμένου να γίνει αποκατάσταση του εδάφους απ' τα φυτά θα πρέπει οι μολυσματικές ουσίες να έρθουν σε επαφή με το ριζικό σύστημα του φυτού. Αρά σε περιοχές που η ρύπανση του εδάφους είναι βαθύτερη από ένα μέτρο ίσως απαιτηθούν τροποποιήσεις (USE., 2000; Mwego, 2008).
 - 10) Ένας σημαντικός περιορισμός στην φυτοφαραπία είναι ότι τα φυτά έχουν ένα μέγιστο επίπεδο που μπορούν να συσσωρεύσουν τοξικές ζουσίες. Σε πολύ τοξικά βαρεα μέταλλα όπως το Cd, P η ποσοστό είναι 0,2% επι ξηρού βάρους ενώ στα λιγότερα τοξικά όπως Zn, Ni, Cu φτάνει το 2% (USDE, 1994).

3.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ

Η φυτοεξυγίανση είναι ένας γενικός όρος για διάφορους τρόπους με τους οποίους τα φυτά χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση μολυσμένων περιοχών απομακρύνοντας ρύπους από το έδαφος και το νερό. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιεί η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης οδηγούν στη συσσώρευση, διασκορπισμό, αποδόμηση ή ακινητοποίηση των ρύπων.

Οι σημαντικότερες μέθοδοι της φυτοεξυγίανση είναι η ριζοαποδομηση, φυτοαποδομηση, φυτοσυσσώρευση, ριζοδιήθηση, φυτοεξάτμιση και η φυτοσταθεροποίηση (Aisien et al., 2013).



Εικόνα 9. Τεχνικές φυτοεξυγίανσης (Paul, 2014).

3.2.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ ΓΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΡΥΠΟΥΣ

3.3.1.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΡΙΖΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ (RHIZODEGRADATION)

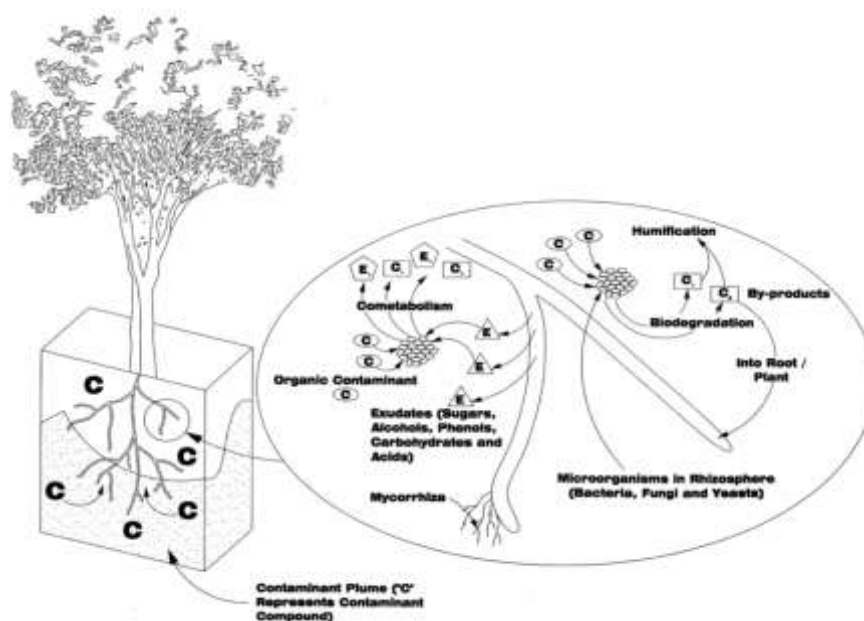
Οι μικροοργανισμοί (μαγιά, μύκητες ή βακτήρια) καταναλώνουν οργανικές ουσίες για τη διατροφή και την ενέργεια. Ορισμένοι μικροοργανισμοί μπορούν να

προσλαμβάνουν οργανικές ουσίες όπως καύσιμα και διαλύτες που είναι επικίνδυνα για τους ανθρώπους και να τα διασπούν σε αβλαβή προϊόντα μέσω της βιοαποικοδόμησης. Αυτοί οι μικροοργανισμοί του εδάφους είναι σε θέση να αποικοδομούν οργανικούς ρύπους ανεξάρτητα απ' την παρουσία ή όχι φυτών.

Ο συνδυασμός τους όμως με φυτικά είδη μπορεί να έχει μια πολύ θετική αλληλεπίδραση που θα αυξήσει τους ρυθμούς υποβάθμισης των μολυσματικών ουσιών.

Έτσι ριζοαποδομηση ορίζεται ως η διαδικασία αποκατάστασης όπου οι μολυσματικές ουσίες αποικοδομούνται- μετασχηματίζονται από τους μικροοργανισμούς της ριζόσφαιρας των φυτών (Hinchman et al., 1998).

Το ριζικό σύστημα των φυτών παράγει ζάχαρα αλκοόλες και οξέα που αντιπροσωπεύουν το 10-20% τις παραγόμενης ενέργειας από τη φωτοσυνθετικές λειτουργίες (Schnoor et al., 1995). Το 60% του οξυγόνου που υπάρχει στη περιοχή των ριζών χρησιμοποιείται από την μικροβιακή κοινότητα του εδάφους. Οι μικροοργανισμοί εκμεταλλεύονται αυτή την περίσσια τροφής και οξυγόνου με αποτέλεσμα να πολλαπλασιάζονται με εντόνους ρυθμούς. Έχει υπολογιστεί ότι ο μικροβιακός πληθυσμός κοντά στο ριζικό σύστημα των φυτών είναι 5-100 φορές μεγαλύτερος σε σχέση με ένα ακαλλιέργητο έδαφος. (Gunther et al., 1996). Άλλοι παράγοντες που καθορίζουν το μικροβιακό πληθυσμό του εδάφους είναι ο εδαφικός αέρας, η υγρασία. Έτσι γίνεται κατανοητό ότι όταν υπάρχει διέγερση της μικροβιακής δραστηριότητας σε ένα έδαφος αυξάνεται η αποικοδομηση των τοξικών οργανικών ενώσεων (Liste, 2000; Daane, 2001) οργανικών ενώσεων (Liste, 2000; , 2001).



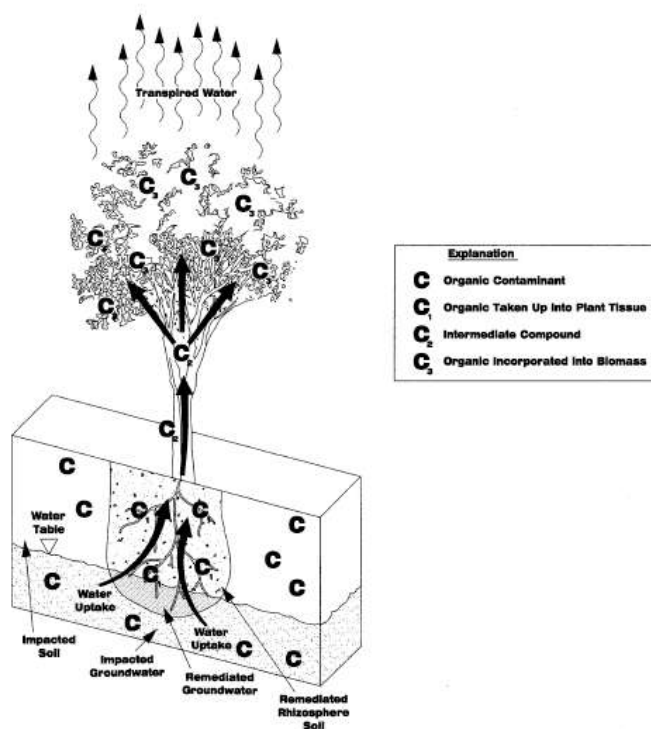
Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου της ριζοαποδόμησης (Onget. al., 2007)

Στην πράξη η μέθοδος της ριζοαποδόμησης χρησιμοποιείται κυρίως για την αφαίρεση οργανικών ενώσεων, ΤΡΗ, φυτοφάρμακα, χλωριωμένους διαλύτες, PCBs πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονανθράκες .

3.3.1.2 Η μέθοδος της Φυτοαποδόμησης (Phytodegradation)

Η φυτοαποδόμηση είναι μια διαδικασία με την οποία η τα φυτά προσλαμβάνουν επικίνδυνες ενώσεις και είτε μέσω μεταβολικών διεργασιών εντός του φυτού ή εξωτερικών ενζυμικών επιδράσεων τις μετασχηματίζουν σε αβλαβή προϊόντα όπως αλκοόλες, οξέα, διοξείδιο του άνθρακα, νερό. (Eweiset. al., 1998) Τα αβλαβή αυτά προϊόντα έπειτα μπορούν η να απορροφηθούν απ' το ίδιο το φυτό για την θρέψη του η να αποικοδομηθούν πιο εύκολα απ' τους μικροοργανισμούς του εδάφους (Champagne&Bhandari, 2007; Suthersan, 2002)

Παρόλο που εξακολουθεί να είναι ένας σχετικά νέος τομέα έρευνας, υπάρχουν πολλές εργαστηριακές μελέτες που δείχνουν ότι η φυτοαποδόμηση είναι πολύ αποτελεσματική για την αποκατάσταση εδαφών από οργανικούς ρύπους, χλωριωμένους διαλύτες, φαινόλες, ζιζανιοκτόνα, πυρομαχικά (Aisien et al., 2013; McGill et al., 1981.)

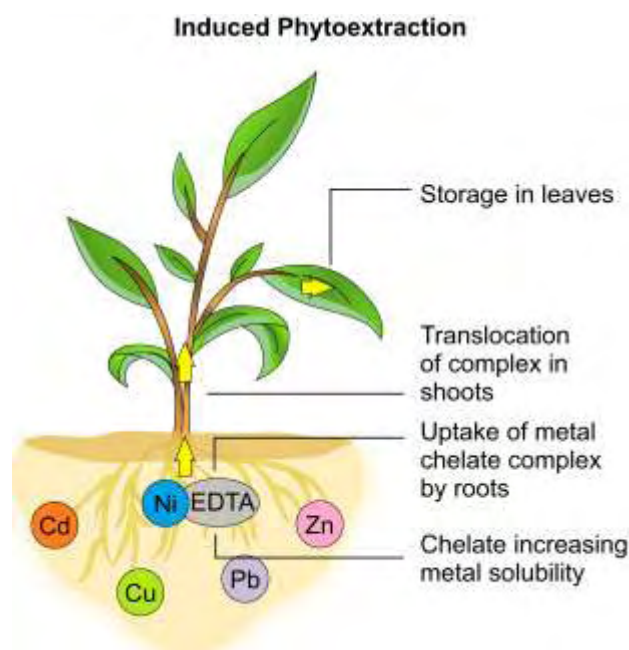


Εικόνα 11. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου της φυτοαποδόμησης (Ong et al., 2007).

3.3.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΡΥΠΩΝ

3.3.2.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΦΥΤΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ (PHYTOEXTRACTION Η PHYTOACCUMULATION)

Η φυτοσυσσώρευση γνωστή και ως φυτοεκχύλιση είναι η μέθοδος στην οποία κατάλληλα φυτικά είδη εγκαθίστανται σε μολυσμένες περιοχές και μέσω του ριζικού τους συστήματος προσλαμβάνουν τις ρυπογόνες ουσίες του εδάφους και το νερού. Έπειτα τα φυτά μετατοπίζουν και συσσωρεύουν τους ρύπους στο εσωτερικό υπέργειο τμήμα τους και όταν η βιομάζα τους αυξηθεί γίνεται η συγκομιδή και απομάκρυνση τους. Έτσι μαζί με τα φυτά απομακρύνονται και οι μολυσματικές ουσίες που έχουν αποθηκευτεί στα φύλλα και στους βλαστούς τους με αποτέλεσμα να έχουμε καθαρισμό του εδάφους.(Sekaraet. al., 2005; Rafatiet. al., 2011; Bhargavaet. al., 2012; Aliet. al., 2013) Η διαχείριση των φυτών μετα την κοπή απαιτεί προσοχή διότι εγκυμονεί τον κίνδυνο επαναμόλυνσης της τροφικής αλυσίδας. Έτσι τις περισσότερες περιπτώσεις τα φυτά θα πρέπει να αποτεφρώνονται ή να χρησιμοποιούνται ως καύσιμα (Prasad&Freitas, 2010) και σε καμία περίπτωση δεν θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για ανθρώπινη ή ζωική κατανάλωση (Ali et al., 2013; Vamerali et al., 2010).



Εικόνα 12. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου της φυτοσυσσώρευσης (On get. al., 2007).

Η φυτοσυσσώρευση είναι η κύρια τεχνική φυτοεξυγίανσης για την αποκατάσταση βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών από το έδαφος. (Rafati et al., 2011; Cherian&Oliveira, 2005; Milic et al., 2012). Η εφαρμογή της γίνεται σε περιπτώσεις μετάλλων όπως Ag, Co, Mn, Ni, Cd, Cr, Mo, Pb, Zn, Hg σε μεταλλοειδών As, Se, και σε ραδιονουκλεϊδίων όπως ^{10}Sr , ^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{238}U . (EPA, 2000; EPA, 2001) Η μετατόπιση και συσσώρευση αυτών των ανόργανων ενώσεων στο υπέργειο τμήμα του φυτού είναι ιδιαίτερα σημαντική για την επιτυχή έκβαση της μεθόδου καθώς η συγκομιδή του βλαστού είναι πολύ πιο εύκολη απ την συγκομιδή

του ριζικού συστήματος.(Zacchini e. al., 2009; Tangahuet. al., 2011; Baker&Brooks, 1989)

Πολλά μέταλλα όπως το Fe, Zn, Cu απορροφούνται φυσικά απ τα φυτικά είδη διότι είναι απαραίτητα για την ολοκλήρωση μεταβολικών διεργασιών και την ομαλή ανάπτυξή τους. Υπάρχουν όμως και φυτικά είδη που συσσωρεύουν βαρεα μέταλλα όπως Pb, Ag, Sr χωρίς να υπάρχει κάποιος ουσιώδης λόγος για την επιβίωση τους (Bakers&Brooks, 1989; Raskin et al., 1994) Προκειμένου αυτά τα φυτά να καταφέρουν να διαχειριστούν αυτές τις τοξικές ουσίες μέσω του μεταβολισμού τους έχουν αναπτύξει μηχανισμούς που ισορροπούν την απορρόφηση των μετάλλων που σχετίζονται με την ανάπτυξη τους με αυτών που δεν έχουν κάποιο προφανές βιολογικό ρόλο (Harborne, 1989; Robinson et al., 1994).

3.3.2.1.1 Επιλογή φυτών για την μέθοδο της φυτοσυσώρευσης

Οι έρευνες σχετικά με την μέθοδο της φυτοσυσώρευσης οδήγησαν στο εντοπισμό φυτών που είναι γνωστά ως «υπερσυσσωρευτές» με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά που εύνουν τον αποτελεσματικότερο καθαρισμό των μολυσμένων εδαφών. Οι υπερσυσσωρευτες έχουν την δυνατότητα να διαλυτοποιούν μέταλλα στο έδαφος και να τα απορροφούν αποτελεσματικότερα από το ριζικό τους σύστημα αποθηκεύοντας τα σε μη φυτο τοξίνες μορφές (Pollard et al., 2002). Σε αντίθεση με τα απλά φυτά που σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων παρουσιάζουν έντονες φυτοτοξικές δυσλειτουργίες λόγω της αναστολής των ενζύμων (Assche&Clijsters, 1990), οι υπερσυσσωρευτές είναι σε θέση μέσω ομοιοστατικών μηχανισμών να διαχειριστούν πολύ υψηλές ποσότητες βαρέων μετάλλων (Meharg, 1994). Μερικά φυτά εκκρίνουν οργανικά οξέα όπως κιτρικό, μηλικό ή οξαλικό οξύ που μειώνουν το pH της ριζοσφαιρας και αυξάνοντας την απορρόφηση των μετάλλων και την μεταφορά τους στους φυτικούς ιστούς (Eapen & Souza, 2005; Fan et al., 1993; Kinnerseely, 1993; Ma et al., 2001; Ross, 1994).

Για να θεωρηθεί ένα φυτό ως κατάλληλο για την χρήση στην μέθοδο της φυτοαποδόμησης θα πρέπει να τηρεί κάποια κριτήρια τα οποία είναι :

- Αντοχή σε ένα εύρος κλιματικών και εδαφικών συνθηκών,
- Ταχύ ρυθμό ανάπτυξης
- Την δυνατότητα να παράγουν υψηλή ποσότητα βιομάζας
- Την ικανότητα να συσσωρεύουν μια σειρά βαρεων μετάλλων στα σιγκομιζομενα μερη.
- Αντοχή σε υψηλές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων,
- Πλούσιο ριζικό σύστημα
- Να έχει αντοχή σε ασθένειες και παράσιτα
- Να είναι μη ελκυστικό για τα ζώα ώστε να αποφευχθεί η μεταφορά βαρέων μετάλλων στην τροφική αλυσίδα.

Οι μηχανισμοί που διέπουν τους υπερσυσσωρευτές έχουν γίνει έντονο αντικείμενο μελέτης την τελευταία δεκαετία. Ένας φυτικό είδος για να θεωρείται υπερσυσσωρευτής πρέπει να έχει την δυνατότητα να συσσωρεύει στο εσωτερικό του

100-1000 φορές μεγαλύτερη ποσότητα απ τα κανονικά φυτά. Αυτό αντιστοιχεί σε συγκεντρώσεις στους ιστούς μεγαλύτερες από 10 mg^{-1} (1%) (Bhargava et al., 2012; Prasad&Freitas, 2003; Verbuggen et al., 2009; Rascio&Navari, 2011).

Υπάρχουν 2 διαφορετικές προσεγγίσεις σχετικά με την φυτοαποδομηση των βαρέων μετάλλων. Η πρώτη είναι η επιλογή υπερσυσσωρευτών με μικρή παραγωγή βιομάζας αλλά έντονη συσσώρευση βαρέων μετάλλων, και η δεύτερη αφορά φυτά όπως το *Brassica juncea* L. που έχουν μικρότερο βαθμό συσσώρευσης βαρέων μετάλλων αλλά αυξημένη ικανότητα σύνθεσης βιομάζας, έτσι και στις δυο περιπτώσεις η συνολική συσσώρευση να είναι σχεδόν ίδια. Για παράδειγμα παρόλο που το *Brassica juncea* συσσωρεύει μόνο το ένα τρίτο Zn σε σχέση με το *T.caerulescens* θεωρείται πιο αποτελεσματικό στην εξυγίανση μιας περιοχής απZn διότι έχει την δυνατότητα να παράγει δέκα φορές περισσότερη βιομάζα (Ali&Sajad, 2013; Robinson et al., 1998; Tlustos et al., 2006).

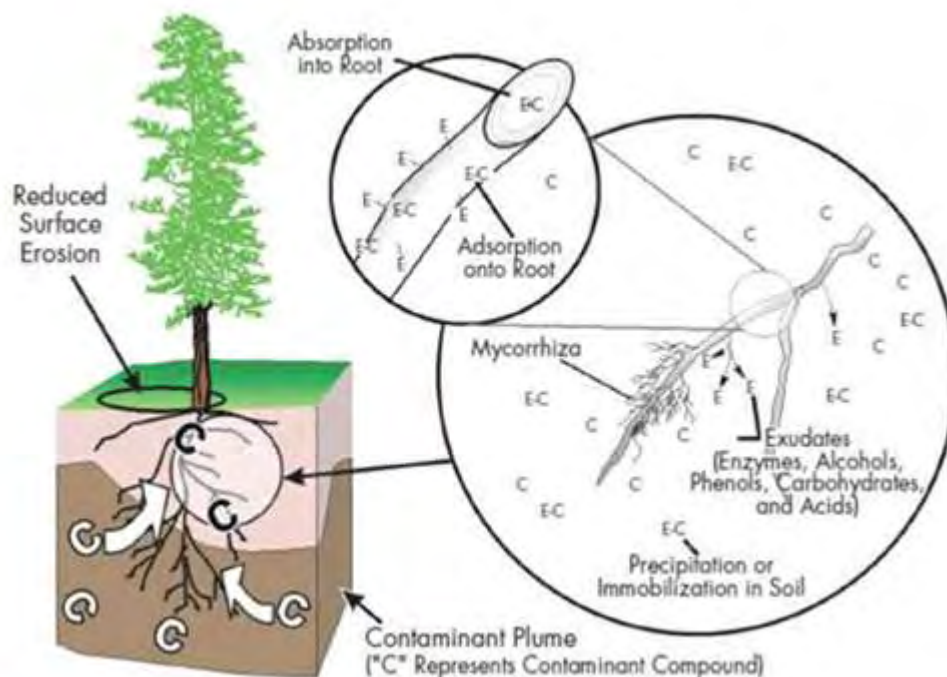
Στην μέθοδο της φυτοαποδόμησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μεγαλύτερα φυτικά είδη όπως ταχέως αναπτυσσόμενα δέντρα. Για παράδειγμα το *Populus* spp. και *Salix* spp. θεωρούνται πολύ καλές επιλογές λόγω του μεγάλου ριζικού συστήματος που αναπτύσσουν, της έντονης διαπνοής και απορρόφησής νερού, την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων βιομάζας και της ικανότητας τους να αναπτύσσονται σε ένα ευρύ φάσμα κλιματικών συνθηκών. Η συγκομιδή τους θεωρείται εύκολη χωρίς να υπάρχουν επιπτώσεις στο έδαφος και η χρήση του φυτικού υλικού μπορεί να διατεθεί σε βιομηχανίες χαρτοποιίας (Bhargava et. al., 2012; Pulford & Watson, 2003, Meerset.al. 2007; Brunner et al., 2008; Dominguez et al., 2008).

3.3.2.2 ΗΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΦΥΤΟΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ (PHYTOSTABILIZATION)

Η φυτοσταθεροποίηση είναι η χρήση φυτών ανθεκτικών σε μέταλλα που αποσκοπεί στη συγκράτηση μολυσματικών ουσιών εντός της ριζόσφαιρας η των ριζών ώστε να αποτραπεί η μεταφορά τους στο αέρα, στο έδαφος η στο νερό. Η μέθοδος επιπλέον σταθεροποιεί τη μόλυνση στην περιοχή με την εγκατάσταση εδαφοκαλυπτικών καλλιεργειών ώστε να εμποδίζεται η διασπορά των μολυσμένων με μέταλλο σωματιδίων εδάφους. Με την μέθοδο της φυτοσταθεροποίησης υπάρχουν πολλές δευτερογενείς θετικές επιδράσεις στο έδαφος όπως η αναβλάστηση της περιοχής, βελτιώνει επίσης τις φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες του μολυσμένου εδάφους αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε οργανικά υλικά, θρεπτικά στοιχεία την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και τη βιολογική δραστηριότητα (Kumpiene et al., 2007; Park et al., 2011; Vangronsveld et al., 1995).

Για περιπτώσεις εκτεταμένης μόλυνσης και για εδάφη ρυπασμένα με υψηλά επίπεδα μετάλλων, η φυτοσταθεροποίηση φαίνεται να είναι η πιο αποδοτική από πλευράς κόστους και φιλική προς το περιβάλλον αποκατάσταση. Η φυτοσταθεροποίηση μειώνει την κινητικότητα και επομένως τον κίνδυνο ανόργανων μολυσματικών ουσιών χωρίς να τα αφαιρεί απαραίτητα από την περιοχή. Αυτό η τεχνολογία δεν παράγει μολυσμένα δευτερογενή απορρίμματα που χρειάζονται

περαιτέρω θεραπεία. Επίσης, βελτιώνει τη γονιμότητα του εδάφους, επιτυγχάνοντας έτσι οικοσυστήματα αποκατάσταση.



Εικόνα 13. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου της ριζοαποδόμησης (Ong et al., 2007).

Ωστόσο, δεδομένου ότι οι ανόργανες μολυσματικές ουσίες όπως το μέταλλο είναι αμετάβλητες, η περιοχή απαιτεί τακτική παρακολούθηση για να διασφαλιστεί ότι οι βέλτιστες συνθήκες σταθεροποίησης διατηρούνται. Εάν χρησιμοποιούνται τροποποιήσεις εδάφους για την ενίσχυση της ακινητοποίησης, ίσως χρειαστεί να επανεξετάζονται περιοδικά για να διατηρηθεί η αποτελεσματικότητά τους (Bolan et al., 2003; Keller et al., 2005).

3.3.2.2.1 ΟΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΠΟΥ ΕΜΠΛΕΚΟΝΤΑΙ ΣΤΗ ΦΥΤΟΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Οι διαδικασίες που σχετίζονται με τη μείωση της κινητικότητας και της διαθεσιμότητας των μολυσματικών ουσιών στην μέθοδο της φυτοσταθεροποίησης είναι οι εξής

- Η πρόσληψη και η απομόνωση των ρύπων στο ριζικό σύστημα
- Μεταβολή των εδαφικών παραγόντων που επηρεάζουν τη συσσώρευση και την ακινητοποίηση των ρύπων (pH, οργανική ύλη, επίπεδα οξειδοαναγωγής).

- Ριζικά εκκρίματα που ρυθμίζουν την καθίζηση και την ακινητοποίηση των μολυσματικών ουσιών.
- Δημιουργία φραγμού βλάστησης που μειώνει την πιθανότητα φυσικής επαφής με το έδαφος από ζώα και ανθρώπους.
- Μηχανική σταθεροποίηση του χώρου για ελαχιστοποίηση της διάβρωσης από τον αέρα και το νερό.
- Ενίσχυση της εξατμισοδιαπνοή, μειώνοντας έτσι την έκλυση των μολυσματικών ουσιών (Bolan et al., 2011; Kim et al., 2010).

3.3.2.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΦΥΤΟΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ.

1) Εδαφικοί Παράγοντες

Καθώς η εγκατάσταση της βλάστησης είναι κρίσιμη για τη φυτοσταθεροποίηση, οι φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες των εδαφών που ελέγχουν την φυτική ανάπτυξη καθορίζουν την επιτυχή έκβαση αυτής της τεχνολογίας. Περαιτέρω, οι ιδιότητες του εδάφους ρυθμίζουν επίσης τη μεταλλική σταθεροποίησή έτσι το έδαφος παίζει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της ακινητοποίησης και της βιοδιαθεσιμότητας ρύπων στο περιβάλλον, επηρεάζοντας έτσι τη φυτοσταθεροποίηση μολυσμένων περιοχών. (Auxteroet. al., 2004; Bolanet. al., 1999)

Οι πρωταρχικοί παράγοντες εδάφους που επηρεάζουν την ακινητοποίηση και τη βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων περιλαμβάνουν το pH του εδάφους, την οργανική ύλη του εδάφους, τις ικανότητες κατιόντων και ανταλλαγής ανιόντων (AECs, διαθέσιμες θέσεις στις επιφάνειες του εδάφους), υφή (περιεκτικότητα αργίλου) και τύπος εδάφους. Αυτοί είναι οι κύριοι παράμετροι που επηρεάζουν την προσρόφιση τόσο των οργανικών όσο και των ιονιζόμενων οργανικών μολυσματικών ουσιών εστί το έδαφος ελέγχει ουσιαστικά όλες τις πτυχές των μολυσματικών και βιογεωχημικών διεργασιών των ρύπων (Naiduet. al., 1994; Naiduet. al., 1996).

2) Φυτικοί παράγοντες

Η επιλογή των φυτών που είναι κατάλληλα για την αποκατάσταση είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες επιτυχίας της φυτοασταθεροποίησης σε περιοχές που έχουν μολυνθεί από βαρέα μέταλλα (Banuelos&Ajwa, 1999). Φυτά κατάλληλα για η αποκατάσταση θα πρέπει έχουν ένα εκτεταμένο ριζικό σύστημα και ένα μεγάλο ποσό βιομάζα διατηρώντας παράλληλα το ρυθμό μετατόπισης των μεταλλικών ιόντων από τις ρίζες στις βλαστοί όσο το δυνατόν χαμηλότερα επίπεδα. (Rizziet. al., 2004) Επιπλέον, πρέπει να προσαρμόζονται στις διάφορες συνθήκες του τόπου, να εγκαθίστανται εύκολα και να έχουν μικρό κόστος συντήρησης. Επιπλέον, πρέπει να είναι σε θέση να επιβιώνουν και αναπαράγονται σε μολυσμένο έδαφος. (Flege, 2000)

Ο εντοπισμός φυτών που συσσωρεύουν βαρέα μέταλλα στα εδάφη είναι σημαντικός για τη φυτοσταθεροποίηση. Οι κατάλληλοι φυτικοί οργανισμοί δεν θα πρέπει να μπορούν να επιβιώσουν μόνο σε άκρως μολυσμένα εδάφη, άλλα και σε

περιοχές με ελλείψεις θρεπτικών συστατικών και νερού.(Baker, 1981; Wenzel et. al., 2003) Συγκεκριμένα, τα είδη ζιζανίων συχνά διαθέτουν ιδιότητες αντοχής στο στρες σε σύγκριση με τις καλλιέργειες και μπορεί να διατηρήσει την ανάπτυξη τους υπό δυσμενή συνθήκες (Weiet. al., 2005).

3) Μολυσματικοί Παράγοντες

Οι μολυσματικές ουσίες επηρεάζουν τη φυτοσταθεροποίηση μεταβάλλοντας την ανάπτυξη των φυτών και σχετικές μικροβιακές κοινότητες. Η φυτοσταθεροποίηση των αποβλήτων ορυχείων είναι μερικές φορές μη πρακτικές, καθώς τα υπολείμματα χαρακτηρίζονται από αυξημένες συγκεντρώσεις από μέταλλα όπως Cd, Co, Mn, As και Zn σε συνδυασμό με εξαιρετικά χαμηλή μικροβιακή κοινότητα.(Mendez&Maier, 2008) Σε τέτοιες περιπτώσεις, η δημιουργία της βλάστησης απαιτεί τροποποιήσεις του εδάφους για τη μείωση του βιοδιαθεσιμότητας των φυτοτοξικών μετάλλων χρησιμοποιώντας τροποποιήσεις εδάφους (Koet. al., 2008).

4) Κλιματικοί Παράγοντες

Οι βροχοπτώσεις και η θερμοκρασία επηρεάζουν τη φυτοσταθεροποίηση μέσω των επιπτώσεών τους στην ανάπτυξη των φυτών, τις αντιδράσεις ρύπων και τη διάβρωση του εδάφους. Οι περισσότερες μολυσμένες περιοχές ενδέχεται να μην έχουν άμεση πρόσβαση σε τακτική παροχή νερού για άρδευση, έτσι οι βροχοπτώσεις διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στην εγκατάσταση της βλάστησης. Οι βροχοπτώσεις επίσης ελέγχουν την έκπλυση ρύπων και τη διάβρωση του εδάφους και των ιζημάτων. (Dickinson et. al., 2009)

Η θερμοκρασία επηρεάζει τόσο την ανάπτυξη των φυτών όσο και τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του εδάφους όπως ο σχηματισμός κρούστας. Ενώ οι ρωγμές αυξάνουν την έκλυση των ρύπων, χαλαρά, ξηρά και γυμνά εδάφη είναι ευαίσθητα στη διάβρωση του ανέμου. Η φυτοσταθεροποίηση απαιτεί τα φυτά να ανέχονται βαρέα μέταλλα στο υπόστρωμα τους σε συνδυασμό με τις θρεπτικές ανισορροπίες .

Η χρήση εξωτικών φυτικών ειδών σε μια περιοχή απαιτεί προσοχή διότι υπάρχει η πιθανότητα να εδραιωθούν ως ζιζάνια. Ωστόσο, εξωτικά είδη είναι λιγότερο πιθανό να υποφέρουν από φυσικά φυτοφάγα ζώα, αυξάνοντας έτσι την ανάπτυξη και μειώνοντας την ποσότητα των ρύπων που εισέρχεται στην τροφική αλυσίδα. Ανταγωνισμός από τα ζιζάνια είναι συχνά πιο προβληματικά από ό, τι οι ρύποι εδάφους στη φυτοσταθεροποίηση. Κάθε μολυσμένη περιοχή έχει ένα μοναδικό περιβάλλον. Επομένως, επιλέγοντας το πιο κατάλληλο είδος απαιτεί μια σύντομη δοκιμή φύτευσης που δοκιμάζει πολλές ποικιλίες σε μια μικρή περιοχή του τόπου. (Dickinson et. al., 2009)

3.3.2.2.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΦΥΤΟΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η φυτοσταθεροποίηση είναι σημαντικά λιγότερο δαπανηρή από τους συμβατικούς τρόπους αποκατάστασης.(120) Παρ'όλα αυτά, η φυτοσταθεροποίηση έχει αρκετό κόστος εγκατάσταση και συνεχή έξοδα. Η φυτοσταθεροποίηση απαιτεί

σωστή αξιολόγηση του τόπου εγκατάστασης των φυτών, κατεργασία του εδάφους, σωστή επιλογή φυτικών ειδών και μελέτη της νομοθεσίας. Τέλος ο υπολογισμός του κόστους για την εφαρμογή της μεθόδου φυτοσταθεροποίησης είναι ακόμα ένας σημαντικός παράγοντας της διαδικασίας.

Τα μοντέλα συστήματος, όπως το Phyto-DSS μπορεί να βοηθήσουν στον υπολογισμό κάποιων παραμέτρων όπως η επίδραση της μεθόδου στην βλάστηση και καθορισμό του αν η μέθοδος της φυτοσταθεροποίησης πληροί τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς (Robinson et al., 2003).

Υπάρχει δυνατότητα δημιουργίας εισοδήματος από τη χρησιμοποιούμενη βλάστηση της φυτοσταθεροποίησης. Οι φυτοσταθεροποιημένες τοποθεσίες μπορούν να διαχειρίζονται έτσι ώστε να παράγουν πολύτιμα προϊόντα από τη βιομάζα της βλάστησης. Αυτά μπορεί να είναι μη βρώσιμα προϊόντα όπως η ξυλεία, η βιοενέργεια ή παραγωγή αιθέριων ελαίων και άλλων φυτοχημικών προϊόντων.

Η φυτοσταθεροποίηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία ενός οικοσυστήματος χλωρίδας και πανίδας, προσθέτοντας έτσι στην οικολογική αξία του τόπου. Σε περιπτώσεις όπως στον ποταμό Guadamar, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φυτοσταθεροποίησης ώστε να προστατευθεί η περιοχή παρέχοντας ταυτόχρονα έναν "πράσινο διάδρομο" για τη μετανάστευση των ζώων μεταξύ δύο εθνικών πάρκων (Dominguez et al., 2010). Ο χώρος είναι γεμάτος βλάστηση κάνοντας την περιοχή πολύ πιο αισθητικά ελκυστική σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους που είτε θα καλύπταν την περιοχή με σκυρόδεμα είτε θα άνοιγαν λάκκους προκυμμένου να γίνει αφαίρεση και μεταφορά των μολυσμένων εδαφών.



Εικόνα 14. Φυτοσταθεροποίηση στην περιοχή Bunker Hill (Dominguez et al., 2010).

3.3.2.4 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΦΥΤΟΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα με την τεχνολογία φυτοσταθεροποίησης είναι ότι οι μολυσματικές ουσίες παραμένουν στην περιοχή της μόλυνσης. Ως εκ

τούτου, η περιοχή θα είναι πάντα μολυσμένη και ακατάλληλη για άλλες χρήσεις γης όπως η καλλιέργεια για παραγωγή τροφής. Αντίθετα, κάποιες συμβατικές τεχνολογίες, όπως η αντικατάσταση του εδάφους, μπορούν να επιτρέψουν την πλήρη επαναχρησιμοποίηση της γης.

Στη μέθοδο της φυτοσταθεροποίησης υπάρχει ο κίνδυνος μελλοντικών ανεπιθύμητων προβλημάτων και έτσι απαιτεί συνεχή παρακολούθηση. Ακραία καιρικά φαινόμενα, όπως οι υψηλές βροχοπτώσεις και οι πλημμύρες, μπορούν να οδηγήσουν στη μαζική μετακίνηση των μολυσματικών ουσιών. Η βλάστηση μπορεί να παρέχει μια οδό έκθεσης για τους ρύπους να εισαχθούν στις αλυσίδες τροφίμων. (Dominguez et al., 2010).



Εικόνα 15. Εφαρμογή της μεθόδου φυτοσταθεροποίησης στην περιοχή Κορυ της Νέας Ζηλανδίας (Robinsonetal, 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΩΝ ΤΟΥ ΛΑΥΡΙΟΥ ΑΠΟ ΜΟΛΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.

4.1.1 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

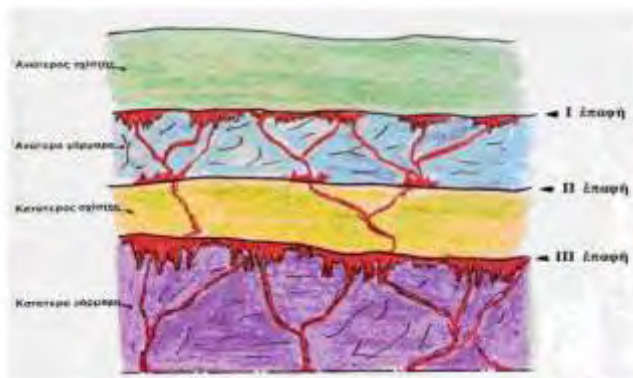
Η περιοχή του Λαυρίου χωρομετρήθηκε στο νοτιοανατολικό άκρο του Νομού Αττικής και συγκεκριμένα 55χιλ από την πόλη της Αθήνας. Είναι μια σχετικά μικρή πόλη 10.700 κατοίκων και αποτελεί την έδρα του Δήμου Λαυρεωτικής. Η πόλη του Λαυρίου διαθέτει λιμάνι και ο κύριος όγκος του πληθυσμού απασχολείται σε βιομηχανίες και βιοτεχνίες. Η περιοχή που εκτείνεται το Λαύριο έχει έκταση 42.000 στρέμματα και είναι σχετικά άνυδρη χωρίς ποτάμια, με έντονο γεωγραφικό ανάγλυφο και λόφους που φτάνουν τα 380μ με κατεύθυνση από το Βορρά στο Νότο (Dermatis, 1994).

4.1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η περιοχή του Λαυρίου είναι γνωστή από τα αρχαία χρόνια λόγω της έντονης μεταλλευτικής δραστηριότητας. Υπολογίζεται ότι οι πρώτες μεταλλευτικές εργασίες ξεκίνησαν το 3500 π.Χ. για την παραγωγή αργύρου και μόλυβδου φτάνοντας έτσι τον 1^ο μ.Χ. αιώνα, το Λαύριο να είναι η σημαντικότερη πηγή αργύρου του τότε γνωστού κόσμου. Αναφορές στη λειτουργία των μεταλλίων έχουμε και από την περίοδο του Χρυσού αιώνα του Περικλέους για την παραγωγή νομισμάτων που αναφέρονται στα κείμενα ως “Λαυριοτικές Γλαύκες”. Πιο συγκεκριμένα την περίοδο μεταξύ 6^{ου} και 4^{ου} αιώνα π.Χ. παρουσιάζεται η πρώτη έξαρση στις εξορυκτικές δραστηριότητες του Λαυρίου (Kakavoyiannis, 1988). Όμως μετά την κυριαρχία των Μακεδόνων και τον ανταγωνισμό απ τα μεταλλεία του Παγγαίου το Λαύριο άρχισε να παρακμάζει έως ότου η μεταλλευτική δραστηριότητα τερματίστηκε. Εξαίρεση αποτέλεσε η έλευση της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας που προσπάθησε να τα επαναλειτουργήσει μετά από συνεχείς αναταραχές στην περιοχή με τους δούλους που εργάζονταν (Μαρμάνη & Μαρμάνη, 2007).

Στην περιοχή του αρχαίου Λαυρίου εκτός από τις εργασίες εξόρυξης των ορυκτών μεταλλευμάτων γίνονταν και όλες οι διαδικασίες για την παραγωγή αργύρου. Ο εξοπλισμός του Λαυρίου ήταν ολοκληρωμένος και η διαδικασία της παραγωγής αποτελούνταν από πολλά επιμέρους τμήματα τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω (Zoubos, 1987):

1) Φρέατα: Υπήρχαν δυο ειδών φρέατα, η μια κατηγορία ονομάζονταν φρέατα εξαγωγής και χρησίμευαν για την μεταφορά των μεταλλευμάτων στην επιφάνεια και τον αερισμό των στοών, και η δεύτερη περίπτωση ήταν τα ερευνητικά φρέατα τα οποία εκτείνονταν σε μεγάλο βάθος και είχαν σκοπό να εντοπίσουν νέους σχηματισμούς μαρμάρων και σχιστόλιθων.



Εικόνα 16. Τα στρώματα των μεταλλευμάτων (Haldar, 2013).

2) Εργαλεία εκσκαφής : Οι μεταλλωρύχοι της αρχαιότητας προκειμένου να ανοίγουν τις στοές και να συλλέγουν το μετάλλευμα χρησιμοποιούσαν ένα συνδυασμό εργαλείων όπως σφυρί, καλέμι, κοφίνια, φτυάρια και αξίνες τα οποία στην πλειονότητα τους κατασκευάζονταν από σίδηρο και όχι από χάλυβα όπως λανθασμένα πιστεύαμε πριν κάποια χρόνια (Konofagos, 1980).



Εικόνα 17. Σφυριά που χρησιμοποιούνταν στα αρχαία μεταλλεία (Breglia et al., 2016).

3) Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων : Ο εμπλουτισμός μεταλλευμάτων είναι η διαδικασία κατά την οποία διαχωρίζονται οι πλούσιοι κόκκοι μεταλλεύματος από τους φτωχούς. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί αυτός ο διαχωρισμός γινόταν αρχικά θραύση και λειοτρίβηση των μεταλλευμάτων σε κόκκους μικρότερους των 1mm (Kakanogiannis, 1988).

4) Αρχαία πλυντήρια : Τα πλυντήρια ήταν κατασκευές που μέσω του νερού καταφέρναν οι μεταλλωρύχοι να ξεδιαλύνουν τους φτωχούς απ' του πλουσίους σε μετάλλευμα κόκκους. Το ειδικό βάρος κάθε κατηγορίας κόκκου είναι διαφορετικό έτσι η συμπεριφορά τους μέσα στο νερό αλλάζει επιτρέποντας στους μεταλλωρύχους

να ξεχωρίζουν ποιοι κόκκοι έχουν μετάλλευμα και ποιοι είναι στείοροι (Cordellas, 1993).

5) Δεξαμενές νερού : Η χρήση των πλυντηρίων απαιτούσε μεγάλες ποσότητες νερού. Η περιοχή του Λαυρίου, είχαμε αναφέρει και πιο πάνω, είναι μια γενικά άνυδρή έκταση με αποτέλεσμα οι αρχαίοι να συλλέγουν το νερό της βροχής προκειμένου να γεμίσουν τις δεξαμενές.

6) Κάμινος τήξεως : Ήταν μεγάλες κατασκευές στις οποίες γινόταν η παραλαβή του αργυρούχου μόλυβδου σε μεταλλική κατάσταση μέσω πολύ υψηλών θερμοκρασιών (Κοποφαγος, 1980).

Η επόμενη ενεργοποίηση των μεταλλίων του Λαυρίου έπειτα από πολλούς αιώνες γίνεται το 1864 όταν ο Ιταλός Σερπιρη αγόρασε τα δικαιώματα εκμετάλευσης των μεταλλίων και ίδρυσε την Roux Serpieri Fressynet. Η εταιρία με την λειτουργία της εφτιαξε καινούργιες εγκαταστάσεις με 18 καμινους μεταλοπλυσια, μηχανουργειο και σιδηροδρομικές γραμμες. Υπολογίζεται ότι εκείνο το καιρό τα ορυχεία του Λαυρίου απασχολούσαν ένα μεγάλο αριθμό ανθρώπων που έφτανε τους 1200. Το κύριο ενδιαφέρον της εταιρίας αποτελούσε ο αργυρούχος μόλυβδος .

Μετα από δέκα χρόνια η εταιρία ξανά επανέρχεται στα χέρια του Ελληνικού δημοσίου και έπειτα από κάποιο καιρό ανοίγει η Γαλλική εταιρία μεταλλείων Λαυρίου η οποία εκσυγχρονίζει τις εγκαταστάσεις των μεταλλίων με αποτέλεσμα να αυξηθεί ραγδαία η παραγωγή μεταλλεύματος σε σχέση με το παρελθόν. Το 1984 τα μεταλλεία μισθώνονται απ' την Ελληνική Μεταλλουργική Εταιρία Λαυρίου μέχρι το 1990 όπου η εταιρεία κλίνει οριστικά λόγω μείωσης των αποθεμάτων και της έντονης βιομηχανικής κρίσης που είχε ξεσπάσει εκείνο τον καιρό (Vrychea, 1996).



Εικόνα 18. Κτίρια επεξεργασίας των μεταλλευμάτων στην περιοχή του Λαυρίου (Μαρμάνη & Μαρμάνη, 2007).



Εικόνα 19. Μετοχή της εταιρίας του 1973 (Wikipedia, 2019).

Οι σημερινές εγκαταστάσεις των μεταλλίων έχουν περάσει στην ιδιοκτησία του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, το οποίο έχει αναλάβει την ίδρυση ενός πρωτοποριακού Τεχνολογικού Πάρκου. Το έργο περιλαμβάνει την πλήρη ανακαίνιση και επαναλειτουργία των εγκαταστάσεων των Μεταλλίων ως ερευνητικά και επιχειρηματικά κέντρα.

4.2 Η ΜΟΛΥΝΣΗ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΛΑΥΡΙΟΥ ΜΕ ΡΒ ΚΑΙ ΑS

Η πολυετής λειτουργία των μεταλλίων στην περιοχή του Λαύριου έχει οδηγήσει την περιοχή σε μεγάλη περιβαλλοντική επιβάρυνση. Το Λαύριο θεωρείται μια από τις πιο ρυπασμένες περιοχές της Ελλάδας σε μόλυβδο και αρσενικό. Λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων σε βαρέα μέταλλα οι κάτοικοι βρίσκονται σε μεγάλο κίνδυνο. Παρότι έχουν περάσει σχεδόν 30 χρόνια από την παύση των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων η αναλύσεις στο έδαφος, στο νερό, και τον αέρα δεν δείχνουν καμία ουσιαστική μεταβολή. Έτσι η λήψη μέτρων προκειμένου να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα του Ρb και του Αs είναι απαραίτητη έτσι ώστε να διασφαλιστεί η δημόσια υγεία.

4.2.1 ΠΑΡΟΥΣΙΑ Pb ΣΤΑ ΜΗΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

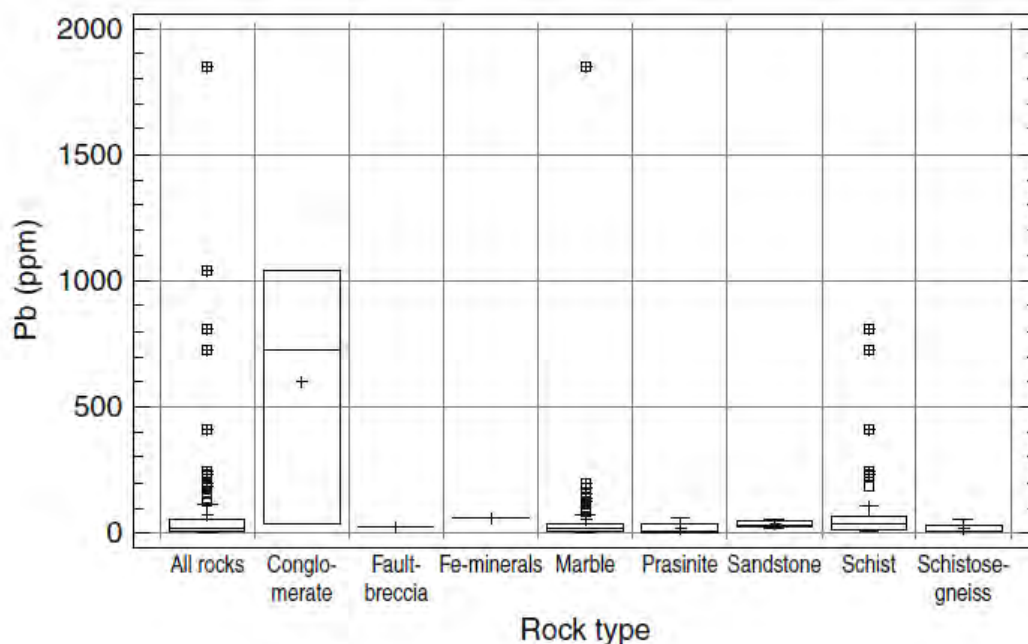
Η παρουσία μόλυβδου στα μητρικά πετρώματα του Λαυρίου είναι έντονη. Από έρευνες προέκυψε ότι τα δυο βασικά μητρικά πετρώματα που κυριαρχούν στο Λαύριο είναι το μάρμαρο και ο σχιστόλιθος. Σε μικρότερες αναλογίες έχουν εντοπιστεί και άλλα πετρώματα όπως κροκαλοπαγές και ψαμμίτης.

Από αυτά τα πετρώματα στο μάρμαρο εντοπίζεται η υψηλότερη συγκέντρωση Pb με τις τιμές του να κυμαίνονται μεταξύ 0.5-1.850 mg/kg και μέση τιμή τα 76,9 mg/kg. Δεύτερο ακολουθεί ο σχιστόλιθος με διακύμανση Pb μεταξύ 8-810 mg/kg. Τα υπόλοιπα πετρώματα δεν παρουσιάζουν τόσο έντονο πρόβλημα συγκεντρώσεων μόλυβδου με αποτέλεσμα να προκύπτει ότι το πρόβλημα της ρύπανσης προέρχεται απ τα δυο παραπάνω πετρώματα (Reimannetal., 1998).

Πίνακας 6. Συγκεντρώσεις μόλυβδου στα είδη πετρωμάτων στην περιοχή του Λαυρίου (Reimannetal, 1998).

| Statistical parameters | All rock types | Conglomerate | Marble | Prasinite | Sandstone | Schist | Schistose-gneiss |
|--------------------------------|----------------|--------------|----------|-----------|-----------|--------|------------------|
| <i>General rock-type mean*</i> | 17.0 | — | 5.0 | 4.0 | 10.0 | 22.0 | — |
| Number of samples | 140 | 3 | 88 | 4 | 6 | 33 | 4 |
| Detection limit | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| Minimum | 0.5 | 37 | 0.5 | 0.5 | 22 | 8 | 6 |
| Maximum | 1,850.00 | 1,040.00 | 1,850.00 | 60 | 58 | 810 | 54 |
| Mean | 76.85 | 602.33 | 54.61 | 19.63 | 35.67 | 111.82 | 18.75 |
| Median | 22 | 730 | 18 | 9 | 31 | 39 | 7.5 |
| First quartile | 11.5 | — | 10 | 3.25 | 24 | 16.5 | 6 |
| Third quartile | 54 | — | 39.5 | 36 | 48 | 72.25 | 31.5 |
| Standard deviation | 209.06 | 513.54 | 197.81 | 27.32 | 14.76 | 192.58 | 23.54 |
| Coefficient of variation (%) | 272.03 | 85.26 | 362.2 | 139.23 | 41.38 | 172.22 | 125.56 |

Πίνακας 7. Στατική απεικόνιση συγκεντρώσεων Pb στα πετρώματα της αστικής περιοχής του Λαυρίου (Reimannetal., 1998).



4.2.1.1 ΡΥΠΑΝΣΗ ΜΕ ΜΟΛΥΒΔΟ ΣΤΗΝ ΑΣΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΛΑΥΡΙΟΥ.

Το πρόβλημα της ρύπανσης με Pb είναι ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα στο Λαύριο. Οι αστικές περιοχές του Λαυρίου έχει αποδειχθεί μέσω εδαφικών δειγματοληψιών ότι είναι έντονα επιβαρυνμένες με μόλυβδο καθιστώντας πολλές τοποθεσίες ακατάλληλες για ανθρώπινη διαβίωση.

Πιο συγκεκριμένα από τις μελέτες έχει προκύψει ότι το 60 % τις χερσόνησού του Λαυρίου έχει έντονο πρόβλημα από Pb λόγω των παλαιών απορριμμάτων του μεταλλίου που είναι διάσπαρτα σε όλη την περιοχή. Αυτές οι στοίβες των απορριμμάτων περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων και είναι ιδιαίτερα επικίνδυνες για το οικοσύστημα καθώς και για την ανθρώπινη υγεία. Υπάρχουν 3 βασικές κατηγορίες αποβλήτων οι οποίες είναι η εξής:

- 1) **Απορρίμματα εμπλουτισμού** τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες μόλυβδου καθώς και άλλων τοξικών μετάλλων. Αποτελούνται από άμμο και υπολείμματα πετρωμάτων που απέμειναν μετά την εξαγωγή των μεταλλευμάτων. Η ποσότητα απορριμμάτων εμπλουτισμού ανέρχεται σε 2.190.008 τόνους με περιεκτικότητας σε Pb πλησιάζει το 2,75%. Είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα καθώς εντοπίζονται σε πολλές περιοχές του Λαυρίου ακόμα και σε αυλές σπιτιών και χωράφια.

- 2) **Σκωριές** αποτελούνται από υπολείμματα των διαδικασιών τήξης για την εξαγωγή των μεταλλευμάτων. Η ποσότητα των σκωριών υπολογίζεται στους 500.000 τόνους με περιεκτικότητα 1-2% Pb, 7% Zn. Είναι ιδιαίτερα τοξικά και συναντώνται σε όλη την περιοχή του Λαυρίου ως λόφοι. Δυστυχώς έχει γίνει εκτεταμένη χρήση τους ως δομικά υλικά σε δρόμους και σπίτια.
- 3) **Σιδηροπυρίτες** είναι υπολείμματα που προκύπτουν μετά την διαδικασία εμπλουτισμού των μεταλλευμάτων, είναι ιδιαίτερα τοξικοί με μεγάλες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Demetriades and Vergou-Vichou 1999b).

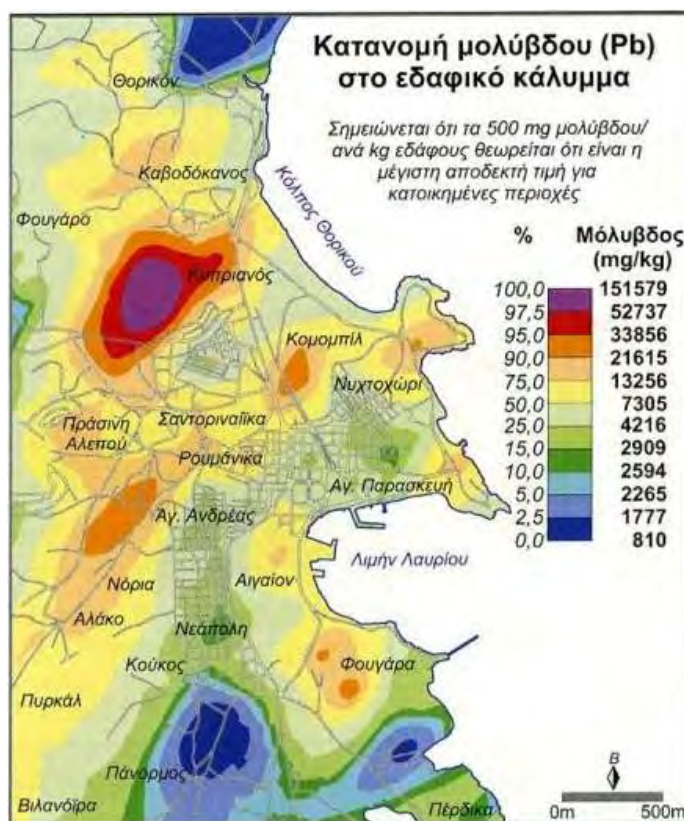


Εικόνα 20. Περιοχή του Λαυρίου με απορρίμματα εμπλουτισμού (Μαρμάνη & Μαρμάνη, 2007).

Επειδή μια μεγάλη ποσότητα των απορριμμάτων βρίσκεται εντός κατοικημένης ζώνης, το πρόβλημα των βαρέων μετάλλων εντοπίζεται σε κοινόχρηστους χώρους όπως πάρκα, παιδικές χάρες. Έχει υπολογιστεί ότι το ποσοστό υπερβαίνει το επιτρεπτό όριο μόλυβδου εντός κατοικημένων περιοχών υπερβαίνει το 26% των συνολικών εκτάσεων. Η χρήση της γης για καλλιεργητικούς σκοπούς είναι σχεδόν απαγορευτική σε όλη την έκταση του Λαυρίου καθώς το 86% των εκτάσεων της καλλιεργουμένης γης είναι μολυσμένο με Pb. Σε πρόγραμμα δειγματοληψίας 19 θέσεων στη ευρύτερης περιοχής του Λαυρίου για προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων διαπιστώθηκε ότι τα επίπεδα συγκέντρωσης μόλυβδου είναι ιδιαίτερα υψηλά. Αναλυτικά με όριο τα 560 mg/kg (Ferguson 1995a, b; Taylor and Langley 1996) οι συγκεντρώσεις του μόλυβδου στο εδαφικό κάλυμμα του Λαυρίου κυμαίνεται μεταξύ 800 mg/kg και 151,579 mg/kg.

Οι στοιβες των μεταλλουργικών απορριμμάτων όπως αναφέραμε είναι απ τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα καθώς παραμένουν πηγές μόλυνσης των σπιτιών. Έτσι υπό την επίδραση του ανέμου και της βροχής γίνεται μεταφορά ποσοτήτων σκόνης και μολυσμένου εδάφους ακόμα και μέσα στα σπίτια. Από δειγματοληψίες σκόνης που έγιναν από οικίες του Λαυρίου διαπιστώθηκαν πολύ

ανεβασμένες τιμές Pb που έφταναν ακόμα και τα 18.617 mg/kg. (Μαρμάνη & Μαρμάνη, 2007)



Εικόνα 21. Κατανομή μολύβδου στο εδαφικό κάλυμμά της αστικής περιοχής του Λαυρίου (Δημητριάδης κ.α., 1999δ)

4.2.1.2. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΤΟΥΣ ΚΑΤΟΙΚΟΥΣ ΤΟΥ ΛΑΥΡΙΟΥ

Ο μολύβδος εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό με 3 τρόπους: με την δερματική επαφή, με την εισπνοή και την κατάποση. Έτσι σε μια περιοχή όπως το Λαύριο που η ρύπανση του εδάφους είναι τόσο εκτεταμένη είναι λογικό οι άνθρωποι να έχουν αυξημένες συγκεντρώσεις Pb στο αίμα τους. Αυτό αποτυπώθηκε και στις επιδημιολογικές μελέτες που έγιναν στην περιοχή για τον έλεγχο βαρέων μετάλλων στο αίμα των παιδιών. Στη μελέτη πήραν μέρος 235 παιδιά ηλικίας νήπιων και πρωτοβάθμιας εκπαίδευσης που διέμεναν στην αστική περιοχή του Λαυρίου.

Τα αποτελέσματα της έρευνας ήταν πολύ ανησυχητικά διότι διαπιστώθηκε και ερευνητικά ότι τα παιδιά του Λαυρίου είχαν περάσει κατά πολύ τα όρια ασφαλείας του μολύβδου στο αίμα τους. Με ανώτερο όριο Pb το 4μg/dl διαπιστώθηκε ότι όλα τα παιδιά που είχαν πάρει μέρος στην έρευνα είχαν υπερβεί τα όρια καθώς οι συγκεντρώσεις κυμαίνονταν μεταξύ 5,98 έως 60,49 μg/dl. Πιο συγκεκριμένα, το 90% των παιδιών είχαν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 10μg/dl, το 50% είχαν ξεπεράσει το 18 μg/dl και το 10% ήταν υψηλότερα από 31μg/dl ενώ υπήρχε και ένα 5% με

συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 38μg/dl. Επίσης, έγινε συλλογή σκόνης δαπέδου και εδάφους από τα προαύλια το 2 και 4 δημοτικό σχολείο του Λαυρίου έδειξε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις Pb που έφταναν τα 3.780 ppm για τη σκόνη και 10,283 για το έδαφος. Μελέτες για τις τιμές του Pb σε σχολικές εγκαταστάσεις ξανά πραγματοποιήθηκαν μετα από χρόνια από το Ε.Μ.Π διαπιστώνοντας δυστυχώς ότι τα πράγματα παραμένουν σε πολύ άσχημη κατάσταση. Αναλυτικά τα αποτελέσματα της καινούργιας έρευνας που έγιναν στο 1 και 3 νηπιαγωγεία Λαυρίου έδειξε ότι τα επίπεδα μόλυβδου στη σκόνη ανέρχονται σε 2.352 ppm και στο έδαφος 12.701 ppm (Makropoulos et al, 1991, 1992a, b).

Η διαπίστωσή αυτή έδειξε την άμεση συσχέτιση που υπάρχει μεταξύ αιωρούμενης σκόνης και εδαφικής ρύπανσης με την συσσώρευση μόλυβδου στους οργανισμούς των παιδιών του Λαυρίου. Πρόσφατες έρευνες σχετικά με την συμπεριφορά των παιδιών στο έδαφος έχουν δείξει ότι τα παιδιά μικρής ηλικίας μπορούν να καταναλώσουν μέσω της κατάποσης ακόμα και 35 γραμ εδάφους μέσα σε μια μέρα. Από αυτά γίνεται κατανοητό το πόσο σημαντική είναι η επίλυση του προβλήματος της εδαφικής ρύπανσης στην περιοχή Λαυρίου ώστε να εξασφαλιστεί η δημόσια υγεία (Tanetal, 2016).

4.2.2 ΡΥΠΑΝΣΗ ΜΕ ΑΡΣΕΝΙΚΟ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΛΑΥΡΙΟΥ

Η περιοχή του Λαυρίου αντιμετωπίζει μια εκτεταμένη εδαφική ρύπανση με αρσενικό λόγω του ασβεστολιθίου και των θειούχων ορυκτών που υπάρχουν στο υπέδαφος. Οι σωροί απορριμμάτων που έχουν προκύψει εξαιτίας της μεταλλευτικής δραστηριότητας περιμετρικά της πόλης αποτελούν εστίες μόλυνσης και έχουν ως αποτέλεσμα τον άμεσο κίνδυνο της δημοσίας υγείας. Βάσει των αποτελεσμάτων το 93,3% της περιοχής του Λαυρίου είναι ακατάλληλη για καλλιέργεια οποιοδήποτε φυτού που προορίζεται για ανθρώπινη και ζωική κατάλυση λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων αρσενικού.

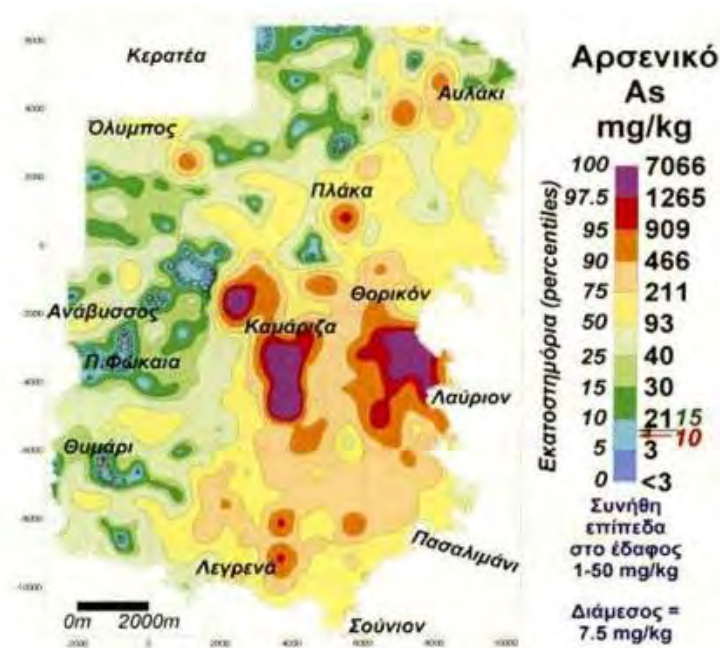
Με βάση την νομοθεσία, η αποδεκτή τιμή αρσενικού στο έδαφος δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 10mg/kg, στο Λαύριο αυτό το όριο έχει ξεπεραστεί κατά πολύ φτάνοντας σε κάποιες περιοχές ακόμα και 7.066mg/kg. Αυτές οι συγκεντρώσεις αρσενικού είναι εξαιρετικά επικίνδυνες για τον πληθυσμό του Λαυρίου αν αναλογιστεί κανείς το πόσο τοξικό είναι το αρσενικό για τον ανθρώπινο οργανισμό ακόμα και σε πολύ μικρότερες δόσεις. (Μαρμάνη & Μαρμάνη, 2007).

4.2.2.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΟΥΣ ΚΑΤΟΙΚΟΥΣ ΤΟΥ ΛΑΥΡΙΟΥ

Στην περιοχή του Λαυρίου έχουν γίνει 2 φορές επιδημιολογικές μελέτες προκειμένου να προσδιορίσουν τις συγκεντρώσεις αρσενικού στους κάτοικους. Στην πρώτη μελέτη έγινε συγκέντρωση ούρων από 235 παιδιά και διαπιστώθηκε ότι 8,4 % είχε ξεπεράσει τα 20 μgAs/24hr το οποίο θεωρείται το ανώτερο αποδεκτό όριο Αρσενικού. Τελος ένα ποσοστό της τάξεως του 5% είχε υπερβολικά υψηλά ποσοστά

συγκέντρωσης που ξεπερνούσαν τα 65,9 $\mu\text{gAs}/24\text{hr}$ στα ουρά τους. (Μαρμάνη &Μαρμάνη, 2007)

Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης προβλημάτισαν την επιστημονική κοινότητα και έτσι μετά από 3 χρόνια εξαλείφθηκε δειγματοληψία ούρων σε 65 ενήλικους κάτοικους του Λαυρίου. Με όριο το τα 100 $\mu\text{gAS}/\text{hr}$ σε ενήλικους ανθρώπους (Caroli et al. 1994) διαπιστώθηκε ότι το 37% των δειγμάτων είχε ξεπεράσει το όριο ασφάλειας ακόμα και αρκετά χρόνια μετά την οριστικό κλείσιμο των ορυχείων. (Μαρμάνη, &Μαρμάνη, 2007)



Εικόνα 22. Συγκεντρώσεις αρσενικού στο έδαφος της περιοχής του Λαυρίου (Μαρμάνη &Μαρμάνη, 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΛΑΥΡΙΟΥ

Η μεταλλευτική δραστηριότητα στην περιοχή του Λαυρίου είχε βαθιά επίδραση στην ιστορία, την οικονομία, τον πολιτισμό και το τοπίο, αφήνοντας μια σημαντική κληρονομιά ένα πολύ μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα που απαιτεί αποκατάσταση. Η ρύπανση των εδαφών από βαρέα μέταλλα είναι ένα από τα κύρια θέματα (Vaccaetal et al., 2012; Concas et al., 2015). Πολλές τεχνολογίες για την αποκατάσταση μολυσμένων εδαφών είναι δαπανηρές και διεισδυτικές ή δεν επιτυγχάνουν μακροπρόθεσμες λύσεις (Mulliganetal, 2001; Caoetal., 2002).

Η φυτοθεραπεία μπορεί να δώσει μια οικονομικά αποδοτική, μακροχρόνια και αισθητική λύση αποκατάστασης μολυσμένων περιοχών (Caoetal., 2009). Η καλή προσέγγιση της φυτοθεραπείας για ανόργανες μολυσματικές ουσίες είναι η μέθοδος της φυτοσυσσώρευσης, όπου τα μέταλλα απορροφώνται και συσσωρεύονται σε βλαστούς φυτών, που στη συνέχεια μπορεί να συλλεχθούν και να αφαιρεθούν από την περιοχή (Bakera&Whiting, 2002). Ωστόσο, όταν κάποιες φορές η φυτοσυσσώρευση δεν είναι πρακτική μια άλλη εναλλακτική εξίσου καλή μέθοδος είναι η φυτοσταθεροποίηση (Mertensetal., 2004; Neveletal., 2007) όπου τα φυτά χρησιμοποιούνται για την ελαχιστοποίηση της μετακίνησης μετάλλων από μολυσμένα εδάφη (Mendez&Maier, 2008α, β).

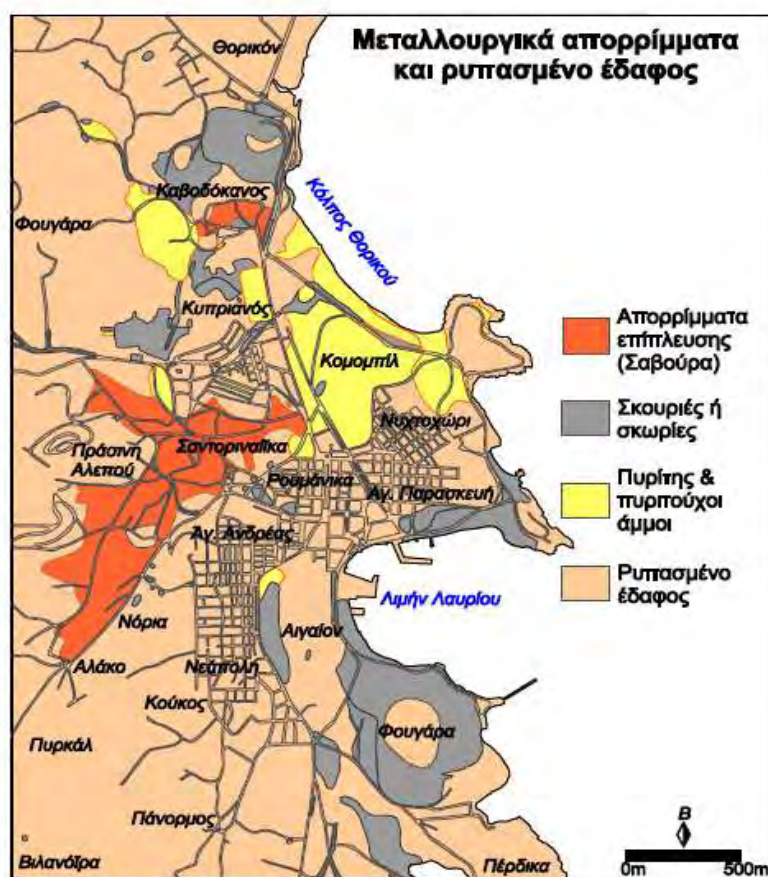
Στην περίπτωση του Λαυρίου έπειτα από εκτεταμένη μελέτη των τεχνικών φυτοαποδόμησης καθώς και εκτενή ανάλυση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της περιοχής μελέτης προέκυψε το συμπέρασμα ότι η βέλτιστη λύση για την εξυγίανση των ρυπασμένων εδαφών της πόλης είναι η φυτοσταθεροποίηση και όχι η φυτοσυσσώρευση για τους παρακάτω λόγους :

- 1) Το μεγαλύτερο μέρος των μολυσμένων εδαφών είναι μικρές εκτάσεις εντός κατοικημένης περιοχής με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η εντατική καλλιέργεια με βαριά αγροτικά μηχανήματα που απαιτεί η μέθοδος της φυτοεξυγίανσης
- 2) Το έργο δεν θα πρέπει να είναι μόνον αποδοτικό αλλά και αισθητικά όμορφο προκειμένου να γίνει αποδεκτό από τους κατοίκους και να αναβαθμίσει το αστικό τοπίο της πόλης. Έτσι η επιλογή των φυτών δεν θα πρέπει να περιορίζεται μόνο σε ετήσια φυτά αλλά και θάμνους, δέντρα, λουλούδια κτλ.
- 3) Η φυτοσταθεροποίηση έχει μικρότερο κόστος σε σχέση με τις άλλες μεθόδους φυτοεξυγίανσης όπως η φυτοσυσσώρευση.
- 4) Η εγκατάσταση των φυτών στη φυτοσταθεροποίηση γίνεται μια φορά, σε μεθόδους όπως η φυτοσυσσώρευση χρειάζεται συνεχή συγκομιδή και επαναφύτευση των φυτών με αποτέλεσμα να υπάρχει πρόβλημα σκόνης με την συνεχή επεξεργασία τους εδάφους. Η σκόνη όπως είδαμε και πιο πάνω είναι ένας από τους μεγαλύτερους κινδύνους της περιοχής λόγω των βαρέων μετάλλων που μεταφέρει. Έτσι η φυτοσταθεροποίηση παρέχει την λιγότερο δυνατή αναταραχή του εδάφους.
- 5) Με την φυτοσταθεροποίηση μπορούμε να δράσουμε στοχευμένα ακόμα και σε αυλές σχολείων, δημόσια κτίρια κτλ με σχετικά μόνιμα αποτελέσματα.

- 6) Η μέθοδος της φυτοσυσσώρευσης απαιτεί εγκαταστάσεις διαχείρισης του μολυσμένου φυτικού υλικού προκειμένου να αποφευχθεί κάποια επαναμόλυνση, στη φυτοσταθεροποίηση δεν απαιτείται κάτι τέτοιο.

5.2 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΗΣ ΦΥΤΟΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

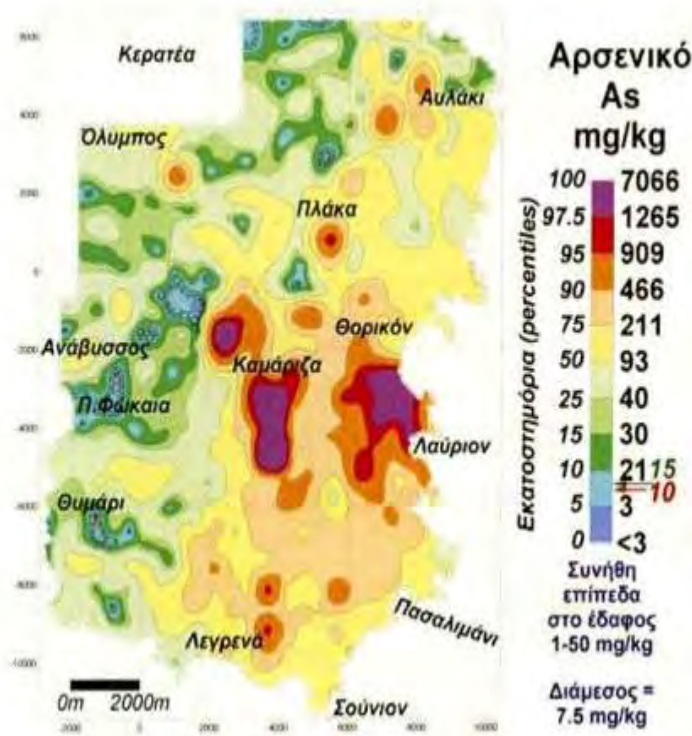
Η ρύπανση με βαρέα μέταλλα στην περιοχή του Λαυρίου είναι εκτεταμένη, καθιστώντας το έργο της αποκατάστασης των εδαφών ένα δύσκολο καθήκον. Από δειγματοληψίες εδάφους για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μολύβδου που έγιναν σε όλη την περιοχή του Λαυρίου έγινε φανερό ότι το πρόβλημα έχει εξαπλωθεί σχεδόν σε όλο τον αστικό ιστό των μεταλλευτικών αποβλήτων που είναι διάσπαρτα κατά μήκος της πόλης. Οι περιοχές αποβλήτων με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Pb τις περισσότερες φορές έγιναν το πρόβλημα καθώς είναι υπεύθυνες για την διασπορά του μολύσματος στο περιβάλλον μέσω του αέρα, των υπόγειων υδάτων, της αποσάθρωσης εδάφους κτλ.



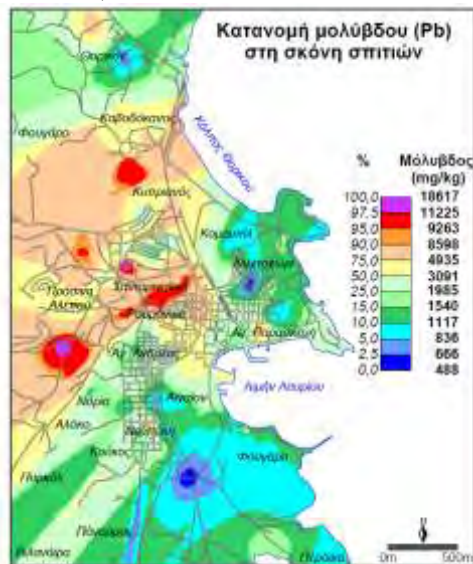
Εικόνα 23. Μεταλλουργικά απορρίμματα στην περιοχή του Λαυρίου ((Μαρμάνη & Μαρμάνη, 2007)

Έτσι για να υπάρξει ένα ικανοποιητικό και άμεσο αποτέλεσμα εξυγίανσης της περιοχής από μόλυβδο και αρσενικό θα πρέπει η τεχνική της φυτοσταθεροποίησης να εφαρμοστεί στις περιοχές με το μεγαλύτερο πρόβλημα ρύπανσης λαμβάνοντας πάντα υπόψιν τα στοιχεία των αναλύσεων. Όπως παρατηρούμε στους χάρτες ανάλυσης οι

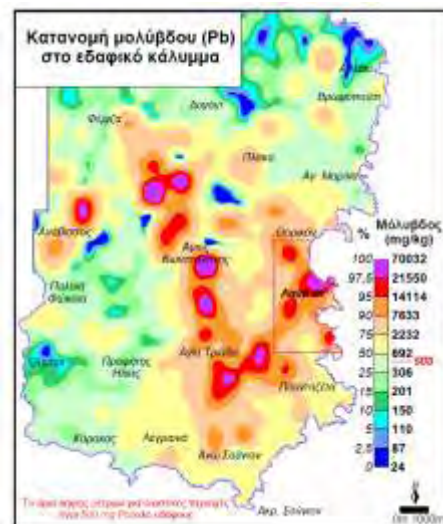
θέσεις των μεταλλουργικών απορριμμάτων ταυτίζονται σχεδόν πλήρως με τις μεγαλύτερες μολύνσεις με Pb και As στο επιφανειακό έδαφος καθώς και με τις επιβαρυνμένες οικίες με μόλυβδο λόγω σκόνης. Όπως προείπαμε τα απορρίμματα που έχουν αφηθεί στις άκρες της πόλης αποτελούν εστίες μόλυνσης για ολη την περιοχή με αποτέλεσμα να υποβαθμίσουν με μόλυβδο και As όλο το κοντινό περιβάλλον.



Εικόνα 23. Κατανομή As στο έδαφος του Λαυρίου (Μαρμάνη&Μαρμάνη, 2007)



Εικόνα 24. Κατανομή Pb στην σκόνη σπιτιών του Λαυρίου (Μαρμάνη, & Μαρμάνη, 2007)



Εικόνα 25. Κατανομή Pb στο εδαφικό κάλυμμα (Μαρμάνη & Μαρμάνη , 2007)

Έτσι προκειμένου να λυθεί το πρόβλημα οι θέσεις που θα επιλεγθούν για την εφαρμογή της φυτοσταθεροποίησης έχουν ως βασικό κριτήριο τις περιοχές που είναι συσσωρευμένα απόβλητα των μεταλλίων δηλαδή τα απορριμμάτων επίπλευσης, οι σκωρίες, και του πυρίτη. Οι περιοχές που προέκυψαν προσδιορίζονται στις εξής 3 :

Περιοχη Α



Εικόνα 26. Η περιοχή είναι μεταξύ της Αγίας Παρασκευής και του Άνω Θορικού και εντοπίζονται Πυρίτης και Πυριτιούχος άμμος (googlemaps, 2019a).



Εικόνα 27. Αυτοψία στην περιοχή Α (ιδιωτικό αρχείο).

Περιοχη Β



Εικόνα 28. Η δεύτερη περιοχή προσδιορίζεται πλησίον του Αγίου Αντρέα και είναι επιβαρυνόμενη με απορρίμματα επίπλευσης (googlemaps, 2019b).



Εικόνα 29. Αυτοψία στην περιοχή Β (ιδιωτικό αρχείο)

Περιοχή Γ



Εικόνα 30. Τέλος η η τρίτη τοποθεσία είναι στην περιοχή Φουγάρα και είναι επιβαρυνμένη με σκωρίες (googlemaps, 2019g).



Εικόνα 31. Αυτοψία στην περιοχή Γ (ιδιωτικό αρχείο).

Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις μόλυβδου και αρσενικού στην περιοχή του Λαυρίου είναι σχεδόν ταυτόσημες με αποτέλεσμα να μην χρειάζεται να τις διαχωρίσουμε χωροθετικά ως προς την εφαρμογή της μεθόδου φυτοσταθεροποίησης.

Το πρόβλημα και των δυο τοξικών στοιχείων έχει την ίδια αιτία και αυτή όπως προ είπαμε είναι η συγκέντρωση απορριμμάτων εσωτερικά και περιμετρικά της πόλης. Όπως βλέπουμε και στους χάρτες υπάρχει διασπορά των βαρέων μετάλλων περιμετρικά των απορριμμάτων λόγω του ότι είναι εκτεθειμένα επι χρόνια στα καιρικά φαινόμενα της περιοχής. Η λύση για περιορισμό της μόλυνσης είναι μέσω

της σταθεροποίησης των ρύπων ώστε να μην διασπείρονται και η βαθμιαία εξαγωγή τους απ' το έδαφος.

5.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΦΥΤΩΝ

Η επιτυχία της φυτοσταθεροποίησης εξαρτάτε σε μεγάλο βαθμό από τα φυτικά είδη που θα εγκατασταθούν στην ρυπασμένη περιοχή μελέτης, έτσι η επιλογή τους απαιτεί εκτεταμένη και επιμελή έρευνα.

5.3.1 *Eucalyptus* sp.



Εικόνα 32. *Eucalyptus* (Alberto 2008)



Εικόνα 33. *Eucalyptus* (Alberto 2008)

Ο ευκάλυπτος είναι ένα αειθαλές δέντρο που φτάνει σε ύψος ακόμα και τα 70μ., έχει βαθύ ριζικό σύστημα και προσαρμόζεται σχετικά εύκολα σε ένα μεγάλο εύρος κλιμάτων. Τα φύλλα του είναι έμμισχα, λογχοειδή με νευρώσεις. Τον συναντάμε σε πολλές περιοχές του πλανήτη αλλά θεωρείται αυτοφυές φυτό της Αυστραλίας, στο μεσογειακό χώρο καθώς και στην Ελλάδα είναι ιδιαίτερα κοινό φυτό που καλλιεργείται για καλλωπιστικούς λόγους. Υπάρχουν περίπου 500 είδη παγκοσμίως, στη μεσόγειο τα πιο κοινά είδη είναι *Eucalyptus globulus* και ο *Eucalyptus camaldulensis*.

Τα είδη ευκαλύπτου είναι καλοί υποψήφιοι για φυτοσταθεροποίηση λόγω της ταχείας ανάπτυξής τους μέσω ενός εκτεταμένου ριζικού συστήματος που συμβάλλει στη φυσική σταθεροποίηση των βαρέων μετάλλων. Η ικανότητά του να προσαρμόζεται σε ένα μεγάλο εύρος εδαφών καθώς και η υψηλή ανοχή του στη παρουσία βαρέων μετάλλων καθιστούν εύκολη την εγκατάσταση σε μολυσμένα εδάφη (Flege, 2000; Arriagadaetal., 2007).

Τα δέντρα στο γένος Ευκάλυπτος παρουσιάζουν πολλά από τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα φυτό προκειμένου να επιλεγεί για φυτοσταθεροποίηση σε μεσογειακά περιβάλλοντα:

1. Ανοχή στις υψηλές συγκεντρώσεις μολυσματικών ουσιών
2. Δυνατότητα ανάπτυξης ενός εκτεταμένου ριζικού συστήματος
3. Χαμηλές απαιτήσεις συντήρησης,
4. Σχετικά υψηλά ποσοστά διαπνοής,
5. Σχετικά μακρά περίοδο ανάπτυξης,
6. Προσαρμογή στο τοπικό κλίμα (Pilotn, 2005) .

Σε πειραματικές καλλιέργειες του ευκάλυπτου σε εδάφη με χαμηλές ποσότητες θρεπτικών στοιχείων και σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Pb και As έδειξαν ότι αυξήθηκε κανονικά χωρίς να παρουσιάσει κανένα συμπτώματα τοξικότητας.

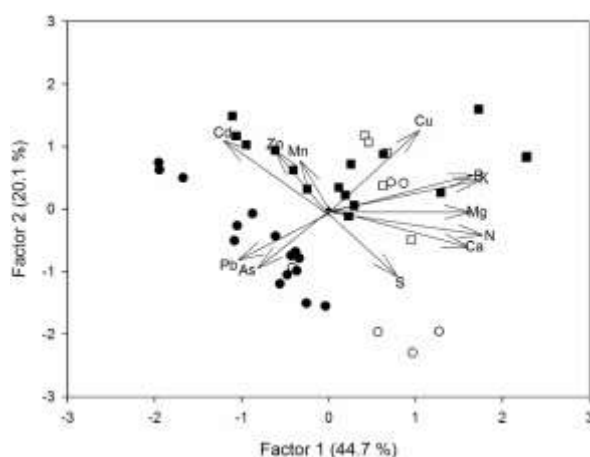
Η φυτοσταθεροποίηση στοχεύει στην ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων εντός της ριζόσφαιρας των φυτών, μειώνοντας έτσι τη βιοδιαθεσιμότητά τους και ελαχιστοποιώντας την έκθεση των ζώων, της άγριας ζωής και των ανθρώπινων πληθυσμών σε αυτές (Wong, 2003). Για να είναι κατάλληλη για φυτοσταθεροποίηση, η μεταφορά των μετάλλων από το έδαφος στα υπερκείμενα φυτικά όργανα πρέπει να είναι χαμηλότερη του (<1) (Chaney & Baklanov, 2017).

Πίνακας 8. Συντελεστές μεταφοράς έξι ιχνοστοιχείων από το έδαφος (Madejon, 2017)

| Species | Site | As | | Cd | | Cu | | Mn | | Pb | | Zn | |
|----------------------|------|---------|----------|-------------|-------------|---------|----------|-------------|-------------|---------|----------|-------------|-------------|
| | | 0–20 cm | 20–40 cm | 0–20 cm | 20–40 cm | 0–20 cm | 20–40 cm | 0–20 cm | 20–40 cm | 0–20 cm | 20–40 cm | 0–20 cm | 20–40 cm |
| <i>Eucalyptus</i> | C1 | 0.01 | 0.01 | 2.68 | 1.51 | 0.29 | 0.32 | 1.04 | 1.04 | 0.03 | 0.03 | 0.39 | 0.37 |
| <i>camaldulensis</i> | C2 | 0.17 | 0.24 | 0.63 | 0.27 | 0.63 | 1.03 | 0.53 | 0.61 | 0.06 | 0.09 | 1.28 | 1.65 |
| | S1 | 0.05 | 0.04 | 0.49 | 0.21 | 0.32 | 0.25 | 0.12 | 0.17 | 0.02 | 0.02 | 0.31 | 0.18 |
| | S2 | 0.02 | 0.03 | 0.86 | 1.28 | 0.18 | 0.22 | 3.85 | 4.83 | 0.007 | 0.008 | 0.62 | 0.83 |
| | S3 | 0.01 | 0.002 | 0.25 | 0.35 | 0.14 | 0.08 | 0.42 | 0.85 | 0.001 | 0.0003 | 0.19 | 0.21 |
| | S4 | 0.03 | 0.01 | 0.12 | 0.06 | 0.15 | 0.08 | 0.17 | 0.16 | 0.005 | 0.002 | 0.16 | 0.08 |
| | S5 | 0.03 | 0.01 | 0.15 | 0.14 | 0.11 | 0.06 | 0.27 | 0.31 | 0.008 | 0.002 | 0.10 | 0.07 |
| <i>Salix</i> | S1 | 0.14 | 0.11 | 6.67 | 2.80 | 0.19 | 0.15 | 0.53 | 0.83 | 0.03 | 0.02 | 2.60 | 1.52 |
| <i>purpurea</i> | S2 | 0.05 | 0.05 | 10.5 | 19.4 | 0.06 | 0.08 | 0.67 | 0.74 | 0.01 | 0.01 | 3.47 | 5.17 |

Values higher than unity (indicating accumulation) are marked in bold.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0180240.t003>



Εικόνα 32. Αποτελέσματα της κύριας ανάλυσης συστατικών της χημικής σύνθεσης του *E. camaldulensis* (Madejon, 2017).

Επιπλέον έρευνες επιβεβαιώνουν την καταλληλότητα του ευκάλυπτου για εφαρμογή του στην μέθοδο φυτοσταθεροποίησης των εδαφών που έχουν μολυνθεί από As και Pb δεδομένου του σχετικά χαμηλού ποσοστού συσσώρευσης αυτών των στοιχείων που καταγράφεται στην υπέργεια βιομάζα όπως βλαστό φύλλα άνθη (Kingetal., 2008; Meeinkuirt et al., 2012; Meeinkuirt et al., 2016)

5.3.2 *Lithospermum* sp. (Λιθόσπερμo)



Εικόνα 33. *Lithospermum* sp. (Kamahldinetal., 2006).

Το λιθόσπερμo είναι ένα αυτοφυές φυτό του Λαυρίου και ανήκει στην οικογένεια των βοραγνιδων, είναι ένα πολυετές φυτό με ξυλώδες βλαστό που φτάνει σε ύψος το 1μ. Φέρει ανθοί μπλε και σπανιότερα κίτρινου και λευκού χρώματος που βρίσκονται σε ακραίες συστάδες μεταξύ των φύλλων. Έχει μεγάλη εξάπλωση παγκοσμίως λόγω της ικανότητας του να προσαρμόζεται σε ένα μεγάλο εύρος κλιμάτων και εδαφών (Kamahldinetal., 2006; Maximilianetal., 2010).

Από πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι το λιθόσπερμo αναπτύσσεται σε εδάφη με περίσσια Pb χωρίς να αντιμετωπίζει προβλήματα. Ο συντελεστής συσσώρευσης Pb είναι σχετικά καλός για την σταδιακή απορρύπανση των Λαυριοτικών εδαφών. Ο κυρίως όμως λόγος επιλογής του λιθόσπερμου για την μέθοδο της φυτοσταθερποίησης είναι η ικανότητα του να συσσωρεύει το Pb στο ριζικό του σύστημα περιορίζοντας την μεταφορά του στο υπέργειο τμήμα. Έτσι θεωρείται ένα πολύ ελπιδοφόρο φυτό που θα μπορούσε να συμβάλει στην ακινητοποίηση του Pb στην Λαυριοτική περιοχή.

Πίνακας 9. Συντελεστής συσσώρευσης Pb και συγκέντωση Pb στις ρίζες και στο βλαστό του *Lithospermum* sp. *Lithospermum* sp. (Χρονοπούλου κ.α., 2009).

| ΦΥΤΙΚΑ ΕΙΔΗ | Pb (mg/kg) | | Συντελεστής συσσώρευσης |
|-------------------------|------------|---------|-------------------------|
| | Ρίζα | Βλαστός | |
| <i>Lithospermum</i> sp. | 983 | 198 | 0.20 |

5.3.3 *Ballota acetabulosa* (Αλουμινάκι)



Εικόνα 34. *Ballota acetabulosa* (Sever et al., 2005).

Ακόμα ένα αυτοφυές φυτό του Λαυρίου που απαντάει σχεδόν σε όλο των Ελλαδικό χώρο. Είναι ένας πολυετής μικρός θάμνος που αποτελείται από πολλούς ξυλώδεις βλαστούς που φτάνουν σε ύψος τα 50 εκ. Τα φύλλα του είναι αρωματικά ωοειδή με κοντό μίσχο και διάμετρο 2εκ. είναι χνουδωτά με χρώμα ασπροπράσινο. Τα άνθη του είναι μικράχρώματος μωβ και εμφανίζονται την άνοιξη. Είναι ένα πολύ ανθεκτικό φυτό στην ξηρασία με ελάχιστες απαιτήσεις, τις περισσότερες φορές συναντάται σε πετρώδη, φτωχάεδάφη σε υψόμετρο έως 1700 μέτρα (Psaras&Rhiszopoulos, 1995; Severetal., 2005).

Πειραματικά δεδομένα έχουν δείξει ότι το *Ballotaacetabulosa* είναι καλός υπερσυσσωρευτής μόλυβδου έχοντας συντελεστή συσσώρευσης μεγαλύτερο της μονάδας (1,26). Έχει την ικανότητα να συσσωρεύει μεγαλύτερη ποσότητα Pb στο ριζικό του σύστημα σε σχέση με το υπέργειο. Ο συνδυασμός των πλεονεκτημάτων του το καθιστούν μια καλή επιλογή φυτικού είδους για την ελάττωση του μόλυβδου στην περιοχή μελέτης μας.

Πίνακας 10. Συντελεστής συσσώρευσης Pb και συγκέντρωση Pb στις ρίζες και στο βλαστό του *Ballota acetabulosa* (Χρονοπούλου κ.α., 2009).

| ΦΥΤΙΚΑ ΕΙΔΗ | Pb (mg/kg) | | Συντελεστής συσσώρευσης |
|----------------------------|------------|---------|-------------------------|
| | Ρίζα | Βλαστός | |
| <i>Ballota acetabulosa</i> | 97-316 | 97-284 | 0,88-1,26 |

5.3.4 *Arisarum vulgare* (Λυχναράκι)



Εικόνα 35. *Arisarum vulgare* (Gallego, 2014)

Το *Arisarum vulgare* είναι ένα ενδημικό πολυετές φυτό διαδεδομένο στην περιοχή της μεσογείου, ανήκει στην οικογένεια Araceae και φτάνει σε ύψος τα 30 εκ. Έχει πολύ χαρακτηριστική σπάθη μήκους 5 εκ. Ο σπάδικας που είναι σαν φίδι εξέρχεται από τη σπάθη και στη βάση του βρίσκονται 20 αρσενικά και 4-6 θηλυκά άνθη που γονιμοποιούνται από έντομα. Τα φύλλα έχουν μακρύ μίσχο που φτάνει τα 15εκ., είναι γυαλιστερά σε σχήμα καρδιάς και φύονται στην βάση του φυτού. Ανθίζει τον Οκτώβριο μέχρι το Μάιο. (Gallego, 2014)

Η επιλογή του *Arisarum vulgare* για την μέθοδο της φυτοσταθεροποίησης στο Λαύριο έγινε για 3 κυρίως λόγους:

- 1) Είναι ενδημικό φυτό άρα είναι πλήρως προσαρμοσμένο στις εδαφοκλιματικές συνθήκες του Λαυρίου,
- 2) Ο συντελεστής συσσώρευσης του Pb είναι σε σχετικά καλά επίπεδα χωρίς να παρουσιάζει φυτοτοξικότητα,
- 3) Απομονώνει το συσσωρευμένο Pb κυρίως στο ριζικό του σύστημα και μεταφέρει μια μικρή ποσότητα στους βλαστούς.

Πίνακας 11. Συντελεστής συσσώρευσης Pb και συγκέντρωση Pb στις ρίζες και στο βλαστό του *Arisarum vulgare* (Χρονοπούλου κ.α., 2009).

| ΦΥΤΙΚΑ ΕΙΔΗ | Pb (mg/kg) | | Συντελεστής συσσώρευσης |
|-------------------------|------------|---------|-------------------------|
| | Ρίζα | Βλαστός | |
| <i>Arisarum vulgare</i> | 765 | 507 | 0.66 |

Ενδεικτικός υπολογισμός του κόστους φυτών για την υλοποίηση της φυτοσταθεροποίησης στην περιοχή του Λαυρίου

Πίνακας 12. Κόστος φυτικού υλικού

| | |
|---------------------------|----------------------|
| <i>Eucalyptus</i> | 15€/δέντρο ύψους 3μ. |
| <i>Lithospermumsp</i> | 8€/20 σπόροι |
| <i>Ballotaacetabulosa</i> | 6.50€/φυτό |
| <i>Arisarumvulgare</i> | 2,20€/φυτό |
| | |

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Έπειτα από εκτεταμένη βιβλιογραφική μελέτη καθώς και προσωπικές επισκέψεις στην περιοχή του Λαυρίου, διαπιστώθηκε το έντονο περιβαλλοντικό πρόβλημα ρύπανσης, που επιβαρύνει την περιοχή. Η έντονη μεταλλευτική δραστηριότητα πολλών χρόνων οδήγησε στη ρύπανση των εδαφών με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Από τα βαρέα μέταλλα που εντοπίστηκαν στην περιοχή, επικεντρωθήκαμε στον Pb και το As λόγω της έντονης τοξικότητας που παρουσιάζουν στον ανθρώπινο οργανισμό. Η συγκέντρωση αυτών των μετάλλων διαπιστώθηκε ότι ήταν σε πολλαπλά μεγαλύτερες ποσότητες σε σχέση με τα επιτρεπόμενα όρια βάζοντας σε κίνδυνο την δημόσια υγεία.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα της περιοχής εντοπίστηκε στα εξορυκτικά απόβλητα που βρίσκονται διάσπαρτα σε όλη την αστική περιοχή του Λαυρίου και λειτουργούν ως εστίες μόλυνσης. Μετά από αρκετές επισκέψεις στο Λαύριο διαπιστώθηκε ότι αυτές οι έντονα ρυπασμένες περιοχές βρίσκονται δίπλα από σχολεία, πάρκα και σπίτια, καθιστώντας την εξυγίανση των συγκεκριμένων εδαφών από Pb και As απαραίτητη.

Η επιλογή της καλύτερης μεθόδου για τη λύση του προβλήματος βασίστηκε στην έρευνα της βιβλιογραφίας καθώς και σε μελέτη άλλων επιτυχημένων αντίστοιχων περιπτώσεων παγκοσμίως.

Οι συμβατικές μέθοδοι εξυγίανσης εδαφών, παρότι έχουν γρήγορα αποτελέσματα είναι ιδιαίτερα κοστοβόρες και υποβαθμίζουν τη δομή του εδάφους προκαλώντας δευτερογενή προβλήματα. Λόγω του ότι η ρυπασμένη περιοχή είναι αστική, τα προβλήματα στην χρήση συμβατικών μεθόδων αυξάνονται. Η συνεχόμενη επεξεργασία και μεταφορά των εδαφών με βαριά μηχανήματα μπορεί να προκαλέσει διασπορά μολυσμένης σκόνης αυξάνοντας την ατμοσφαιρική ρύπανση της πόλης σε πολύ υψηλά επίπεδα. Τέλος, οι περισσότερες συμβατικές μέθοδοι είναι αντιαισθητικές και υποβαθμίζουν το τοπίο της περιοχής, μειώνοντας την ποιότητα ζωής στην πόλη. Έτσι, η στροφή σε εναλλακτικές μορφές εξυγίανσης εδαφών κρίθηκε προτιμότερη.

Η φυτοεξυγίανση αποτελεί μια πράσινη τεχνολογία εξυγίανσης εδαφών με πολλές διαφορετικές μεθόδους εφαρμογής και πλεονεκτήματα. Έπειτα από σύγκριση των μεθόδων διαπιστώθηκε ότι η καταλληλότερη μέθοδος για την περίπτωση του Λαυρίου είναι η φυτοσταθεροποίηση. Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου στην περιοχή του Λαυρίου με κατάλληλα φυτικά είδη θα δεσμεύσει τον Pb και As εμποδίζοντας έτσι την περαιτέρω μεταφορά τους στο έδαφος, στο νερό και στον αέρα. Επιπλέον, θα αναβαθμίσει την αστική περιοχή του Λαυρίου δίνοντας ένα ωραίο και αποδεκτό τοπίο στους κατοίκους της πόλης.

Η πρόταση της συγκεκριμένης διπλωματικής δίνει το έναυσμα για περαιτέρω έρευνα στη λύση του προβλήματος του Λαυρίου, μέσω νέων φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων και ιδιαίτερα αυτό της φυτοσταθεροποίησης (fytostabilization).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ

- Δημητριάδης Α., Βέργου Αικ., Βλαχογιάννης Ν. (2000) Η ρύπανση της Λαυρεωτικής χερσονήσου και του αστικού περιβάλλοντος του Λαυρίου από τα μεταλλευτικά-μεταλλουργικά απορρίμματα και οι επιπτώσεις στην υγεία του τοπικού πληθυσμού.<<Πρακτικά ΈΘ Επιστημονικής Συνάντησης Νοτιοανατολικής Αττικής. Λαύριον, 13-16 Απριλίου 2000. Εταιρεία Μελετών, Καλύβια Θορικού Αττικής.
- Δημητριάδης, Αλ. (Συντάκτης), (1999δ) Γεωχημικός Άτλας της Αστικής Περιοχής του Λαυρίου για Περιβαλλοντική Προστασία και Σχεδιασμό. Στην: Αποκατάσταση Εδάφους στο Δήμο Λαυρίου, Τόμος 2. Έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε. Ε8272, Αθήνα, 222
- Μαρμάνη Μ., Μαρμάνη Φ. (2007) Λαύριο Περιήγηση στην Πόλη. Δημητριάδης, Αλ. (Συντάκτης), 1999δ. Γεωχημικός Άτλας της Αστικής Περιοχής του Λαυρίου για Περιβαλλοντική Προστασία και Σχεδιασμό. Στην: Αποκατάσταση Εδάφους στο Δήμο Λαυρίου, Τόμος 2. Έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε. Ε8272, Αθήνα, 222 σελ.
- Νταρακάς Ε. (2006), «Επεξεργασία Βιομηχανικών Αποβλήτων», ΑΠΘ. ΤΕΙ Καβάλας, Τμήμα Δασοπονίας και Διαχείρισης Φυσικού Περιβάλλοντος Εργαστήριο Εδαφολογίας. Υπεύθυνη Εργαστηρίου: Δρ Μάρθα Λαζαρίδου - Αθανασιάδου.
- Χρονοπούλου-Σερέλη Α., Χρονόπουλος Ι., Κανναβού Α (2009) Ενδημικά φυτά υπερσυσσωρευτές μολύβδου στη Λαυρεωτική, Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

- Abedin M. J., J. Cotter-Howells, and A. A. Meharg, "Arsenic uptake and accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) Irrigated with contaminated water," *Plant and Soil*, vol. 240, no. 2, pp. 311–319, 2002.
- Abhilash PC, Pandey VC, Srivastava P, Rakesh PS, Chandran S, Singh N, Thomas AP (2009) Phytofiltration of cadmium from water by *Limncharis flava* (L.) Buchenau grown in free-floating culture system. *J Hazard Mater* 170:791–797. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.035
- Abou-Shanab, R.A.I., Angle, J.S., and Chaney, R.L. (2006). Bacterial inoculants affecting nickel uptake by *Alyssum murale* from Low, moderate and high Ni soils. *Soil Biol. Biochem.*, 38, 2882–2889
- Abou-Shanab, R.A.I., Angle, J.S., and Chaney, R.L. (2006). Bacterial inoculants affecting nickel uptake by *Alyssum murale* from Low, moderate and high Ni soils. *Soil Biol. Biochem.*, 38, 2882–2889.
- Activities. In: I. Sherameti and A. Varma (Ed), *Soil Heavy Metals*, Soil Biology, Heidelberg **19**.
- Adriano, D.C. (2001): Trace elements in terrestrial environments. Springer. NY.
- Agency for Toxic Substance and Disease Registry (ATSDR). (2003a). Toxicological Profile for Arsenic U.S. Department of Health and Humans Services, Public Health Humans Services, Centers for Diseases Control. Atlanta.
- Agency for Toxic Substance and Disease Registry (ATSDR). (2003b). Toxicological Profile for Mercury U.S. Department of Health and Humans

- Services, Public Health Humans Services, Centers for Diseases Control. Atlanta.
- Agency for Toxic Substance and Disease Registry (ATSDR). (2007). Toxicological Profile for
- Agency for Toxic Substance and Disease Registry (ATSDR). (2008). Draft Toxicological Profile for Cadmium U.S. Department of Health and Humans Services, Public Health Humans Services, Centers for Diseases Control. Atlanta.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2004). Toxicological Profile for Copper. U.S. Department of Health and Humans Services, Public Health Service, Centers for Diseases Control. Atlanta.
- Aguilar J., Dorronsoro C., Fernández E., Fernández J., García I., Martín F., Simón M. Remediation of Pb-contaminated soils in the Guadiamar river basin (SW Spain). *Water, Air, and Soil Pollution* 2004;151 323–333.
- Ahamed M, Siddiqui M.K.J. Environmental lead toxicity and nutritional factors. *Clin. Nutr.* 2007;26(4):400–408.
- Ahmad I., M. J. Akhtar, Z. A. Zahir, and A. Jamil, “Effect of cadmium on seed germination and seedling growth of four wheat (*Triticum aestivum* L.) Cultivars,” *Pakistan Journal of Botany*, vol. 44, no. 5, pp. 1569–1574, 2012.
- Ahmad K (2001) Report highlights widespread arsenic contamination in Bangladesh. *Lancet*358:133.
- Aisien FA, Oboh IO, Aisien ET (2013) Phytotechnology—remediation of inorganic contaminants. In: Naser A et al (eds) *Phytotechnologies: remediation of environmental contaminants*. CRC Press, Florida, USA, pp 75–82
- Al Naimi R.A, Abdulhadi D, Zahroon O.S, Al-Taae E.H. Toxicopathological Study of lead acetate poisoning in growing rats and the protective effect of cystien or calcium. *Al-Anbar J. Vet. Sci.* 2011;4:26–39.
- Albanese, S., De Vivo, B., Lima, A. & Cicchella, D. 2007. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 93(1): 21–34. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2006.07.006>
- Ali H, Khan E, Sajad MA (2013) Phytoremediation of heavy metals - concepts and applications. *Chemosphere* 91:869–881. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.01.075
- Alina M, Azrina A, Mohd Yunus AS, Mohd Zakiuddin S, Mohd Izuan Eff endi
- Ali-Zade V, Alirzayeva E, Shirvani (2010) Plant resistance to anthropogenic toxicants: approaches to phytoremediation. In: Ashraf M, Ozturk M, Ahmad MSA (eds) *Plant adaptation and phytoremediation*. Springer, New York
- Alloway, B.J. (1995). *Heavy Metals in Soils*, Blackie Academic Professional, Second Edition.
- Alloway, B.J. (1995). *Heavy metals in soils*. Second ed. Chapman and Hall India, Australia
- Alloway, B.J. (1995): *Heavy Metals in Soils*. Blackie, Glasgow.
- Alloway, B.J., 2013. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Third edition. Environmental Pollution. Springer ed. Netherlands. (also available at [//www.springer.com/gp/-book/9789400744691](http://www.springer.com/gp/-book/9789400744691)).
- Anand K., (2017). *Principles of Industrial Waste Management*, LAMBERT Academic Publishing

- Anda, M. 2012. Cation imbalance and heavy metal content of seven Indonesian soils as affected by elemental compositions of parent rocks. *Geoderma*, 189–190: 388–396. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.05.009>
- Andreas Cordellas, Lavrio, Library of the Lavrion Studies Society, no. 6, Lavrio 1993.
- Anny Vrychea. “Kyprianos: an industrial worker’s quarter of the 19th century: the place of residence of the workers of the Compagnie Francaise de Mines du Laurium, Technological and Cultural Park of Lavrio,” *SynchronaThemata*, January-June 1996.
- Arriagada CA, Herrera MA, Ocampo JA. Beneficial effect of saprobe and arbuscular mycorrhizal fungi on growth of *Eucalyptus globulus* co-cultured with *Glycine max* in soil contaminated with heavy metals. *J EnvironManage*. 2007; 84(1): 93–99 pmid: 16837125
- Asamudo N. U., Daba A.S. and Ezeronye O.U. (2005). Bioremediation of textile effluent using *phanerochaetechrysosporium*. *African Journal of Biotechnology*, 4 (13): 1548-1553.
- Asrar Z., R. A. Khavari-Nejad, and H. Heidari, “Excess manganese effects on pigments of *Mentha spicata* at flowering stage,” *Archives of Agronomy and Soil Science*, vol. 51, no. 1, pp. 101–107, 2005
- Assche F. and H. Clijsters (1990) “Effects of metals on enzyme activity in plants,” *Plant, Cell and Environment*, vol. 24, pp. 1–15.
- Assche, F., and Clijsters, H. (1990). Effects of metals on enzyme activity in plants. *Plant Cell Environ*. 24, 1–15.
- ATSDR, (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) Toxicological Profile for Lead. (Draft for Public Comment) Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service. Atlanta, GA: United State Department of Health and Human Services; 2007.
- Auxtero, E., Madeira, M., and Sousa, E. (2004). Variable charge characteristics of selected Andisols from the Azores, Portugal. *Catena* 56, 111–125.
- Baker, A. J. M. (1981). Accumulators and excluders—Strategies in the response of plants to heavy metals. *J. Plant Nutr*. 3, 643–654.
- Baker, A. J. M., & Whiting, S. N. (2002). In search of the HolyGrail: a further step in the understanding of metalhyperaccumulation? *New Phytologist*, 155, 1–4.
- Baker, A.J.M., Brooks, R.R., 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery* 1, 81±126.
- Banuelos, G. S., and Ajwa, H. A. (1999). Trace elements in soils and plants: An overview.
- Belsky AJ, Amundson RG, Duxbury JM, Riha SJ, AliAR, Mwonga SM. 1989. The effects of trees on their physical, chemical, and biological environments in a semi-aridsavanna in Kenya. *J ApplEcol* 26:1005–1024
- Belz KE. Phytoremediation: Overview [Internet]. 1997. Available from: <http://www.webapps.cce.vt.edu/ewr/environmental/teach/gwprimer/phyto/phyto.html> [Accessed: November 1, 2017]
- Bennett, L.E., Burkhead, J.L., Hale, K.L., Terry, N., Pilon, P., and Pilon-Smits, E.A.H. (2003). Analysis of transgenic Indian mustard plants for phytoremediation of metal-contaminated mine tailings. *J. Environ. Qual.*, 32, 432–440.

- Benoff S, Jacob A, Hurley I.R. Male infertility and environmental exposure to lead and cadmium. *Hum. Reprod. Update.* 2000;6(2):107–121.
- Bernal, M.P., McGrath, S.P., Miller, A.J., and Baker, A.J.M. (1994). 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.
- Bhargava A, Carmona FF, Bhargava M, Srivastava S (2012) Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals. *J Environ Manage* 105:103–120
- Black, R.C., Choate, D.M., Bardhan, S., Revis, N., Barton, L.L., and Zocco, T.G. (1993). Chemical transformation of toxic metals by *Pseudomonas* strain from toxic waste site. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, 1365–1376.
- Blaylock M. J. and J. W. Huang (2000) “Phytoextraction of metals,” in *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment*, I. Raskin and B. D. Ensley, Eds., Wiley, New York, NY, USA, pp. 53–70.
- Bolan, N. S., Adriano, D. C., and Naidu, R. (2003a). Role of phosphorus in (im)mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 177, 1–44.
- Bolan, N. S., Adriano, D., Senesi, N., Kunhikrishnan, A., James, T., and McDowell, R. (2011). Dissolved organic carbon: Biogeochemistry, dynamics and agroenvironmental significance in soils. *Adv. Agron.* 110, 1–75.
- Bolan, N. S., Naidu, R., Syers, J. K., and Tillman, R. W. (1999). Surface charge and solute interactions in soils. *Adv. Agron.* 67, 88–141.
- Brady, N. C. and R. R. Weil. 2002. *The Nature and Properties of Soils*. 13rd edition Prentice Hall, New Jersey
- Brady, N., and R. Weill (2008) *The nature and properties of soil*. 14th ed. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Breglia F., Caricola I., Larocca F. (2016) Macrolithic tools for mining and primary processing of metal ores from the site of Grotta della Monaca, Università degli Studi di Bari Aldo Moro, Gruppo di ricerca speleo- archeologica, Piazza Bari, Italy.
- Brent J.A. Review of medical toxicology. *J. Clin. Toxicol.* 2006; 44:355–355.
- Brooks RR. 1998. *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: Their Role in Phytoremediation, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining*. Wallingford, UK: CAB International.
- Brouwere KD, Smolders E, Merck R (2004) Soil properties affecting solid–liquid distribution of As (V) in soils. *Eur J Soil Sci* 55:165–73.
- Brunner I, Luster J, Gunthardt-Goerg MS, Frey B (2008) Heavy metal accumulation and phytostabilisation potential of tree fine roots in a contaminated soil. *Environ Pollut* 152:559–568
- Bundschuh, J., Litter, M.I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H.B., Jean, J.-S., Liu, C.-W., López, D., Armienta, M.A., Guilherme, L.R.G., Cuevas, A.G., Cornejo, L., Cumbal, L. & Toujaguez, R. (2012) One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries. *The Science of the Total Environment*, 429: 2–35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.024>.
- Cadmium adsorption and transport in variable charge soils: A review. *J. Environ. Qual.* 26, 602–617.
- Callahan DL, Baker AJM, Kolev SD, Wedd AG (2006) Metal ion ligands in hyperaccumulating plants. *J Biol Inorg Chem* 11:2–12

- Cao, A., Carucci, A., Lai, T., Bacchetta, G., & Casti, M. (2009). Use of native species and biodegradable chelating agents in
- Cao, X., Ma, L. Q., Chen, M., Singh, S. P., & Harris, W. G. (2002). Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry in a contaminated site. *Environmental Science Technologies*, 36, 5296–304.
- Carlos Alberto Labate, Teotônio Francisco de Assis, Shinitiro Oda, Eduardo José Caroli, S., Alimonti, A., Coni, E., Petrucci, F., Senofonte, O. and Violante, N., 1994. The Assessment of Reference Values for Elements in Human Biological Tissues and Fluids: A Systematic Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 24 (5 & 6): 363-398
- CCICED. 2015. Special Policy Study on Soil Pollution Management. China Council for International Cooperation on Environment and Development. (also available at http://english.sepa.gov.cn/Events/Special_Topics/AGM_1/2015nh/document/201605/P020160524149463335883.pdf).
- Chakraborti D, Rahman MM, Paul K, Chowdhury UK, Sengupta MK, Lodh D, Chanda CR, Saha KC, Mukherjee SC (2002) Arsenic calamity in the Indian subcontinent. What lessons have been learned? *Talanta* 58:3–22.
- Champagne, P. and Bhandari, A. (2007). Chapter 2 - Fundamental Processes in Remediation Technologies for Soil and Groundwater Contamination. A. Bhandari, R. Surampalli, P. Champagne, S. Ong, R. Demera and R. Tyagi Eds. ASCE
- Chaney RL, Baklanov IA. Phytoremediation and Phytomining: Status and Promise. *Adv Bot Res* [Internet]. 2017. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0065229616301252>
- Chehregani A, Malayeri BE. Removal of heavy metals by native accumulator plants. *International Journal of Agricultural Biology*. 2007;9:462-465
- Chen G.Q., Chen Y., Zeng G.M., Zhang J.C., Chen Y.N., Wang L. and Zhang W. J., Cherian S, Oliveira MM (2005) Transgenic plants in phytoremediation: recent advances and new possibilities. *Environ Sci Technol* 39:9377–9390
- Chibuike, G.U., Obiora, S.C., (2014). Heavy metal polluted soils: effect on plants and bioremediation methods. *Appl. Environ. Soil Sci*. 2014, 243 – 254.
- Chronopoulou Anastasia K -Sereli A , Chronopoulos J Lead uptake by native mediterranean plants grown on the metalliferous soils of Lavrio-Attica, Greece Department of General Sciences, Agricultural Meteorology Laboratory
- Cid, Esteban Roberto Gonz´alez, Acelino Couto Alfenas, Edival A. Valverde
- Claus J, Chavarri´a-Krauser A (2012) Modeling regulation of zinc uptake via ZIP transporters in yeast and plant roots. *PLoS One* 7(6):e37193
- Clemens, S., M.G. Palmgren, and U. Kramer, 2002. A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends Plant Sci*.
- Cleveland L.M, Minter M.L, Cobb K.A, Scott A.A, German V.F. Lead hazards for pregnant women and children. Part 1: Immigrants and the poor shoulder most of the burden of lead exposure in this country. Part. 1 of a two-part article details how exposure happens, whom it affects, and the harm it can do. *AJN Am. J. Nurs*. 2008;108(10):40–49.
- Cobbett CS, Goldsbrough P (2002) Phytochelatins and metallothioneins: roles in heavy metal detoxification and homeostasis. *Annu Rev Plant Biol* 53:159–182

- Concas, S., Ardaud, C., Di Bonito, M., Lattanzi, P., & Vacca, A.(2015). Field sampling of soil pore water to evaluate the mobile fraction of trace elements in the Iglesias area concentrations of arsenic in Denver, Colorado, USA. *Environ Forensics* 2(2):127–139.
- Constantine I. Konofagos, Ancinet Lavrio and Greek Technical Production, Athens, May, 1980.
- Coskun, M., Steinnes, E., Frontasyeva, M.V., Sjobakk, T.E., Demkina, S.(2006) Heavy metal pollution of surface soil in the Thrace region, Turkey. *Environ. Monit. Assess.* 119, 545–556.
- Cunningham, S.D., Owens, D.W., 1996. Promises and prospects of phytoremediation. *Plant Physiol.* 110 (3), 715–719.
- Liu, W. Jiang, C. Liu, C. Xin, and W. Hou, (2000) “Uptake and accumulation of lead by roots, hypocotyls and shoots of Indian mustard [*Brassica juncea* (L.)],” *Bioresource Technology*, vol. 71, no. 3, pp. 273–277.
- Daane LL, Harjono I, Zylstra GJ, Maggblom MM (2001) Isolation and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon degrading bacteria associated with the rhizobia of salt marsh plants. *Appl Environ Microbiol* 67:2683–2691
- Danielle Gregorio Gomes Caldas, Raphael Tozelli Carneiro, Alexander de Andrade Davidson, C.L., Rabinowitz, M., *Lead in the Environment, from sources to human receptors*, In: Needleman H .ed. *Human Lead Exposure*. Boca Raton, FL: CRC Press; 1992.
- Davies BE. Lead, In: Alloway BJ. (ed.), *Heavy metals in soils* (2nd edition). Glasgow:
- Davis, D. W., Hirdes, W., Schaltegger, U., and Nunoo, E.A. (1994). U-Pb age constraints on deposition and provenance of Birimian and gold-bearing Tarkwaian sediments in Ghana, West Africa. *Precambrian Research* 67: 89-107.
- DEA. 2010. Framework for the Management of Contaminated Land. Republic of South Africa, Department of Environmental Affairs. (also available at <http://sawic.environment.gov.za/documents/562.pdf>).
- Deardorff, T., Karch, N. & Holm, S. 2008. Dioxin levels in ash and soil generated in Southern California fires. *Organohalogen Compounds*, 70: 2284–2288
- DECA. 2010. Assessment Levels for Soil, Sediment and Water. , p. 56. No. 4. Australia, Department of Environment and Conservation. (also available at https://www.der.wa.gov.au/images/documents/your_environment/contaminated-sites/guidelines/2009641_-_assessment_levels_for_soil_sediment_and_water_-_web.pdf).
- Demetriades, A. and Vergou-Vichou, K., 1999b. Chemistry of metallurgical processing wastes. Στην: Αλ. Δημητριάδης (Συντάκτης), Γεωχημικός Άτλας της Αστικής Περιοχής του Λαυρίου για Περιβαλλοντική Προστασία και Σχεδιασμό. Αποκατάσταση Εδάφους στο Δήμο Λαυρίου, Τόμος 1, Ερμηνευτικό Κείμενο: 101-128.
- De-Souza, M.P., Huang, C.P.A., and Chee, N. (1999). Rhizosphere bacteria enhance that accumulation of Se and mercury in wetland plants. *Planta*, 209, 259–263.
- Dhiman, S.S., Selvaraj, C., Li, J., Singh, R., Zhao, X., Kim, D., Kim, J.Y., Kang, Y.C., Lee, J.K., 2016. Phytoremediation of metal-contaminated soils by the hyperaccumulator canola

- Dickinson, N., Baker, A., Doronila, A., Laidlaw, S., and Reeves, R. (2009). Phytoremediation of inorganics: Realism and synergies. *Int. J. Phytoremediation* 11, 97–114.
- Dijssel, C. (2003). Phytoremediation: Using plants as biopumps to improve degraded disruption by cadmium, a common environmental toxicant with paradoxical do it? And what makes them so interesting? *Plant Science*, **180**, 169–181 (2011).
- Doelsch, E., Saint Macary, H. & Van de Kerchove, V. 2006. Sources of very high heavy metal content in soils of volcanic island (La Réunion). *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1–3): 194–197. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.037>
- Domínguez MT, Marañón T, Murillo JM, Schulin R, Robinson BH (2008) Trace element accumulation in woody plants of the Guadiamar Valley, SW Spain: a large-scale phytomanagement case study. *Environ Pollut* 152:50–59. doi:10.1016/j.envpol.2007.05.021
- Dominguez, M. T., Maranon, T., Murillo, J. M., Schulin, R., and Robinson, B. H. (2010).
- Doncheva, Z. Stoyanova, and V. Velikova, “Influence of succinate on zinc toxicity of pea plants,” *Journal of Plant Nutrition*, vol. 24, no. 6, pp. 789–804, 2001
- Du X., Y.-G. Zhu, W.-J. Liu, and X.-S. Zhao, “Uptake of mercury (Hg) by seedlings of rice (*Oryza sativa* L.) grown in solution culture and interactions with arsenate uptake,” *Environmental and Experimental Botany*, vol. 54, no. 1, pp. 1–7, 2005
- Eapen S, D’Souza S F. 2005. Prospects of genetic engineering of plants for phytoremediation of toxic metals. *Biotechnol Adv.* 23: 97–114.
- Eapen, S., and D’Souza, S.F. (2005). Prospects of genetic engineering of plants for phytoremediation of toxic metals. *Biotechnol. Advan.*, 23, 97–114.
- EC. 1996. Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control. [Cited 3 April 2018]. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31996L0061:en:HTML>
- EEA (2003) Europe's Environment: the Third Assessment. Environmental Assessment Report No 10. Copenhagen, Denmark: European Environment Agency
- EEA. 2014. Progress in management of contaminated sites. European Environment Agency. (also available at <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites/progress-in-management-ofcontaminated-1>).
- Eide D, Broderius M, Fett J, Guerinot ML (1996) A novel iron-regulated metal transporter from plants identified by functional expression in yeast. *Proc Natl Acad Sci U S A* 93:5624–5628
- Embrick LL, Porter KM, Pendergrass A, Butcher DJ (2005) Characterization of lead and arsenic contamination at Barber Orchard, Haywood County, NC. *Microchem J* 81(1):117–121.
- European Commission (2006). Regulation (EC) No 1881/2006. JO L364, 20.12.06, pp. 5-24.
- European Union, 2002. Heavy Metals in Wastes. European Commission on Environment. <http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/heavymetalsreport.pdf>.

- Evangelos C. Kakovoyannis, The ancient mines of Lavrio, the largest industrial and labour effort in ancient Europe, Ministry of Labour Publications, Athens 1988.
- Evanko CR, Dzombak DA. Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. Technology Evaluation Report. Pittsburgh: GWRTAC – Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center; 1997.
- Eweis JB, Ergas SJ, Chang DPY, Schroeder ED (1998) Bioremediation principles. McGraw-Hill, Toronto
- Fan, T.W.N., Colmer, T.D., Lane, A.N., and Higashi, R.M. (1993). Determination of metabolites by HNMR and GC: Analysis for organic osmolytes in crude tissue extracts. *Anal. Biochem.*, 214, 260–271.
- Fan, T.W.N., Colmer, T.D., Lane, A.N., and Higashi, R.M. (1993). Determination of metabolites by HNMR and GC: Analysis for organic osmolytes in crude tissue extracts. *Anal. Biochem.*, 214, 260–271.
- FAO & ITPS. 2015. Status of the World’s Soil Resources (SWSR) - Main Report. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils. (also available at <http://www.fao.org/3/a-i5199e.pdf>).
- Ferguson, C.C., 1995a. “The Contaminated Land Exposure Assessment Model (CLEA). Technical basis and algorithms”. Draft report prepared for Department of the Environment under Contracts PECD 7/10/305, PECD 7/10/337 and EPG 1/6/18.
- Ferguson, C.C., 1995b. The Contaminated Land Exposure Assessment Model (CLEA). Technical basis and algorithms. Final report. Department of the Environment. U.K.
- Figueroa, E. (2008). Are more restrictive food cadmium standards justifiable health safety measures or opportunistic barriers to trade? An answer from economics and public health. *Science of the Total Environment*, 389, 1-9.
- Flege A. Forest recultivation of coal-mined land: Problems and prospects. In: Haigh MJ, editors. *Reclaimed Land*. Rotterdam: A.A. Balkema; 2000. pp. 291–337.
- Flege, A. (2000). Forest recultivation of coal-mined land: Problems and prospects. In “*Reclaimed Land*” (M. J. Haigh, Ed.), pp. 291–337. A.A. Balkema, Rotterdam, Netherlands.
- Flora G, Gupta D, Tiwari A. Toxicity of lead:A review with recent updates. *Interdiscip. Toxicol.* 2012;5(2):47–58.
- Flora S.J.S, Flora G, Saxena G. Environmental occurrence, health effects and management of lead poisoning. *Lead Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impacts and Health Effects*. Netherlands: Elsevier Publication; 2006. pp. 158–228.
- Flora, S.J.S.; Mittal, M.; Mehta, A. (2008) Heavy metal induced oxidative stress and its reversal by chelation; PMID:19106443
- Folkes DJ, Kuehster TE, Little RA (2001) Contributions of pesticide use to urban background for the phytomanagement of boron contaminated sites. *Environ. Pollut.* 150, 225–233.
- Fulekar M, Singh A, Bhaduri AM. Genetic engineering strategies for enhancing phytoremediation of heavy metals. *African Journal of Biotechnology*. 2009;8:529-535
- Gallego P., (2014). Typification of *Arisarum vulgare* O. Targ. Tozz. (Araceae). *Candollea* 69(2):115-118

- Ganesh P.S., Ramasamy E.V., Gajalakshmi S., Sanjeevi R. and Abbasi S. A. (2007). Studies on treatment of low-strength effluents by UASB reactor and its application to dairy industry wash waters. *Indian Journal of Biotechnology*, 6(2): 234- 238.
- Garbisu C, Alkorta I (2001) Phytoextraction: a cost-effective plantbased technology for the removal of metals from the environment. Review paper. *Bioresour Technol* 77:229–236. doi:10.1016/S0960-8524(00)00108-5
- García-Pérez, J., Boldo, E., Ramis, R., Pollán, M., Pérez-Gómez, B., Aragonés, N. & López Abente, G. 2007. Description of industrial pollution in Spain. *BMC Public Health*, 7(1). <https://doi.org/10.1186/1471-2458-7-40>
- Gardiner, D. T. and R. W. Miller. 2004. *Soils in Our Environment*, 10th edition, Pearson-Prentice Hall, New Jersey, 641 pp.
- Garrido S., Campo G.M.D., Esteller M.V., Vaca R. and Lugo J., Heavy metals in soil treated with
- Ghori, Z., Iftikhar, H., Bhatti, M. F., Nasar-um-Minullah, Sharma, I., Kazi, A. G., & Ahmad, P. (2016). *Phytoextraction. Plant Metal Interaction*, 385–409. doi:10.1016/b978-0-12-803158-2.00015
- Giorgos N. Dermatis, (1999) *Landscape and Monumentsof Lavrio, Thorikos-Lavrio Sounion*, Publication of Lavrio Municipality, Lavrio 1994
- Goldschmidt VM (1954) Arsenic. In Muir A (ed) *Geochemistry*. Clarendon Press, Oxford, pp468–475.
- González I, Neaman A, Cortes A, Rubio P. 2014. Effect of compost and biodegradable chelate addition on phytoextraction of copper by *Oenothera picensis* grown in Cu-contaminated acid soils. *Chemosphere*. 95: 111–115
- Grant L.D. Lead and compounds. *Environmental Toxicants: Human Exposures and Their Health Effects*. 3rd ed. NJ, USA: Wiley, Hoboken; 2008. pp. 757–809.
- Gregorič, A., Vaupotič, J., Kardos, R., Horváth, M., Bujtor, T. & Kovács, T. 2013. Radon emanation of soils from different lithological units. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 8(2): 185–190.
- Grotz N, Fox T, Connolly E, Park W, Guerinot ML, Eide D (1998) Identification of a family of zinc transporter genes from *Arabidopsis* that respond to zinc deficiency. *Proc Natl Acad Sci U S A* 95(12):7220–7224
- GSP. 2017. Report of the Fifth Meeting of the Plenary Assembly (PA) of the Global Soil Partnership (GSP). Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations. (also available at <http://www.fao.org/3/a-bs973e.pdf>).
- Guerinot ML (2000) The ZIP family of metal transporters. *Biochim Biophys Acta* 1465:190–198
- Gunther T, Dornberger U, Fritsche W (1996) Effects of ryegrass on biodegradation of hydrocarbons in soil. *Chemosphere* 33(2):203–215
- Guo XJ, Fujino Y, Kaneko S, Wu KG, Xia YJ, Yoshimura T (2001) Arsenic contamination of groundwater and prevalence of arsenical dermatosis in the Hetao plain area, Inner Mongolia, China. *Mol Cell Biochem* 222:137–140.
- Guo, K., Liu, Y.F., Zeng, C., Chen, Y.Y. & Wei, X.J. 2014. Global research on soil contamination from 1999 to 2012: A bibliometric analysis. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science*, 64(5): 377–391. <https://doi.org/10.1080/09064710.2014.913679>
- Gurkan R, Ulusoy HI, Akcay M. (2012). Simultaneous determination of dissolved H, Muhammad Rizal R. (2012). Heavy metals (mercury, arsenic, cadmium, Habashi F, (2017). *Metals from Ores: An Introduction*, Metallurgical and Materials Engineering, Laval University, Quebec City, Canada.

- Hadas, A. 1997. Soil tilth—The desired soil structural state obtained through proper soil fragmentation and reorientation processes. *SoilTill. Res.* 43:7–40
- Hafez, Y.I. & Awad, E.-S. 2016. Finite element modeling of radon distribution in natural soils of different geophysical regions. *CogentPhysics*, 3(1). <https://doi.org/10.1080/23311940.2016.1254859>
- Haldar, S. K. (2013). *Mineral Exploration. Mineral Exploration*, 1–21. doi:10.1016/b978-0-12-416005-7.00001-5
- Han JX, Shang Q, Du Y. (2009). Effect of environmental cadmium pollution on
- Harborne, J.B., 1989. *Introduction to Ecological Biochemistry*. Academic Press
Harcourt Brace Jovanovich Publishers, New York.
- Harrison, R. B., & Strahm, B. D., 2008. *Soil Formation. Encyclopedia of Ecology*, 3291–3295.
- Heath, S.M., Southworth, D., and D’Allura, J.A. (1997). Localization of nickel in epidermal subsidiary cells of leaves of *Thlaspidontanum var sikiyouense* (Brassicaceae) using energy-dispersive X-ray microanalysis. *Int. J. Plant Sci.*, 158, 184–188.
- Helmisaari, H.S., Salemaa, M., Derome, J., Kiikkilo, O., Uhlig, C., Nieminen, T.M., 2007. Remediation of heavy metal contaminated forest soil using recycled organic matter and native woody plants. *J. Environ. Qual.* 36 (4), 1145–1153.
- Hikmet A., Mericli F., Tuzlac E (1988) Flavonoids of *Ballota acetabulosa*
- Hillel, D. 1998. *Environmental soil physics*. Academic Press, San Diego, CA.
- Hinchman RR, Negri MC, Gatliff EE (1998) Phytoremediation: using green plants to clean up contaminated soil, groundwater, and wastewater. Submitted to the U.S. Department of Energy, Assistant Secretary for Energy Efficient and Renewable Energy under Contract W-31-109-Eng-38.
- Hinojosa, M. B., Carreira, J. A., García-Ruiz, R., & Dick, R. P. (2004). Soil moisture pre-treatment effects on enzyme activities as indicators of heavy metal-contaminated and reclaimed soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 36(10), 1559–1568. doi:10.1016/j.soilbio.2004.07.003
- Hinwood A, Bannister R, Shugg A, Sim M (1998) Environmental arsenic in rural Victoria: an
- Hsu, J.P., H.Y. Yu, and S. Tseng. 2006. Critical coagulation concentration of a salt-free colloidal dispersion. *J. Phys. Chem.* 110:7600–7604.
- Hussain, A N. Abbas, F. Arshad (2013) “Effects of diverse doses of lead (Pb) on different growth attributes of *Zea mays L.*,” *Agricultural Sciences*, vol. 4, no. 5, pp. 262–265.
- Hwang K.Y, Schwartz B.S, Lee B.K, Strickland P.T, Todd A.C, Bressler J.P. Associations of lead exposure and dose measures with erythrocyte protein kinase C activity in 212 current Korean lead workers. *J. Toxicol. Sci.* 2001;62 (2):280–288.
- Ioannis G. Zoybos, (1987), *The Contribution of the Lavrio Mines to the Acme of the Athenian Polity: a Historical and Economic Study*, 2nd edition, Stephanos D. Vasilopoulou Historical Publications.
- Jadhav S.H, Sarkar S.N, Patil R.D, Tripathi H.C. Effects of subchronic exposure via drinking water to a mixture of eight water contaminating metals: A biochemical and histopathological study in male rats. *Arch. Environ. Con. Toxicol.* 2007;53(4):667–677.
- Jadhav S.H, Sarkar S.N, Patil R.D, Tripathi H.C. Effects of subchronic exposure via drinking water to a mixture of eight water contaminating metals: A

- biochemical and histopathological study in male rats. *Arch. Environ. Con. Toxicol.* 2007;53(4):667–677.
- Jadia C. D. and M. H. Fulekar (1999) “Phytoremediation of heavy metals: recent techniques,” *African Journal of Biotechnology*, vol. 8, no. 6, pp. 921–928.
- Jadia CD, Fulekar MH (2009) Phytoremediation of heavy metals: recent techniques. *Afr J Biotechnol* 8:921–928. <http://www.academicjournals.org/AJB>
- Jan, A.T.; Ali, A.; Haq, Q.M.R. (2011) Glutathione as an antioxidant in inorganic mercury induced nephrotoxicity. doi: 10.4103/0022-3859.74298.
- Jayakumar K., C. A. Jaleel, and P. Vijayarengan, “Changes in growth, biochemical constituents, and antioxidant potentials in radish (*Raphanus sativus* L.) under cobalt stress,” *Turkish Journal of Biology*, vol. 31, no. 3, pp. 127–136, 2007
- Ji, P., Sun, T., Song, Y., Ackland, M.L., Liu, Y., (2011) Strategies for enhancing the phytoremediation of cadmium-contaminated agricultural soils by *Solanum nigrum* L. *Environ. Pollut.* 159, 762–768.
- K. Jayakumar, M. Rajesh, L. Baskaran, and P. Vijayarengan, “Changes in nutritional metabolism of tomato (*Lycopersicon esculantum* Mill.) plants exposed to increasing concentration of cobalt chloride,” *International Journal of Food Nutrition and Safety*, vol. 4, no. 2, pp. 62–69, 2013.
- Kabata–Pendias, A. and A.B., Mukherjee, 2007. Trace elements from soil to human. Springer, Berlin, pp 550.
- Kabata-Pendias A., Pendias, H. Trace elements in soils and plants (3rd edition). Boca Raton: CRC Press; 2001.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1992). Trace Elements in Soils and Plants, CRS Press, Boca Raton, Fl.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1992): Trace Elements in Soils and Plants. Lewis Publ. Inc, Boca Raton, FL.
- Kabir M., M. Z. Iqbal, and M. Shafiq, “Effects of lead on seedling growth of *Thespesia populnea* L.,” *Advances in Environmental Biology*, vol. 3, no. 2, pp. 184–190, 2009.
- Kadukova J, Kavulipova J (2011) Phytoremediation of heavy metal contaminated soils – plant stress assessment. In: Golubev IA (ed) Handbook of phytoremediation. Nova Science, New York
- Kamahldin H., Valiolah M., Fatemeh G., Elahe P, Mohammad S, Morteza D, (2006) *Lithospermum officinale* callus produces shikalkin, The National Institute for Genetic Engineering and Biotechnology, Tehran, Iran, Iran Research Institute of Forests and Range lands, Tehran, Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran., DOI: 10.2478/s11756-006-0077-x
- Karaca A., Cetin, S.C., Turgay O.C., Kizilkaya R., Effects of Heavy Metals on Soil Enzyme
- Karenlampi S, Schat H, Vangronsveld J, Verkleij J A C, van der Lelie D, Mergeay M, Tervahauta A I. 2000. Genetic engineering in the improvement of plants for phytoremediation of metal polluted soils. *Environ Pollut.* 107: 225–231.
- Keller, C., Marchetti, M., Rossi, L., and Lugon-Moulin, N. (2005). Reduction of cadmium availability to tobacco (*Nicotiana tabacum*) plants using soil amendments in low cadmiumcontaminated agricultural soils: A pot experiment. *Plant Soil* 276, 69–84.
- Khalid, S., Shahid, M., Niazi, N.K., Murtaza, B., Bibi, I., Dumat, C., 2017. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. *J. Geochem. Explor.* 182, 247–268

- Khan S., Cao, Q., Zheng Y.M., Huang Y.Z. and Zhu Y.G., Health risks of heavy metals in
- Khan, A.G., Keuk, C., Chaudhry, T.M., Khoo, C.S., and Hayes, W.J. (2000). Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. *Chemosphere*, 41, 197–207
- Kibra M. G., “Effects of mercury on some growth parameters of rice (*Oryza sativa* L.),” *Soil & Environment*, vol. 27, no. 1, pp. 23–28, 2008.
- Kim, E.J., Choi, S.-D. & Chang, Y.-S. 2011. Levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils after forest fires in South Korea. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(9): 1508–1517. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0515-3>
- Kim, S., Lim, H., and Lee, I. (2010). Enhanced heavy metal phytoextraction by *Echinochloa crus-galli* using root exudates. *J. Biosci. Bioeng.* 109, 47–50.
- King DJ, Doronila AI, Feenstra C, Baker AJM, Woodrow IE. Phytostabilisation of arsenical gold mine tailings using four *Eucalyptus* species: Growth, arsenic uptake and availability after five years. *Sci Total Environ.* 2008;406 (1–2): 35–42. pmid:18801558
- Kinnersely, A.M. (1993). The role of phytochelates in plant growth and productivity. *Plant Growth Regulat.*, 12, 207–217.
- Kinnersely, A.M. (1993). The role of phytochelates in plant growth and productivity. *Plant Growth Regulat.*, 12, 207–217
- Kjær C. and N. Elmgaard, “Effects of copper sulfate on black bindweed (*Polygonum convolvulus* L.),” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 33, no. 2, pp. 110–117, 1996.
- Ko, B. G., Anderson, C. W. N., Bolan, N. S., Huh, K. Y., and Vogeler, I. (2008). Potential for the phytoremediation of arsenic-contaminated mine tailings in Fiji. *Aust. J. Soil Res.* 46, 493–501.
- Korshunova YO, Eide D, Clark WG, Guerinot ML, Pakrasi HB (1999) The IRT1 protein from *Arabidopsis thaliana* is a metal transporter with a broad substrate range. *Plant Mol Biol* 40:37–44
- Krämer U, Cotter-Howells JD, Charnock JM, Baker AJM, Smith JAC (1996) Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel. *Nature* 379:635–638
- Krämer U, Talke IN, Hanikenne M (2007) Transition metal transport. *FEBS Lett* 581:2263–2272
- Krämer U, Talke IN, Hanikenne M (2007) Transition metal transport. *FEBS Lett* 581:2263–2272
- Kuma, J. S. and Younger, P. L. (2004). Water quality trends in the Tarkwa Gold-mining district, Ghana. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 63: 119 - 132.
- Kwiri, j. and Genc, B. (2017) *Mine Planning and Optimization Techniques Used in Surface*
- L.A. Sullivan, “Micropiting of some clay materials adjacent structural pores”, *Geoderma*, 46 (1990) 371– 376.
- Lamb IA, Hughes MJ, Hughes CE (1996) Dispersion of arsenic in soil and water of the Ballarat Goldfield, Victoria. *International Conference on Contaminants in the Soil Environment in the Australasian-Pacific Region*, February 18–23, Adelaide, South Australia, pp 275–276.
- Laplane, R., Fung, L., Deurer, M., Hurst, S., Thayalakumaran, T., and van den

- Lead U.S. Department of Health and Humans Services, Public Health Humans Services, Centers for Diseases Control. Atlanta.
- Lee, R.J., Strohmeier, B.R., Bunker, K.L. & Van Orden, D.R. 2008. Naturally occurring asbestos—A recurring public policy challenge. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1–2): 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.079>
- Lin Y-F, Aarts MG (2012) The molecular mechanism of zinc and cadmium stress response in plants. *Cell Mol Life Sci* 69(19):3187–3206
- Lindsay, W.L. (1972): Zinc in soils and plant nutrition. *Adv. Agron.*, 24, 147–186.
- Liste HH, Alexander M (2000a) Plant-promoted pyrene degradation in soil. *Chemosphere* 40:7–10
- Liu, L., L. Moreno, and I. Neretnieks. 2009. A novel approach to determine the critical coagulation concentration of a colloidal dispersion with plate-like particles. *Langmuir* 25:688–697
- Luo, Y., Wu, L., Liu, L., Han, C. & Li, Z. 2009. Heavy Metal Contamination and Remediation in Asian Agricultural Land. p. 9. Paper presented at MARCO Symposium, 2009, Japan.
- M.S.Paul (2014) Phytoremediation of Soils Contaminated with Metals and Metalloids at Mining Areas: Potential of Native Flora, Environmental Risk Assessment of Soil Contamination, Dr. Maria C. Hernandez Soriano (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/57469. (<http://www.intechopen.com/books/environmentalrisk-assessment-of-soil-contamination/phytoremediation-of-soils-contaminated-with-metals-andmetalloids-at-mining-areas-potential-of-nativ>)
- Ma, J.F., Ryan, P.R., and Delhaize, E. (2001). Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids. *Trends Plant Sci.*, 6, 273–278.
- Ma, J.F., Ryan, P.R., and Delhaize, E. (2001). Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids. *Trends Plant Sci.*, 6, 273–278.
- Madhavan N, Subramanian V (2000) Sulfide mining as a source of arsenic in the environment. *Curr Sci* 78(6):702–708.
- Maegher R (2000) Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *Curr Opin Plant Biol* 3:153–162. doi:10.1016/S1369-5266(99)00054-0
- Mahar, A., Wang, P., Ali, A., Awasthi, M.K., Lahori, A.H., Wang, Q., Li, R., Zhang, Z., 2016. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: a review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 126, 111–121.
- Makropoulos, V., Konteye, C., Eikmann, Th., Einbrodt, H.J., Hatzakis, A., Papanagiotou, G., 1991. Cross-sectional epidemiological study on the lead burden of children and workers in Greece. *Gordon and Breach Science Publ., U.K., Toxicological and Environmental Chemistry*, 31-32: 467-477.
- Makropoulos, W., Jakobi, K., Stilianakis, N., Vlachogiannis, N., Pesch, T. and Tambakis, S., 1992b. Blood and cadmium burden in pregnant women, newborns and schoolage children in Lavrion (Greece). *Wissenschaft und Umwelt* 3: 221-224 (in German with an abstract in English).
- Makropoulos, W., Stilianakis, N., Eikmann, Th., Einbrodt, H.J., Hatzakis, A. and Nikolau-Papanagiotou, A., 1992a. Cross-sectional epidemiological study of the effect of various pollutants on the health of children in Greece. *Fresenius Envir. Bull* 1: 117-122.
- Manara A (2012) Plant responses to heavy metal toxicity. In: Furini A (ed) *Plants and heavy metals*. Springer, New York, pp 27–53

- Manu, A.; Twumasi, Y.A.; Coleman, T., L. (2004). Application of Remote Sensing and GIS Technologies to Assess the Impact of Surface Mining at Tarkwa, Ghana. Geoscience and Remote Sensing Symposium IGARSS '04 Proceedings. IEEE International 1:572-574
- Marchiset-Ferlay N, Savanovitch C, Sauvart-Rochat MP. What is the best biomarker to assess arsenic exposure via drinking water? *Environ Int.* 2012;39(1):150–171.
- Marin A. R, S. R. Pezeshki, P. H. Masscheleyn, and H. S. Choi, “Effect of dimethylarsinic acid (DMAA) on growth, tissue arsenic and photosynthesis of rice plants,” *Journal of Plant Nutrition*, vol. 16, no. 5, pp. 865–880, 1993.
- Marmioli E, McCutcheon SC (2003) Making phytoremediation a successful technology. In: McCutcheon SC, Schnoor JL (eds) *Phytoremediation: transformation and control of contaminants*. Wiley, New York pp 85–119
- Maximilian W, Gottschling M, Hartmut H, Nicolai M (2010) Five new species of *Lithospermum* L. (Boraginaceae tribe Lithospermeae) in Andean South America: Another radiation in the Amotape-Huancabamba Zone Institut für Biologie – Systematische Botanik und Pflanzengeographie, Freie Universität Berlin, Altensteinstr. 6, 14195 Berlin, Germany, Department Biologie I, Systematische Botanik und Mykologie, GeoBio-Center, Ludwig-Maximilians-Universität München, Menzinger Str. 67, 80638 München, Germany. DOI: 10.2307/20773985
- McCutcheon, S. C., & Jørgensen, S. E. (2008). *Phytoremediation. Encyclopedia of Ecology*, 568–582. doi:10.1016/b978-0-444-63768-0.00069-x
- McDowell L.R. Minerals in Animal and Human Nutrition. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Science; 2003. pp. 361–364. Ercal N, Gurer-Orhan H, Aykin-Burns N. Toxic metals and oxidative stress Part. I: Mechanisms involved in metal-induced oxidative damage. *Curr. Top. Med. Chem.* 2001;1(6):529–539.
- McGill WB, Rowell MJ, Westlake DWS (1981) Biochemistry, ecology, and microbiology of petroleum components in soil. In: Paul EA, Ladd JN (eds) *Soil Biochemis*, vol 3. pp 229–296
- McGrath SP, Zhao FJ, Lombi E (2002) Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides. *Adv Agron* 75:1–56. doi:10.1016/S0065-2113(02)75002-5
- McGrath, S.P., and Zhao, F.J. (2003). Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Curr. Opin. Biotech.*, 4, 277–282.
- McLaren, R. G. and K. C. Cameron. 1997. *Soil Science. Sustainable production and environmental protection*. 2nd edition, Oxford University Press, Melbourne.
- Meeinkuirt W, Kruatrachue M, Pichtel J, Phusantisampan T, Saengwilai P. Influence of organic amendments on phytostabilization of Cd-contaminated soil by *Eucalyptus camaldulensis*. *ScienceAsia*. 2016; 42: 83–91.
- Meeinkuirt W, Pokethitiyook P, Kruatrachue M, Tanhan P, Chaiyarat R. Phytostabilization of a Pb-contaminated mine tailing by various tree species in pot and field trial experiments. *Int J Phytoremediation*. 2012; 14: 925–938. pmid:22908655
- Meers E, Vandecasteele B, Ruttens A, Vangronsveld J, Tack FMG (2007) Potential of five willow species (*Salix* spp.) for phytoextraction of heavy metals. *Environ Exp Bot* 60:57–68. doi:10.1016/j. envexpbot.2006.06.008
- Meharg, A.A. (1994). Integrated tolerance mechanisms: Constitutive and adaptive plant responses to elevated metal concentrations in the environment. *Plant Cell Environ.*, 17, 989–993
- Melhoramento Vegetal, Universidade Estadual Paulista-UNESP, Sao Paulo, Brazil,*

- Mendez, M. O., & Maier, R. M. (2007). *Phytostabilization of Mine Tailings in Arid and Semiarid Environments—An Emerging Remediation Technology*. *Environmental Health Perspectives*, 116(3), 278–283. doi:10.1289/ehp.10608
- Mendez, M. O., & Maier, R. M. (2008a). Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments—an emerging remediation technology. *Environmental Health*
- Mendez, M. O., and Maier, R. M. (2008). Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments—an emerging remediation technology. *Environ. Health Perspect.* 116, 278.
- Mertens, J., Vervaeke, P., De Schrijever, A., & Luysaert, S. (2004). Metal uptake by young trees from dredged brackish sediment: limitations and possibilities for phytoextraction
- Mertens, J., Vervaeke, P., De Schrijever, A., & Luysaert, S. Tian, Y., Zhang, H., 2016. Producing biogas from agricultural residues generated during phytoremediation process: possibility, threshold, and challenges. *Int. J. Green Energy* 13 (15), 1556–1563.
- Metcalf L. and Eddy H.P. (2003). *Waste Water Engineering*. Tata McGraw Hill Pub. Co., New Delhi.
- Mikuš M, Bobak M, Lux A (1992) Structure of protein bodies and elemental composition of phytin from dry germ of maize (*Zea mays* L.). *Bot Acta* 105:26–33
- Milic D, Lukovic J, Ninkov J, Zeremski-Skoric T, Zoric L, Vasin J, Milic S (2012) Heavy metal content in halophytic plants from inland and maritime saline areas. *Cent Eur J Biol* 7:307–317. doi:10.2478/s11535-012-0015-6
- g
- Miller, J. R., and Miller, S. M. O. (2007). *Contaminated Rivers*. Springer, Dordrecht.
- Mills RF, Krijger GC, Baccarini PJ, Hall JL, Williams LE (2003) Functional expression of AtHMA4, a P1B-type ATPase of the Zn/Co/Cd/Pb subclass. *Plant J* 35:164–176
- Ming-Ho, Y. (2005). *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*, Chap. 12, CRC Press LLC, ISBN 1-56670-670-2, 2nd Edition, Boca Raton, USA
- Mining – Position Paper, University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa
- Miyadate H, Adachi S, Hiraizumi A, Tezuka K, Nakazawa N, Kawamoto T, Katou K, Kodama I, Sakurai K, Takahashi H (2011) OsHMA3, a P1B- type of ATPase affects root- to- shoot cadmium translocation in rice by mediating efflux into vacuoles. *New Phytol* 189(1):190–199
- Modaihsh S, Al-Swailem M, Mahjoub M. Heavy metal contents of commercial inorganic fertilizer used in the Kingdom of Saudi Arabia. *Agricultural and Marine Sciences*. 2004;9:21-25
- Moore, J.W., and Ramamoorthy, S., (1984). *Heavy Metals in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment*. Springer-Verlag, New York, USA.
- Mouna Fahr, Laurent Laplaze,³Najib Bendaou, Valerie Hocher, Mohamed El Mzibri, Didier Bogusz, and Abdelaziz Smouni (2013) Effect of lead on root growth doi: [10.3389/fpls.2013.00175](https://doi.org/10.3389/fpls.2013.00175)

- Mulligan, C. N., Yong, R. N., & Gibbs, B. F. (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater, an evaluation. *Engineering Geology*, 60, 193–207.
- Mwegoha, W.J.S., 2008. The use of phytoremediation technology for abatement soil and groundwater pollution in Tanzania: opportunities and challenges. *J. Sustain. Dev. Afr.* 10 (1), 140–156.
- N. Nematshahi, M. Lahouti, and A. Ganjeali, “Accumulation of chromium and its effect on growth of (*Allium cepa* cv. Hybrid),” *European Journal of Experimental Biology*, vol. 2, no. 4, pp. 969– 974, 2012.
- Naidu, R., Bolan, N. S., Kookona, R., and Tiller, K. (1994). Effect of ionic strength on the adsorption of cadmium by soils. *Eur. J. Soil Sci.* 45, 419–430.
- Naidu, R., Kookana, R. S., Sumner, M. E., Harter, R. D., and Tiller, K. G. (1996).
- Navas-Acien A, Guallar E, Silbergeld E.K, Rothenberg S.J. Lead exposure and cardiovascular disease - A systematic review. *Environ. Health Perspect. J.* 2007;115(3):472–482.
- Needleman H. Lead poisoning. *Annu. Rev. Med.* 2004;55:209–222.
- Nevel, L.V., Mertens, J., Oorts, K., and Verheyen, K. (2007). Phytoextraction of metals from soils: How far from practice? *Environ. Pollut.*, 150, 34–40.
- Nevo Y, Nelson N (2006) The NRAMP family of metal-ion transporters. *BiochimBiophys Acta* 1763:609–620
- Nishida S, Mizuno T, Obata H (2008) Involvement of histidine-rich domain of ZIP family transporter TjZNT1 in metal ion specificity. *Plant PhysiolBiochem* 46(5):601–606
- Obiri, S. (2007). Determination of heavy metals in boreholes in Dumasi in the Wassa West District of Western Region of the Republic of Ghana. *Environmental monitoring and assessment* 130: 455 – 463
- Oldeman, L.R. 1991. World map on status of human-induced soil degradation. Nairobi, Kenya : Wageningen, Netherlands, UNEP ; ISRIC.
- Ong S.K., R. Surampalli, A. Bhandari, P. Champagne, R. Tyagi and I. Lo, *Natural Processes and Systems for Hazardous Waste Treatment*, Chapter: 6, Publisher: American Society of Civil Engineers (ASCE), pp.161-188
- Onishi H (1969) Arsenic. In: Wedepohl KH (ed) *Handbook of Geochemistry*, vol II. Springer-Verlag, New York, p 33.
- Orcutt DM, Nilsen ET (2000) *The physiology of plants under stress. Soil and biotic factors.* Wiley, Hoboken, NJ
- Ouyang Y (2002) Phytoremediation: modelling plant uptake and contaminant transport in the soil-plant-atmosphere continuum. *J Hydrol* 266:66–82. doi:10.1016/S0022-1694(02)00116-6
- Ovečka, M., & Takáč, T. (2014). *Managing heavy metal toxicity stress in plants: Biological and biotechnological tools. Biotechnology Advances*, 32(1), 73–86. doi:10.1016/j.biotechadv.2013.11.011
- Panchenko, L., Muratova, A., &Turkovskaya, O. (2016). *Comparison of the phytoremediation potentials of *Medicago falcata* L. And *Medicago sativa* L. in aged oil-sludge-contaminated soil. Environmental Science and Pollution Research*, 24(3), 3117–3130. doi:10.1007/s11356-016-8025-y
- Panda S. K and H. K. Patra, “Nitrate and ammonium ions effect on the chromium toxicity in developing wheat seedlings,” *Proceedings of the National Academy of Sciences, India*, vol. 70, pp. 75–80, 2000.

- Park, J. H., Panneerselvam, P., Lamb, D., Choppala, G., and Bolan, N. S. (2011a). Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 185, 549–574.
- Parmar, S., Singh, V., (2015). Phytoremediation approaches for heavy metal pollution: a review. *J. Plant Sci. Res.* 2 (2), 139
- Patra R.C, Rautray A.K, Swarup D. Oxidative stress in lead and cadmium toxicity and its amelioration. *J. Vet. Intern. Med.* 2011;2011:457327. [[PMC free article](#)] [[PubMed](#)] [[Google Scholar](#)]
- Patra R.C, Rautray A.K, Swarup D. Oxidative stress in lead and cadmium toxicity and its amelioration.
- Patric, L. *Lead Toxicity, a Review of the Literature, Part I: Exposure, Evaluation, and Treatment, Altern. Med. Rev.*, vol.11, PP.2-22, 2006
- Patrick L. Lead toxicity Part. II: The role of free radical damage and the use of antioxidants in the pathology and treatment of lead toxicity. *Altern. Med. Rev.* 2006;11(2):114.
- Paula Madejón , Teodoro Marañón, Carmen M. Navarro-Fernández, María T. Domínguez, José M. Alegre, Brett Robinson, José M. Murillo. 2017 Potential of *Eucalyptus camaldulensis* for phytostabilization and biomonitoring of trace-element contaminated soils. [□doi.org/10.1371/journal.pone.0180240](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0180240)
- Paz-Alberto AM, Sigua GC. Phytoremediation: A green technology to remove environmental pollutants. *American Journal of Climate Change.* 2013;2:71-86
- Pb and Zn in soils using amendments—A review. *Waste Manage.* 28, 215–225. Perspectives, 116, 278–283.
- Pich A, Hillmer S, Manteuffel R, Scholz G (1997) First immunohistochemical localization of the endogenous Fe²⁺-chelator nicotianamine. *J Exp Bot* 48:759–767
- Pilon-Smits E. Phytoremediation. *Annu Rev Plant Biol.* 2005; 56(1): 15–39.
- Pilon-Smits E. Phytoremediation. *Annual Review of Plant Biology.* 2005;56:15-39
- plant availability of Zn and Pb in a treatability test of phytostabilization. *Chemosphere* 57, 1039–1046.
- Pollard, A.J., Powell, K.D., Harper, F.A., and Smith, J.A.C. (2002). The genetic basis of metal hyperaccumulation in plants. *Crit. Rev. Plant Sci.*, 21 539–566.
- Prasad MNV, Freitas H (2003) Metal hyperaccumulation in plants and biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electron J Biotechnol* 6:275–321. On-line Version ISSN 0717-3458
- Prasad MNV. Phytoremediation of metals and radionuclides in the environment: the case for natural hyperaccumulators, metal transporters, soil-amending chelators and transgenic plants. In: Prasad MNV. (ed.) *Heavy metal stress in plants: from biomolecules to ecosystems*, Second Edition. Berlin: Springer; 2004. p345-391.
- Psaras, G. and Rhizopoulou, S. (1995). Mesophyll structure during leaf development in *Ballota acetabulosa*. *New Phytologist* 131(3):303-309
- Pulford ID, Watson C (2003) Phytoremediation of heavy metal contaminated land by trees: a review. *Environ Int* 29:529–540. doi:10.1016/S0160-4120(02)00152-6
- Rafati M, Khorasani N, Moattar F, Shirvany A, Moraghebi F, Hosseinzadeh S (2011) Phytoremediation potential of *Populus alba* and *Morus alba* for

- cadmium, chromium and nickel absorption from polluted soil. *Int J Environ Res* 5:961–970. ISSN:1735-6865
- Rakhshae, R., Giahi, M., Pourahmad, A., 2009. Studying effect of cell wall's carboxylcarboxylate ratio change of *Lemna minor* to remove heavy metals from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 163 (1), 165–173
- Ramanjaneyulu, A.V., Neelima, T.L., Madhavi, A., Ramprakash, T., 2017. Phytoremediation: an overview. In: Humberto, R.M., Ashok, G.R., Thakur, K., Sarkar, N.C. (Eds.), *Applied Botany*. American Academic Press, pp. 42–84.
- Rascio N, Navari-Izzo F (2011) Heavy metal hyperaccumulating plants: how and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Sci* 180:169–181. doi:10.1016/j.plantsci.2010.08.016
- Raskin I, Ensley BD (eds) (2000) *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment*. Wiley, New York
- Raskin, I., Kumar, P.B.A.N., Dushenkov, S., Salt, D.E., 1994. Bioconcentration of heavy metals by plants. *Curr. Opin. Biotechnol.* 5, 285±290.
- Raskin, I., Smith, R.D., Salt, D.E., 1997. Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment. *Curr. Opin. Biotechnol.* 8, 221±226
- Rauser WE (1995) Phytochelatins and related peptides. Structure, biosynthesis, and function. *Plant Physiol* 109:1141–1149
- Rauser WE (1999) Structure and function of metal chelators produced by plants. The case for organic acids, amino acids, phytin and metallothioneins. *Cell BiochemBiophys* 31:19–48
- Reimann, C., Åyräs, M., Chekushin, V., Bogatyrev, I., Boyd, R., Caritat, P. de, Dutter, R., Finne, T.E., Halleraker, J.H., Jæger, Ø., Kashulina, G., Lehto, O., Niskavaara, H., Pavlov, V., Räisänen, M.L., Strand, T. and Volden, T., 1998. *Environmental Geochemical Atlas of the Central Barents Region*. Geological Survey of Norway, Trondheim, 745 pp.
- Remley, P.A., J.M. Bradford, “Relationship of soil crust morphology to interrill erosion parameters”, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 53 (1989) 1215–1221.
- Renner R. Exposure on tap: Drinking water as an overlooked source of lead. *Environ. Health Perspect.* 2010;118(2):A68–A72.
- Ripley, Earle A.; Redman, Robert E.; and Crowder, Adele A. (1996). *Environmental Effects of Mining*. Delray Beach, FL: St. Lucie Press
- Rizzi, L., Petruzzelli, G., Poggio, G., and Guidi, G. V. (2004). Soil physical changes and
- Robinson BH, Leblanc M, Petit D, Brooks RR, Kirkman JH, Gregg PEH (1998) The potential of *Thlaspi caerulescens* for phytoremediation of contaminated soils. *Plant Soil* 203:47–56. doi:10.1023/A:1004328816645
- Robinson, B. H., Green, S. R., Chancerel, B., Mills, T. M., and Clothier, B. E. (2007). *Poplar*
- Robinson, B. H., Green, S. R., Mills, T. M., Clothier, B. E., van der Velde, M., Robinson, N.J., Urwin, P.E., Robinson, P.J., Jackson, P.J., 1994. Gene expression in relation to metal toxicity and tolerance. In: Basra, A.S. (Ed.), *Stress-Induced Gene Expression in Plants*. Harwood Academic Publisher, New York, pp. 209±248.
- Ross, S.M. (1994). *Toxic metals in soil–plant systems*. Chichester, England: Wiley
- Ross, S.M. (1994): *Toxic Metals in Soil–Plant Systems*. Wiley, Chichester

- Ryu, S.K., Park, J.S., and Lee, I.S.K. (2003). Purification and characterization of a copper-binding protein from Asian periwinkle *Littorina brevicula*. *Comp. Biochem. Physiol.*, 134, 101–107.
- Sabiha-Javied MT, Tufai M, Irfan N. Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchemical Journal*. 2009;91:94-99
- Salido A. L, K. L. Hasty, J. M. Lim, and D. J. Butcher, (2003) “Phytoremediation of arsenic and lead in contaminated soil using Chinese Brake ferns (*Pteris vittata*) and Indian mustard (*Brassica juncea*),” *International Journal of Phytoremediation*, vol. 5, no. 2, pp. 89–103.
- Salisbury F B, Ross C W. 1978. The photosynthesis-transpiration compromise. In Belmont C A (ed.) *Plant Physiology*. 2nd Ed. Wadsworth Publishing Company Inc., Belmont. pp. 66–92.
- Salt, D.E., and Rauser, W.E. (1995). MgATP-dependent transport of phytochelatins across the tonoplast of oat roots. *Plant Physiol.*, 107, 1293–1301.
- Sardinia, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 158,82–94
- Sasaki A, Yamaji N, Yokosho K, Ma JF (2012) Nramp5 is a major transporter responsible for manganese and cadmium uptake in rice. *Plant Cell* 24(5):2155–2167
- Schaller A. and T. Diez (1991) “Plant specific aspects of heavy metal uptake and comparison with quality standards for food and forage crops,” in *Der Einfluß von festen Abfällen auf Boden, Pflanzen, D. Sauerbeck and S. Lubben,* Eds., pp. 92–125, KFA, Julich, Germany, (German).
- Schnoor JL, Licht LA, McCutcheon SC, Wolfe NL, Carreira LH (1995) Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. *Environ Sci Technol* 29(7):318–323
- Scholz G, Schlesier G, Seifert K (1985) Effect of nicotianamine on iron uptake by the tomato mutant ‘chloronerva’. *Physiol Plant* 63:99–104
- Schwitzguébel JP (2002) Hype or hope: the potential of phytoremediation as an emerging green technology. *Fed Fac Environ J* 13: 109–125. doi:10.1002/ffej.10028
- Sekara A, Poniedzialek M, Ciura J, Jedrszczyk E (2005) Cadmium and lead accumulation and distribution in the organs of nine crops: implications for phytoremediation. *Pol J Environ Stud* 14:509–516
- sensitized catalytic kinetic spectrophotometry. *Arabian J Chem* [in SeverYilmaz,B., Altanlar,N.and Çitoğlu,G.S.(2005).Antilisterial activity ofBallotaspecies growing in Turkey.*Journal offaculty ofpharmacyofAnkara University*34(3):155-164
- sewage sludge composting, their effect on yield and uptake of broad bean seeds (*Vicia faba L.*).
- Shah, K., and Nongkynrih, J.M. (2007). Metal hyperaccumulation and bioremediation. *Biol. Planta.*, 51, 616–634.
- Sharma D. C. and C. P. Sharma, “Chromium uptake and its effects on growth and biological yield of wheat,” *Cereal Research Communications*, vol. 21, no. 4, pp. 317–322, 1993.
- Shekar C. H. C., D. Sammaiah, T. Shasthree, and K. J. Reddy, “Effect of mercury on tomato growth and yield attributes,” *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, vol. 2, no. 2, pp. B358–B364, 2011.

- Sheldon A. R. and N. W. Menzies, "The effect of copper toxicity on the growth and root morphology of Rhodes grass (*Chloris gayana* Knuth.) in resin buffered solution culture," *Plant and Soil*, vol. 278, no. 1-2, pp. 341–349, 2005
- Shenker M., O. E. Plessner, and E. Tel-Or, "Manganese nutrition effects on tomato growth, chlorophyll concentration, and superoxide dismutase activity," *Journal of Plant Physiology*, vol. 161, no. 2, pp. 197–202, 2004.
- Sheoran I. S, H. R. Singal, and R. Singh, "Effect of cadmium and nickel on photosynthesis and the enzymes of the photosynthetic carbon reduction cycle in pigeonpea (*Cajanus cajan* L.)," *Photosynthesis Research*, vol. 23, no. 3, pp. 345–351, 1990.
- Shojima S, Nishizawa NK, Fushiya S, Nozoe S, Irifune T, Mori S (1990) Biosynthesis of phytosiderophores: in vitro biosynthesis of 20 - deoxymugineic acid from L-methionine and nicotianamine. *Plant Physiol* 93:1497–1503
- Singh A., O.P.Ward (2004) *Applied Bioremediation and Phytoremediation*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- Smith E, Smith J, Smith L, Biswas T, Correll R, Naidu R (2003) Arsenic in Australian environment:an overview. *J Environ Sci Health Part A Toxic/Hazardous Substances Environ Eng* A38(1):223–239.
- Smith. L, Means L., Chen A. et al., *Remedial Options for Metals-Contaminated Sites*, Lewis Publishers, Boca Raton, Fla, USA., 1995.
- Souza R.R., Bersolin I.T.L., Bioni T.L., Gimenes M.L. and Dias Filho B.P. (2004). The performance of a three phase fluidizes bed reactor in treatment of wastewater with organic load. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21(2): 219-227.
- Speciation of Cadmium and Changes in Bacterial Communities in Red Soil Following Application
- Speir, T. W., Kettles, H. A., Percival, H. J., & Parshotam, A. (1999). *Is soil acidification the cause of biochemical responses when soils are amended with heavy metal salts? Soil Biology and Biochemistry*, 31(14), 1953–1961. doi:10.1016/s0038-0717(99)00115-7
- Spivey A. The weight of lead:Effects add up in adults. *Environ. Health Perspect. J.* 2007;115(1):A30–A36.
- SSR. 2010. Soil Contamination in West Africa | Environmental Remediation | Pollution. (also available at <https://www.scribd.com/doc/71599035/SoilContamination-in-West-Africa>).
- Stephan UW, Schmidke I, Stephan VW, Scholz G (1996) The nicotianamine molecule is madeto-measure for complexation of metal micronutrients in plants. *Biometals* 9:84–90
- Suthersan, S. S. (2002). *Natural and Enhanced Remediation Systems*. Lewis Publishers, Inc. Washington, D.C.]
- Swartjes, F.A. & Tromp, P.C. 2008. A Tiered Approach for the Assessment of the Human Health Risks of Asbestos in Soils. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 17(2): 137–149. <https://doi.org/10.1080/15320380701870484>
- Swartjes, F.A., ed. 2011. *Dealing with Contaminated Sites*. Dordrecht, Springer Netherlands. (also available at <http://link.springer.com/10.1007/978-90-481-9757-6>).
- Taiz L and E. Zeiger (2002) *Plant Physiology*, Sinauer Associates, Sunderland, Mass,Tan, S. Y., Praveena, S. M., Abidin, E. Z., & Cheema, M. S.

- (2016). *A review of heavy metals in indoor dust and its human health-risk implications. Reviews on Environmental Health*, 31(4). doi:10.1515/reveh-2016 0026
- Tangahu BV, Abdullah SRS, Basri H, Idris M, Anuar N, Mukhlisin M (2011) Review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. *Int J Chem Eng*. doi: 10.1155/2011/939161
- Tangahu BV, Abdullah SRS, Basri H, Idris M, Anuar N, Mukhlisin M. A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. *International Journal of Chemical Engineering*. 2011;2011:1-31. DOI: 10.1155/2011/939161
- Taylor, R. and Langley, A., 1996. Exposure scenarios and exposure settings. National Environmental Health Forum Monographs, Soil Series No. 2. South Australian Health Commission, 25 pp.
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J., 2014. Heavy metals toxicity and the environment. NIH Public Access.
- the phytoremediation of abandoned mining areas. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84, 884–889.
- Therapy. *Ind. J. Med. Res.* **2008**, 128, 501–523.
- Tiedemann AR, Klemmedson JO. 1973. Nutrient availability in desert grassland soils under mesquite (*Prosopis juliflora*) trees and adjacent open areas. *Proc Soil Sci Soc Am* 37:107–11
- Tiedemann AR, Klemmedson JO. 2004. Responses of desert grassland vegetation to mesquite removal and regrowth. *J Range Manage* 57:455–465.
- Tilman D, Reich PB, Knops J, Wedin D, Mielke T, Lehman C. 2001. Diversity and productivity in a long-term grassland experiment. *Science* 294:843–845.
- Tiwari Seema and Tripathi I.P, *Lead Pollution -An Overview*, *Int. Res. J. Environment Sci.*, 1(5), 84- 86, 2012.
- Tlustoš P, Szakova J, Hrubá G J, Hartman I, Najmanova J, Nedělník J, Pavlíková D, Batysta M (2006) Removal of As, Cd, Pb, and Zn from contaminated soil by high biomass producing plants. *Plant Soil Environ* 52:413–423
- Treeby M, Marschner H, Römhild V (1989) Mobilization of iron and other micronutrient cations from a calcareous soil by plant-borne, microbial, and synthetic metal chelators. *Plant Soil* 114:217–226
- Tripathi, V., Edrisi, S.A., Abhilash, P.C., 2016. Towards the coupling of phytoremediation with bioenergy production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57, 1386–13
- U. S. Environmental Protection Agency, “Introduction to Phytoremediation,” National Risk Management Research Laboratory, EPA/600/R-99/107, 2000, <http://www.clu-in.org/download/remed/introphyto.pdf>
- U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-99/107, 2000. Introduction to phytoremediation. www.clu-in.org/download/remed/introphyto.pdf
- U.S. Environmental Protection Agency, EPA/540/S-01/500, 2001. Phytoremediation of contaminated soil and ground water at hazardous waste site.
- UNEP (Undated). Phytoremediation: An Environmentally Sound Technology for Pollution Prevention, Control and Remediation. An Introductory Guide to Decision-Makers. Newsletter and Technical Publications Freshwater Management Series No. 2, United Nations Environment Programme Division of Technology, Industry, and Economics.

- UNEP. 2018. World commits to pollution-free planet at environment summit. In: UN Environment [online]. [Cited 4 April 2018] <http://www.unenvironment.org/newsand-stories/press-release/world-commits-pollution-free-planet-environmentsummit>
- . Water 25:34–36.
- US Department of Energy, “Plume Focus Area. Summary Report of a Workshop on Phytoremediation Research Needs, Office of Technology Development, Office of Environmental Management and Division of Energy Biosciences, Office of Basic Energy Sciences, Office of Energy Research,” 1994, <http://www.law.csuohio.edu/lawlibrary-olddsite/info/services/acquisitions/acq-0104.html>.
- US EPA. 2013. Protecting and restoring land: Making a visible difference in communities: OSWER FY13 end of year accomplishments report. , p. 47. (also available at https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/oswer_fy13_accomplishment.pdf). USA.
- Vacca, A., Bianco, M. R., Murolo, M., & Violante, P. (2012). Heavy metals in contaminated soils of the Rio Sitzerri floodplain (Sardinia, Italy): characterization and impact on pedodiversity. *Land Degradation and Development*, 23, 350–364.
- Vamerali T, Bandiera M, Mosca G (2010) Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review. *Environ Chem Lett* 8:1–17. doi:10.1007/s10311-009-0268-0
- Vamerali T, Marianna Bandiera M, Lucchini P, Dickinson N M, Mosca G. 2014. Long-term phytomanagement of metal contaminated land with field crops: Integrated remediation and biofortification. *Eur J Agron*. 53: 56–66
- Van der Zaal, B.J., Neuteboom, L.W., Pinas, J.E., Chardonens, A.N., Schat, H., Verkleij, J.A.C., and Hoykass, P.J.I. (1999). 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– 1056.
- Van Ginneken L., E. Meers, R. Guisson et al., “Phytoremediation for heavy metal-contaminated soils combined with bioenergy production,” *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, vol. 15, no. 4, pp. 227–236, 2007.
- Van Nevel, L., Mertens, J., Oorts, K., Verheyen, K., 2007. Phytoextraction of metals from soils: how far from practice? *Environ. Pollut.* 150 (1), 34–40.
- Vangronsveld, J., Clijsters, H., (1994) Toxic effect of metals. In: Farago, M.G., Weinheim, V.C.H. (Eds.), *Plant and the Chemical Elements*, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, pp. 149±177.
- Vangronsveld, J., Herzig, R., Weyens, N., Boulet, J., Adriaensen, J., Ruttens, A., Thewys, T., Vassilev, A., Meers, E., Nehnevajova, E., Van der Lelie, D., Mench, M., (2009) Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 765–794.
- Vangronsveld, J., Van Assche, F., and Clijsters, H. (1995a). Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: In situ metal immobilization and revegetation. *Environ. Pollut.* 87, 51–59.
- Vaziri N.D, Sica D.A. Lead-induced hypertension: Role of oxidative stress. *Curr. Hyper. Rep. J.* 2004;6:314–320.

- Verbruggen N, Hermans C, Schat H (2009) Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants. *New Phytol* 181:759–776. doi:10.1111/j.1469-8137.2008.02748.x
- Vert G, Grotz N, Dédaldéchamp F, Gaymard F, Guerinot ML, Briat J-F, Curie C (2002) IRT1, an Arabidopsis transporter essential for iron uptake from the soil and for plant growth. *Plant Cell* 14:1223–1233
- W. J. S. Mwegoha, “The use of phytoremediation technology for abatement soil and groundwater pollution in Tanzania: opportunities and challenges,” *Journal of Sustainable Development in Africa*, vol. 10, no. 1, pp. 140–156, 2008
- Wade, M.J., Davis, B.K., Carlisle, J.S., Klein, A.K., Valoppi, L.M., 1993. Environmental transformation of toxic metals. *Occup. Med.* 8, 575±601.
- Wang GQ, Huang YZ, Gang JM, Wang SZ, Xiao BY, Yao H, Hu Y, Gu YL, Zhang C, Liu KT
- Wang M., J. Zou, X. Duan, W. Jiang, and D. Liu, “Cadmium accumulation and its effects on metal uptake in maize (*Zea mays* L.)” *Bioresource Technology*, vol. 98, no. 1, pp. 82–88, 2007
- Wang S, Mulligan CN (2006) Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *Sci Total Environ* 366:701–721. *Water Air Soil Pollut.* 205, 305–321.
- Water, Air, and Soil Pollution*, **166**, 303–319 (2002).
- Wei, S., Zhou, Q., and Wang, X. (2005). Identification of weed plants excluding the uptake of heavy metals. *Environ. Int.* 31, 829–834.
- Wenjie, S., Zhang S., Chunming S. (2017) Impact of Biochar on the Bioremediation and Phytoremediation of Heavy Metal(loid)s in Soil, DOI: 10.5772/intechopen.70349.
- Wenzel, W. W., Bunkowski, M., Puschenreiter, M., and Horak, O. (2003). Rhizosphere characteristics of indigenously growing nickel hyperaccumulator and excluder plants on serpentine soil. *Environ. Pollut.* 123, 131–138.
- Whiting, S.N., de Souza, M.P., and Norman, T. (2001). Rhizosphere bacterial mobilization Zn for hyperaccumulation by *Thlaspi caerulescens*. *Environ. Sci. and Technol.*, 35, 3144–3150.
- WHO/FAO, 2007. Joint FAO/WHO Food Standard Programme Codex Alimentarius Commission 13th Session. Report of the Thirty Eight Session of the Codex Committee on Food Hygiene. Houston, United States of America, ALINORM 07/30/13
- Williams DJ, Currey NA. 2002. Engineering closure of an open pit gold operation in a semi-arid climate. *Int J MinReclam Environ* 16:270–288.
- Wong MH. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere*. 2003;50(6): 775–80. pmid:12688490
- Wong MH. Environmental Contamination: Health Risks and Ecological Restoration. United States of America: Taylor & Francis Group; 2012
- Wu LH, Li Z, Han C, Liu L, Teng Y, Sun X, Pan C, Huang Y, Luo Y, Christie P (2012) Phytoremediation of soil contaminated with A.P. Pinto et al. 155 cadmium, copper and polychlorinated biphenyls. *Int J Phytoremediation* 14:570–584. doi:10.1080/15226514.2011.619227
- Wu LH, Luo Y, Song J (2007) Manipulating soil metal availability using EDTA and low-molecular-weight organic acids. In: Willey N (ed) *Methods in*

- biotechnology: phytoremediation. Methods and reviews. Humana, Mahwah, NJ
- Wuana RA, Okieimen FE. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecology*. 2011;2011:1-20
- Xu J, Yin H, Liu X, Li X (2010) Salt affects plant Cd-stress responses by modulating growth and Cd accumulation. *Planta* 231(2):449–459
- Yada, S. K. (2010). Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. *South African Journal of Botany*, 76(2), 167-179. Doi: 10, 0116/j.sajb.2009.10.007.
- Yamaji N ,Xia J, Mitani-Ueno N, Yokosho K, Ma JF (2013) Preferential delivery of zinc to developing tissues in rice is mediated by P-type heavy metal ATPase OsHMA2. *Plant Physiol* 162(2):927-939.
- Yang, X., Feng, Y., He, Z., and Stoffella, P.J. (2014) Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. *J. of Trace Elements in Medicine and Biology*, 18, 339–353.
- Yang, X., Feng, Y., He, Z., and Stoffella, P.J. Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. *J. of Trace Elements in Medicine and Biology*, 18, 339–353.
- Young-Seoub H, Ki-Hoon S, Jin-Yong C, (2014) Health Effects of Chronic Arsenic Exposure [J Prev Med Public Health](https://doi.org/10.3961/jpmph.14.035).47(5): 245–252. doi: [10.3961/jpmph.14.035](https://doi.org/10.3961/jpmph.14.035)
- Yourtchi M. S. and H. R. Bayat, “Effect of cadmium toxicity on growth, cadmium accumulation and macronutrient content of durum wheat (Dena CV.),” *International Journal of Agriculture and Crop Sciences*, vol. 6, no. 15, pp. 1099–1103, 2013.
- Zacchini M, Pietrini F, Mugnozza GS, Iori V, Pietrosanti L, Massacci A (2009) Metal tolerance, accumulation and translocation in poplar and willow clones treated with cadmium in hydroponics. *Water Air Soil Pollut* 197:23–34. doi:10.1007/s11270-008-9788-7
- Zauza, Celso Foelkel, David H. Moon, Mayra Costa da Cruz Gallo de Carvalho, Zhao Q. and Kaluarachchi J., “Risk assessment at hazardous waste-contaminated sites with variability of population characteristics,” *Environment International*, vol. 28, no. 1-2, pp. 41–53, 2002.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

- Wikipedia (2019). https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9B%CE%B1%CF%85%CF%81%CE-%B5%CF%89%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%8C_%CE%B6%CE%AE%CF%84%CE%B7%CE%BC%CE%B1 (accessed 2/6/2019).
- Google maps (2019a). <https://www.google.com/maps/@37.7158442,24.0638786,17.5z> (accessed 1/6/2019)
- Google maps (2019b) <https://www.google.com/maps/@37.7135478,24.0588999,16.75z> (accessed 1/6/2019)
- Google maps (2019c) <https://www.google.com/maps/@37.7152415,24.0558489,16.96z> (accessed 1/6/2019).