

ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Pb, Cd ΚΑΙ As

Εμμανουήλ Ν. Ζευγώλης, Καθηγητής ΕΜΠ

Ναπολέων Καππάτος, Υποψήφιος Διδάκτορας ΕΜΠ

Βασίλης Ντσιαφέρης, Υποψήφιος Διδάκτορας ΕΜΠ

Περίληψη

Η μέθοδος της φυτοαπόσπασης χρησιμοποιεί φυτά για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα. Τα φυτά αυτά διαθέτουν εξειδικευμένους μηχανισμούς, χάρις στους οποίους μπορούν να συσσωρεύουν εκλεκτικά μεγάλες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Μέχρι σήμερα έχουν εντοπιστεί 400 περίπου τέτοια μεταλλοαποσπαστικά φυτά, σε περιοχές με πλούσια μεταλλοφορία, τα οποία έχουν κοινό βοτανικό γνώρισμα την αργή ανάπτυξη, δηλαδή την παραγωγή μικρής ποσότητας βιομάζας. Επειδή η φυτοαπόσπαση των βαρέων μετάλλων πλεονεκτεί κατά πολύ από πλευράς κόστους έναντι των άλλων μεθόδων αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών, επιχειρείται συχνά η αξιοποίηση της βιοτεχνολογίας και της βιογενετικής μηχανικής, στη δημιουργία υπερσυσσωρευτικών φυτών. Από την έως σήμερα έρευνα η φυτοαπόσπαση εξαρτάται από το εδαφικό pH, τη συγκέντρωση άλλων στοιχείων ή ενώσεων στο έδαφος, από το είδος των φυτών και τις εδαφοκλιματικές συνθήκες, από τη συγκέντρωση του αποσπώμενου μετάλλου και την ταχύτητα της φυτοαπόσπασης. Στον Ελλαδικό χώρο, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το ενδεχόμενο αξιοποίησης της μεθόδου φυτοαπόσπασης του Pb και Cd σε περιοχές με αποθέσεις οξειδωμένων μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων, όπως αυτές της Λαυρεωτικής, δεδομένου ότι μελέτες στις περιοχές αυτές έδειξαν για τα μέταλλα αυτά αφενός υψηλή βιοδιαθεσιμότητα και αφετέρου υπέρβαση των ορίων τοξικότητας. Επίσης, δεδομένου ότι στην Λαυρεωτική παρατηρείται αξιόλογη αγροτική δραστηριότητα, κυρίως στις περιοχές με θειούχα απόβλητα, θα πρέπει να διερευνηθεί η καλλιέργεια βρώσιμων φυτών με μικρή δυνατότητα φυτοαπόσπασης As και Cd, αφού στις εν λόγω περιοχές έχει καταγραφεί αφενός υψηλή βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων αυτών και αφετέρου υπέρβαση των ορίων τοξικότητας.

REMEDICATION OF SOILS BY PHYTOEXTRACTION OF THE HEAVY METALS Pb, Cd AND As

Abstract

Phytoextraction is a method that uses plants for remediation of soils polluted by heavy metals. These plants dispose specialized mechanisms, due to which they can accumulate high concentrations of heavy metals. Up today, there have been detected roughly 400 such metal extracting plants, in highly metalliferous regions, which have as a common botanic characteristic their slow growth rate and therefore the production of a small quantity of biomass. Since phytoextraction has by far a cost advantage against other methods of rehabilitation, it is often attempted the application of biotechnology and bioengineering for creation of hyperaccumulating plants. Until today research is reported on the effect of territorial pH, on the effect of other elements or compounds or their combinations in the soil, on the effect of the kind of plants and the terrestrial and climatic conditions, on the effect of the soil concentration of the phytoextractable metal(s) and on the rate of phytoextraction. Phytoextraction of Pb and Cd would be of special interest in areas of oxidized mining and metallurgical wastes as in Lavreotiki area, because relative research work has shown that these metals are in high concentration and they overpass toxicity limits. In sulfide wastes of Lavreotiki, cultivation of edible plants with low phytoextraction of As and Cd would be also of interest, since in these areas there exists high bioaccumulation of these metals and they also overpass toxicity limits.

Εισαγωγή

Η φυτοαπόσπαση των βαρέων μετάλλων είναι μια επιτόπια μέθοδος φυτοαποκατάστασης, η οποία αξιοποιεί την ικανότητα του ριζικού συστήματος συγκεκριμένων φυτών να αναπτύσσουν και να θέτουν σε λειτουργία μια ποικιλία γενετικών και μεταβολικών μηχανισμών, οι οποίοι επιδρούν άμεσα ή έμμεσα στην κινητικότητα και στη συγκέντρωση ορισμένων βαρέων μετάλλων. Τα φυτά αυτά προκαλούν αλλαγές στο pH και στο οξειδοαναγωγικό δυναμικό του εδάφους, με την έκκριση κυρίως σύμπλοκων ανόργανων και οργανικών ουσιών και με την αύξηση της μικροβιακής δραστηριότητας του εδάφους. Έτσι, επιτυγχάνεται αρχικά η ακινητοποίηση και η ορυκτοποίηση οργανικών παραγώγων των βαρέων μετάλλων στη ριζόσφαιρα και η συσσώρευση των ανόργανων παραγώγων τους στα ανώτερα εδαφικά στρώματα και στη συνέχεια επιτελείται η απορρόφηση, η μετακίνηση (μέσω των μηχανισμών κυκλοφορίας των χυμών) και η συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στους φυτικούς ιστούς π.χ. φύλλα, άνθη (Cunningham & Berti, 1993).

Τα κυριότερα μειονεκτήματα της φυτοαπόσπασης των βαρέων μετάλλων είναι:

α) η απαίτηση μεγαλύτερου χρόνου συγκριτικά με τις άλλες μεθόδους αποκατάστασης εδαφών,

β) η αποκατάσταση του ρυπασμένου εδάφους περιορίζεται στην περιοχή του ριζικού συστήματος των φυτών και

γ) τα χρησιμοποιούμενα φυτά αναπτύσσονται με αργό ρυθμό και άρα παράγεται μικρή ποσότητα βιομάζας (Baker and Brooks, 1989).

Τα φυτά στην απόσπαση των βαρέων μετάλλων - Βελτίωση της ικανότητας φυτοαπόσπασης

Τα φυτά που χρησιμοποιούνται στην απόσπαση των βαρέων μετάλλων έχουν αναπτύξει εξειδικευμένους μηχανισμούς για την απορρόφηση, τη μετακίνηση και την αποθήκευση των μετάλλων αυτών. Ειδικότερα, τα μέταλλα μπορούν είτε να διαχυθούν προς την επιφάνεια των ριζών διαμέσου του εδαφικού διαλύματος είτε να συμμετέχουν σε ιοντοεναλλαγή μεταξύ ενός αργιλικού ορυκτού και της ρίζας του φυτού. Η μετακίνησή τους από την επιφάνεια των ριζών προς τη μάζα τους γίνεται με διάχυση διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης ή με ενεργή μεταφορά λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης και ενός ηλεκτροχημικού δυναμικού. Η ενεργή μεταφορά των βαρέων μετάλλων από το έδαφος προς την επιφάνεια της ρίζας, προκύπτει από ανταλλαγή επαφής ή ανταλλαγή πρωτονίου και η ενέργεια προέρχεται από τη μεταβολική διεργασία της διαπνοής. Συγκεκριμένα, το σχηματιζόμενο CO₂ μαζί με το νερό, παρέχουν τα αναγκαία πρωτόνια από τη διάσπαση του ανθρακικού οξέος, για τη διεργασία ιοντοεναλλαγής και κατά συνέπεια της μεταφοράς (Kumar, 1995).

Μία άλλη δυνατότητα είναι τα μεταλλικά ιόντα να κινούνται από το έδαφος, διαμέσου του υδροφοβικού περιβάλλοντος της μεμβράνης στο σύστημα των ριζών, βοηθούμενα από ένα φορέα. Αυτός μπορεί να είναι ένα σύμπλοκο (π.χ. ένα οργανικό οξύ ή μία πρωτεΐνη) που ενώνεται με το μεταλλικό ιόν, το μεταφέρει μέσω της μεμβράνης και μετά διασπάται, ελευθερώνοντας το μέταλλο για να κινηθεί στα κυτταρικά κενά. Μάλιστα, οι ρίζες μπορεί να εκκρίνουν οργανικές κυρίως ενώσεις που αυξάνουν τη βιοδιαθεσιμότητα, δηλαδή την απορροφητικότητα των μετάλλων από τα φυτά ή επηρεάζουν τη δράση κάποιων εδαφικών μικροοργανισμών που μειώνουν την κινητικότητα των μεταλλικών ιόντων και συνεπώς διευκολύνουν την απορρόφησή τους από τα φυτά, όπως π.χ. ο κλώνος *Pseudomonas maltophilia* που μειώνει την κινητικότητα των ιόντων Pb (Morel, 1995). Στη συνέχεια, επιτελείται η μεταφορά των μετάλλων μέσω του ξυλώδους ιστού ως ελεύθερα ιόντα ή ως κιτρικά ή οξαλικά σύμπλοκα, ανάλογα με το μέταλλο. Η κίνηση των μεταλλικών ιόντων από τη ρίζα προς το βλαστό επηρεάζεται από τις συνθήκες που επικρατούν στη ρίζα και από τη διαπνοή των φύλλων. Επίσης, η μετακίνηση των μεταλλικών ιόντων προς τους ιστούς και τα όργανα των φυτών, καθορίζεται από το pH, την κατάσταση οξειδωσης, την υδρόλυση, το σχηματισμό αδιάλυτων αλάτων και τις χηλικές ενώσεις (Kelepertsis, 1993).

Τα υπερσυσσωρευτικά φυτά έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν βαρέα μέταλλα σε συγκεντρώσεις μέχρι και 100 φορές μεγαλύτερες απ' αυτές που απαντώνται σε μη υπερσυσσωρευτικά φυτά. Σήμερα γνωρίζουμε 400 περίπου τέτοια, κυρίως αυτοφυή φυτά,

που ανήκουν σε 45 περίπου οικογένειες και απαντώνται σε περιοχές με πλούσια μεταλλοφορία. Κοινό βοτανικό γνώρισμα αυτών των φυτών είναι ο αργός ρυθμός ανάπτυξης και συνεπώς η παραγωγή μικρής ποσότητας βιομάζας (Raskin, 1994).

Στην επιλογή του υπερσυσσωρευτικού φυτού πρέπει να συνεκτιμώνται και τα φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους, διότι π.χ. σε εδάφη με επιφανειακή ρύπανση δεν θα ήταν αποτελεσματική η χρήση βαθύριζων φυτών (Cunningham & Berti, 1993).

Σε θαμνώδη ή και δενδρώδη φυτά, που χρησιμοποιούνται για την απόσπαση των βαρέων μετάλλων, επιδιώκεται η υψηλή παραγωγή βιομάζας. Όμως, η χρήση τους αφενός απαιτεί πολύ χρόνο και αφετέρου δημιουργούνται προβλήματα από τα φύλλα που πέφτουν στο έδαφος, γιατί με την αποσύνθεσή τους τα μέταλλα που περιέχουν επανέρχονται στο έδαφος (Cunningham & Berti, 1993).

Ορισμένα χορτοδοτικά φυτά έχουν τη δυνατότητα να συσσωρεύουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στους βλαστούς τους, χωρίς να εμφανίζουν φαινόμενα μειωμένου ρυθμού ανάπτυξης. Όμως, επειδή έχουν μικρή παραγωγή βιομάζας, η ανάκτηση των μετάλλων από τα φυτά αυτά δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα (Cunningham & Berti, 1993).

Κάποια βρώσιμα φυτά (π.χ. καλαμπόκι, σιτάρι, κριθάρι) συσσωρεύουν μέταλλα τόσο στις ρίζες τους όσο και σε υπέργεια μέρη τους, τα οποία μπορεί να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα. Έτσι, σήμερα η έρευνα έχει στραφεί σε καλλιεργούμενα φυτά που δεν δημιουργούν προβλήματα τοξικότητας στην τροφική αλυσίδα και ταυτόχρονα συνδυάζουν την ευκολία στην καλλιέργεια, τη γρήγορη ανάπτυξη και την υψηλή παραγωγή βιομάζας (Cunningham & Berti, 1993).

Τα τελευταία χρόνια επιχειρείται συστηματικά η αξιοποίηση της βιοτεχνολογίας και της βιογενετικής μηχανικής, για τη δημιουργία υβριδίων φυτών με αυξημένες υπερσυσσωρευτικές ικανότητες. Όμως, ένα πολύ σημαντικό θέμα είναι ο τρόπος χειρισμού των υπερσυσσωρευτικών φυτών μετά το τέλος της φυτοαπόσπασης, που συνήθως συμπίπτει με το τέλος του βιολογικού τους κύκλου. Συνήθως, τα φυτά αυτά αποξηραίνονται ή αποτεφρώνονται και τα υπολείμματά τους, μπορούν είτε να απομονωθούν ως επικίνδυνα απόβλητα και να αποτεθούν σε ειδικούς χώρους υγειονομικής ταφής είτε να αξιοποιηθούν αν έχουν υψηλή συγκέντρωση σε μέταλλα (Cunningham & Berti, 1993).

Τέλος, σχετικά με το κόστος της φυτοαπόσπασης των βαρέων μετάλλων, οικονομοτεχνικές μελέτες έχουν δείξει ότι οι επιτόπιες μέθοδοι απορρύπανσης έχουν κόστος 10-100 δολάρια/m³, οι μη επιτόπιες μέθοδοι απορρύπανσης έχουν κόστος 30-300 δολάρια/m³, ενώ η φυτοαπόσπαση έχει κατά μέσο όρο κόστος μόνο 0,05 δολάρια/m³. Οι αναλύσεις κόστους σχετικά με τη μέθοδο της φυτοαπόσπασης παρουσιάζουν το μειονέκτημα ότι αναφέρονται σε ένα χρονικό ορίζοντα 2-3 χρόνων, όσος δηλαδή είναι συνήθως ο μέσος όρος ζωής των χρησιμοποιούμενων υπερσυσσωρευτικών φυτών και η ακρίβεια αυτών των οικονομικών αναλύσεων διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος του μετάλλου και τη συγκέντρωσή του στο έδαφος. Έτσι π.χ. στην περίπτωση εδάφους ρυπασμένου με Zn, σε συγκέντρωση 400 mg Zn/kg εδάφους ή 0,04% Zn, η απορρύπανση με

το φυτό *Thlaspi caerulescens* απαιτεί περίπου 18 καλλιεργητικές περιόδους, με μέση ετήσια ποσότητα παραγόμενης φυτικής βιομάζας 1 t/στρέμμα, οπότε το συνολικό κόστος της απορρύπανσης υπολογίζεται έως 400 δολάρια/τόνο εδάφους, όταν για την ίδια περίπτωση, η χρήση κάποιων από τις μεθόδους αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών (επιχωματώσεις, κατακόρυφα ή οριζόντια φράγματα), θα είχε κόστος τουλάχιστον 4.000 δολάρια/τόνο εδάφους. Στον Πίνακα 1 δίνεται μια συγκριτική αξιολόγηση, από άποψη κόστους και χρόνου, των κυριότερων μεθόδων αποκατάστασης εδαφών. Από τον Πίνακα προκύπτει, ότι η φυτοαπόσπαση πλεονεκτεί κατά πολύ από τις άλλες μεθόδους στο κόστος, αλλά μειονεκτεί κατά πολύ στον απαιτούμενο χρόνο επιτυχούς ολοκλήρωσης (Salt, 1995).

Πίνακας 1: Συγκριτική αξιολόγηση, από άποψη κόστους και χρόνου ολοκλήρωσης, των διαφόρων μεθόδων αποκατάστασης εδαφών

Table 1. Comparative results of Different Methods in Terms of Cost and Time Required for Soil Remediation

Μέθοδος Απορρύπανσης	Κόστος Μεθόδου (\$/t εδάφους)	Απαιτούμενος Χρόνος Ολοκλήρωσης (Μήνες)
Επιχωματώσεις	75-425	8-12
Υαλοποίηση	80-420	10-15
Ηλεκτροκινητική Μέθοδος	20-200	5-10
Κατακόρυφα ή Οριζόντια Φράγματα	100-500	10-15
Έκπλυση ή Κατάκλυση του εδάφους	100-500	6-9
Πυρομεταλλουργία	250-600	8-12
Φυτοαπόσπαση	5-40	24-60

Στον Ελλαδικό χώρο, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το ενδεχόμενο αξιοποίησης της μεθόδου της φυτοαπόσπασης του Pb και του Cd στις περιοχές με αποθέσεις οξειδωμένων αποβλήτων της Λαυρεωτικής, δεδομένου ότι μελέτες στις συγκεκριμένες περιοχές κατέδειξαν για τα μέταλλα αυτά αφενός υψηλή βιοδιαθεσιμότητα και αφετέρου υπέρβαση των ορίων τοξικότητάς τους (5 ppm για το Pb και 1 ppm για το Cd, σύμφωνα με τα όρια τοξικότητας TCLP της EPA). Παράλληλα, στις περιοχές με θειούχα απόβλητα της Λαυρεωτικής, ενδιαφέρει να διερευνηθεί η καλλιέργεια βρώσιμων φυτών με μικρή δυνατότητα φυτοαπόσπασης As και Cd, δεδομένου ότι στις εν λόγω περιοχές έχει καταγραφεί αφενός υψηλή βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων αυτών και αφετέρου υπέρβαση των ορίων τοξικότητάς τους (5 ppm για το As και 1 ppm για το Cd, σύμφωνα με τα όρια τοξικότητας TCLP της EPA).

Φυτοαπόσπαση Pb

Ο Pb θεωρείται γενικά δύσκολο μέταλλο για φυτοαπόσπαση, διότι συγκρατείται ισχυρά από την οργανική ύλη και τα ιχνοστοιχεία του εδάφους (McLean και Bledsoe, 1992).

Οι κυριότερες μορφολογικές και φυσιολογικές αλλαγές που προκαλούνται στα φυτά από την τοξικότητα του Pb είναι οι εξής: εμφάνιση φαινομένων νανισμού, δημιουργία κιτρινο-πορτοκαλί απόχρωσης στο σύνολο του φυτού, σχηματισμός κοντών καφέ ριζών, σχηματισμός πολλών βλαστών και εμφάνιση σκούρων πράσινων φύλλων (Kelepertsis, 1993).

Προκειμένου να επιτευχθεί η φυτοαπόσπαση του Pb από ρυπασμένα εδάφη, σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα, χρησιμοποιούνται υπερσυσσωρευτικά φυτά με μέση ικανότητα ετήσιας απόσπασης 10.000 $\mu\text{g Pb/kg}$ φυτομάζας/στρέμμα εδάφους. Τα γνωστότερα υπερσυσσωρευτικά φυτά Pb και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους σε Pb, σύμφωνα με τους Huang και Cunningham (1996), είναι τα *Zea mays*-καλαμπόκι (220-380 mg/kg ξηρής μάζας), *Brassica juncea* και *nigra* (90-350 mg/kg ξηρής μάζας), το *Alyssum wulfenianum* και το *Thlaspi rotundifolium* (80-230 mg/kg ξηρής μάζας), *Triticum aestivum*-σιτάρι (120-140 mg/kg ξηρής μάζας), *Ambrosia artemisifolia* (75-95 mg/kg ξηρής μάζας), *Thlaspi caerulescens* (55-65 mg/kg ξηρής μάζας) και *Helianthus annuus*-ηλίανθος (50-80 mg/kg ξηρής μάζας).

Έχει διαπιστωθεί ότι η μείωση του pH αυξάνει την κινητικότητα και επομένως τη διαθεσιμότητα και τη φυτοαπόσπαση του Pb από το εδαφικό διάλυμα. Π.χ., σε pH κάτω του 4 ο Pb από οξειδία και ανθρακικά άλατα βρίσκεται σε μορφή ιόντων στο εδαφικό διάλυμα ($\text{Pb}^{++} = 10^{-2} \text{ M}$) (Garrels and Christ, 1965). Η αποσπαστική ικανότητα των υπερσυσσωρευτικών φυτών Pb περιορίζεται σε εδάφη με έλλειψη φωσφορικών, λόγω μη σχηματισμού αδιάλυτου άλατος φωσφορικού Pb (πυρομορφίτη). Η έλλειψη φωσφορικών μπορεί να παρακαμφθεί με την προσθήκη φωσφορικού άλατος στα υπέργεια μέρη του φυτού (διαφυλλικά), οπότε η απόσπαση του Pb αυξάνεται μέχρι και 115%.

Τέλος, με την προσθήκη χηλικών ενώσεων στο έδαφος, όπως το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) ή το υδροαιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (HEDTA), αυξάνεται η ταχύτητα πρόσληψης Pb από τα υπερσυσσωρευτικά φυτά, λόγω καλύτερης κινητοποίησης του Pb. Τα αποτελέσματα αυτά είναι εντυπωσιακότερα σε αμμοπηλώδη εδάφη με pH 5,1, όπου η αποσπαστική ικανότητα των φυτών μπορεί να φτάσει τα 2.500 mg Pb/kg ξηρής μάζας. Ακόμα, η προσθήκη 10 mmol EDTA/kg εδάφους ή 2 mmol HEDTA/kg εδάφους αυξάνει την φυτοαπόσπαση Pb σε ποσοστό 1% και 1,5% αντίστοιχα επί της ξηρής μάζας του φυτού (Huang and Cunningham, 1996).

Σε πειράματα με το *Brassica juncea* διαπιστώθηκε ότι η αποσπαστική του ικανότητα μπορεί να φτάσει σε συγκέντρωση 1.000 mg/kg ξηρής μάζας, σε αμμώδη εδάφη με προσθήκη περλίτη (Kumar, Dushenkov, Salt και Raskin, 1994).

Επίσης, η αποσπαστική ικανότητα των *Zea mays*-καλαμπόκι και *Helianthus annuus*-ηλίανθος, αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου και φτάνει σε μία μέγιστη τιμή μετά από 4 εβδομάδες (Huang and Cunningham, 1996).

Επειδή στα υπερσυσσωρευτικά φυτά Pb, η συνεχής απόσπαση και συσσώρευση Pb, πέρα από κάποια όρια (3.000 mg Pb /kg ξηρής μάζας), αναστέλλει την ανάπτυξή τους και συνεπώς μειώνει την αποσπαστική τους ικανότητα, πρέπει τα φυτά αυτά να συγκομιστούν έγκαιρα. Αυτό βέβαια θα έχει συνέπεια στο χρόνο που απαιτείται για την απορρύπανση ενός εδάφους, π.χ. αν το *Zea mays-καλαμπόκι* συλλέγεται 2 φορές το χρόνο, θα απαιτηθούν 7 χρόνια για να μειωθεί ο εδαφικός Pb από 2.500 μg/kg εδάφους σε 600 μg/kg εδάφους (Huang and Cunnigham, 1996).

Στον Πίνακα 2 καταγράφεται η περιεκτικότητα σε Pb των διαφόρων ιστών των φυτοαποσπαστών *Helianthus annuus-ηλίανθος* και *Zea mays-καλαμπόκι*, σε έδαφος με συγκέντρωση 16.000 mg Pb/kg εδάφους (Spirochova et al, 2001).

Πίνακας 2: Συγκέντρωση Pb στα διάφορα φυτικά μέρη των φυτοαποσπαστών *Helianthus annuus-καλαμπόκι* και *Zea mays-ηλίανθος*

Table 2. Lead concentration in different parts of phytoextracting plants *Helianthus annuus-sunflower* and *Zea may-corn*

Φυτό	Τμήμα Φυτού	Συγκέντρωση Pb (mg /kg ξηρής μάζας)
<i>Helianthus annuus-καλαμπόκι</i>	Ρίζα	54,53
	Βλαστός	0,48
	Φύλλα	13
	Άνθος	0,22
<i>Zea mays-ηλίανθος</i>	Ρίζα	29,13
	Βλαστός	1,44
	Φύλλα	84,52

Στον ελλαδικό χώρο, υψηλή συγκέντρωση Pb και υψηλή βιοδιαθεσιμότητα του συγκεκριμένου μετάλλου έχει καταγραφεί στις αποθέσεις οξειδωμένων αποβλήτων της Λαυρεωτικής.

Φυτοαπόσπαση Cd

Το Cd λειτουργεί συνεργιστικά ως ρυπαντής με τον Zn, αφού συνυπάρχουν και συνεπιδρούν σε πολλά ρυπασμένα εδάφη (McLean και Bledsoe, 1992). Όμως, ενώ ο Zn είναι ιδιαίτερα φυτοτοξικός, το Cd αντίθετα είναι στοιχείο, το οποίο στις συγκεντρώσεις που απαντάται στο έδαφος σπάνια αναστέλλει την ανάπτυξη των φυτών.

Λόγω της χημικής ομοιότητας του Zn με το Cd οι ερευνητές υπέθεσαν ότι τα δύο μέταλλα μπορούν να αποσπώνται από τα ίδια συσσωρευτικά φυτά. Όμως, από τα έως τώρα πειραματικά δεδομένα, ενώ πολλά φυτά είναι συσσωρευτικά του Zn, μόνο το *Thlaspi caerulescens* συσσωρεύει και το Cd (>100 mg Cd/kg ξηρής μάζας) και αυτό οφείλεται στους διαφορετικούς μηχανισμούς απόσπασης (McGrath και Dunham, 1997). Πάντως, έχει βρεθεί ότι η προσθήκη χηλικών ενώσεων (όπως HEDTA και EDTA) ή οξειδωτικών ουσιών αυξάνει

τη φυτοαπόσπαση τόσο του Cd όσο και του Zn, γιατί ξεπερνιούνται οι περιορισμοί στην μεταφορά τους από τις φυτικές ρίζες. Ακόμα, η προσθήκη μικρών συγκεντρώσεων Cd στο έδαφος επηρεάζει αυξητικά τη φυτοαπόσπαση ανάλογα με το είδος του φυτοαποσπαστή (Carlson και Bazzaz, 1977).

Για το Cd, το όριο συσσώρευσης στα φυτά είναι περίπου 100 mg/kg ξηρής μάζας και η φυτοαπόσπασή του αυξάνεται με την προσθήκη στο έδαφος NH_4^+ , εξαιτίας της μείωσης του pH, ενώ μειώνεται με την προσθήκη Ca^{2+} , λόγω της αύξησης του pH. Ακόμα, η προσθήκη οργανικής ουσίας στο έδαφος, μειώνει ως γνωστό το pH, οπότε αυξάνει τη φυτοαπόσπαση του Cd. Γενικά, η βέλτιστη τιμή του pH για τη φυτοαπόσπαση του Cd υπολογίζεται από 4,5 έως 5,5 (He και Singh, 1994).

Η φυτοαπόσπαση του Cd αυξάνεται με την προσθήκη στο έδαφος K, χωρίς να είναι γνωστός ο σχετικός μηχανισμός. Ακόμα, έχει διαπιστωθεί έντονα αρνητική σχέση ανάμεσα στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα του εδάφους και στην φυτοαπόσπαση του Cd, δεδομένου ότι τα κατιόντα Cd^{2+} αντικαθιστούν τα H^+ στα εδαφικά μικροκύτταρα. Τέλος, η ύπαρξη Mn στο έδαφος, μειώνει τη φυτοαπόσπαση του Cd, γιατί υπάρχει ανταγωνιστική σχέση ανάμεσα στα δύο αυτά μέταλλα, η οποία επηρεάζει άμεσα το φυτικό μεταβολισμό (He και Singh, 1994).

Από πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι για να αποσπαστεί όλο το Cd από έδαφος με συγκέντρωση 38 mg Cd/kg απαιτούνται 15 χρόνια. Στην ίδια πειραματική έρευνα καλλιεργήθηκαν τα φυτά *Thlaspi caerulescens*, *Lycopersicon esculentum* και *Silene vulgaris*, προκειμένου να εξεταστεί η μετακίνηση του Cd από το έδαφος. Το *Thlaspi caerulescens*, αφενός έδειξε πολύ μεγαλύτερη αντοχή από τα άλλα 2 φυτά στο Cd, συσσωρεύοντας 1,02 mg Cd/kg ξηρής μάζας (χωρίς να υπάρξει καμία επίπτωση στις αποδόσεις του) και αφετέρου μείωσε σημαντικά το υδατοεναλλάξιμο Cd σε ένα από τα εδάφη (Brown et al, 1994).

Το ποσοστό απόσπασης του Cd δεν είναι σταθερό, αλλά διαφέρει ανάλογα με την ηλικία του φυτού (μειώνεται όσο αυξάνεται η ηλικία του φυτού) και τις κλιματικές συνθήκες (μειώνεται τους ψυχρούς μήνες). Από σχετικά πειράματα διαπιστώθηκε ότι το *Thlaspi caerulescens* και το *Cardaminopsis halleri* αποσπούν το μέγιστο 0,15 kg Cd /στρέμμα το χρόνο, ενώ η μέση απόσπαση είναι 0,15 kg Cd /στρέμμα το χρόνο (McGrath and Dunham, 1997).

Όπως και στην περίπτωση του Pb, έτσι και για το Cd, υψηλή συγκέντρωση και υψηλή βιοδιαθεσιμότητα του συγκεκριμένου μετάλλου έχει καταγραφεί τόσο στις αποθέσεις οξειδωμένων αποβλήτων όσο και στις περιοχές με θειούχα απόβλητα της Λαυρεωτικής. Σημειώνεται ότι στις περιοχές με θειούχα απόβλητα της Λαυρεωτικής καταγράφεται αξιοσημείωτη αγροτική δραστηριότητα.

Φυτοαπόσπαση As

Το As αποτελεί πρόβλημα σε περιοχές με διεργασίες αρσενικούχων ορυκτών ή εξαιτίας της εκτεταμένης παρουσίας του ως συστατικού πολλών γεωργικών φαρμάκων, αφού

τα φυτά παρουσιάζουν σχετικά μεγάλη ανεκτικότητα στο As, όταν απαντάται στο έδαφος με τη μορφή ιόντος παρόμοιου με το φωσφορικό άλας (McLean και Bledsoe, 1992).

Αν και το As παρουσιάζει μεγάλη χημική συγγένεια με το Se και τον Hg, δεν έχουν αναφερθεί θετικά αποτελέσματα από τη χρήση υπερσυσσωρευτικών φυτών Se και Hg στην απόσπαση του As από ρυπασμένα εδάφη. Αν και κανένας υπερσυσσωρευτής του As δεν είναι γνωστός, η φυτοαπόσπασή του θα μπορούσε είτε να συνδυάζει τη χρήση κάποιου από τα γνωστά υπερσυσσωρευτικά φυτά σε Se, όπως φυτά των γενών *Astragalus*, *Brassica*, *Stanleya*, *Atriplex*, *Grindelia*, *Gutierrezia* και *Poaceae* (Rosenfield και Beath, 1964), είτε θα μπορούσε η φυτοαπόσπασή τους να συνδυάσει τη χρήση κάποιου από τα γνωστά υπερσυσσωρευτικά φυτά σε Hg (π.χ. φυτά του γένους *Arabidopsis*), με την προσθήκη στο έδαφος σκευασμάτων μεθυλο-αρσενικού, που διεγείρουν το μικροβιακό μεταβολισμό στην ριζόσφαιρα (Rugh et al, 1996).

Στον Πίνακα 3 καταγράφεται η μείωση των συγκεντρώσεων του As στο έδαφος, με το φυτό *Helianthus annuus*-ηλίανθος ως φυτοαποσπαστή, καθώς και οι αντίστοιχες περιεκτικότητες του *Helianthus annuus*-ηλίανθος σε As (Zakharova et al, 2001).

Τέλος και το As εμφανίζει υψηλή συγκέντρωση και υψηλή βιοδιαθεσιμότητα στις περιοχές με θειούχα απόβλητα της Λαυρεωτικής, όπου απαντάται σημαντική αγροτική δραστηριότητα.

Πίνακας 3: Μείωση των συγκεντρώσεων As στο έδαφος, από το φυτό *Helianthus annuus*-ηλίανθος και οι αντίστοιχες περιεκτικότητες του *Helianthus annuus*-ηλίανθος σε As

Table 3. Reduction of As concentration in the soil by *Helianthus annuus*-sunflower and respective concentrations of As in *Helianthus annuus*-sunflower

Συγκέντρωση As του εδάφους πριν την φυτοαπόσπαση (mg/kg)	Συγκέντρωση As του εδάφους μετά την φυτοαπόσπαση (mg/kg)	Συγκέντρωση As του <i>Helianthus Annuus</i> μετά την φυτοαπόσπαση (mg/kg)
10	6	6,6
25	12,3	20,5
35	12,4	30,5
50	14,05	35,3
70	31,7	36,2
100	45,5	68,2

Συμπεράσματα

Από την παρούσα εργασία προκύπτει ότι:

Η φυτοαπόσπαση Pb αυξάνεται με την προσθήκη χηλικών ενώσεων σε αμμοπηλώδη εδάφη με pH 5,1 περίπου και περιορίζεται σε εδάφη με έλλειψη φωσφορικών, οπότε στην περίπτωση αυτή συνιστάται η προσθήκη φωσφορικού άλατος στα υπέργεια μέρη του φυτού.

Η μείωση του εδαφικού pH αυξάνει την κινητικότητα και επομένως τη διαθεσιμότητα του Pb.

Η φυτοαπόσπαση Cd αυξάνεται με την προσθήκη K, χηλικών ενώσεων και οξειδωτικών ουσιών.

Η προσθήκη οργανικής ουσίας στο έδαφος αυξάνει τη φυτοαπόσπαση του Cd, γιατί μειώνει την τιμή του pH.

Η ύπαρξη Mn στο έδαφος, μειώνει τη φυτοαπόσπαση Cd, εξαιτίας της ανταγωνιστικής σχέσης ανάμεσα στα δύο μέταλλα, η οποία επηρεάζει άμεσα το φυτικό μεταβολισμό.

Η φυτοαπόσπαση As ενδέχεται να αυξάνεται με τη χρήση κάποιου ή κάποιων από τα γνωστά υπερσυσσωρευτικά φυτά Se ή Hg και την προσθήκη στο έδαφος σκευασμάτων μεθυλοαρσενικού, που διεγείρουν το μικροβιακό μεταβολισμό στη ριζόσφαιρα.

Από τα παραπάνω, προκύπτει το ενδιαφέρον να διερευνηθεί η δυνατότητα φυτοαπόσπασης του Pb και του Cd στις περιοχές με αποθέσεις οξειδωμένων αποβλήτων της Λαυρεωτικής, καθώς οι μελέτες στην συγκεκριμένη περιοχή κατέδειξαν για τα μέταλλα αυτά αφενός υψηλή βιοδιαθεσιμότητα και αφετέρου υπέρβαση των ορίων τοξικότητάς τους.

Επίσης, δεδομένου ότι στην Λαυρεωτική παρατηρείται αξιόλογη αγροτική δραστηριότητα, κυρίως στις περιοχές με θειούχα απόβλητα, θα παρουσίαζε ενδιαφέρον να διερευνηθεί η καλλιέργεια βρώσιμων φυτών με μικρή δυνατότητα φυτοαπόσπασης As και Cd, αφού στις εν λόγω περιοχές έχει καταγραφεί αφενός υψηλή βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων αυτών και αφετέρου υπέρβαση των ορίων τοξικότητάς τους.

Βιβλιογραφία

1. Baker, A.J.M. and Brooks, R.R. (1989). Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements - a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*. 1, pp. 81-126.
2. Brown, S.L., Chaney, R.L., Angle, J.S. and Baker, A.J.M. (1994). Phytoremediation potential of *Thlaspi caerulescens* and bladder campion for zinc- and cadmium-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality*, 23, 1151-1157.
3. Carlson, C.W., and Bazzaz, F.A. (1977). Growth reduction in American syncamore (*Plantanus occidentalis* L.) cause by Pb-Cd interaction. *Environ. Pollut.* 12:243-253.
4. Cunningham, S.D. and Berti, W.R. (1993). Remediation of contaminated soils with green plants: An Overview. *In Vitro Cell. Dev. Biol. Tissue Culture Association*. Volume 29. Pages 207-212.
5. EPA (1986), Toxicity characteristic leaching procedure, Appendix 1, *Federal Register* 51(216).
6. Garrels R. M. and Christ C. L. (1965). Solutions, Minerals and Equilibria. Harper & Row, Publishers, New York, pp 234-235.
7. He, Q.B. and Singh, B.R. (1994). Crop uptake from phosphorus fertilizers. Yield and cadmium content. *Water, Air, Soil Pollut.* 74:251-265.
8. Huang, J.W. and Cunningham, S.D. (1996). Lead Phytoextraction: species variation in lead uptake and translocation. *New Phytologist*, 134, pp. 75-84.
9. Kelepertsis, A. (1993). Applied Geochemistry. *University of Athens*. 205-210.
10. Kumar, P.B.A.N., Dunshenkov, S., Salt, D.E. and Raskin, I. (1994). Crop brassicas and phytoremediation – a novel environmental technology. *Cruciferae Newsletter*. 16, 18-19.
11. Kumar, P.B.A.N. (1995). Phytoextraction: The use of plants to remove metals from soils. *Environmental Science & Technology*. Volume 29. Pages 1232-1238.
12. McGrath, S.P. and Dunham, S.J. (1997). Potential phytoextraction of Zn and Cd from soils using hyperaccumulator plants. Proceedings of the 4th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Berkley, Ann Arbor Press, Michigan, in press.
13. McLean, J.E. and Bledsoe, B.J. (1992). Behavior of metals in soils, *EPA/540/S-92/018*. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response and Office of Research and Development.
14. Morel, I.L. (1995). Root exudates and metal mobilization. *Abstract Book: 14th Annual Symposium 1995 in current topics in Plant Biochemistry, Physiology and Molecular Biology*. Pages 31-32.
15. Raskin, I. (1994). Bioconcentration of Metals by Plants, *Environmental Biotechnology*. 5:285-290.

16. Rosenfeld, I., and Beath, O.A. (1964). Selenium: Geobotany, Biochemistry, Toxicity and Nutrition. Academic Press, New York, NY.
17. Rugh, C.L., Wilde, H.D., Stack, N.M., Thompson, D.M., Summers, A.O. and Meagher, R.B. (1996). Mercuric ion reduction and resistance in transgenic *Arabidopsis thaliana* plants expressing a modified bacterial merA gene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 93, 3182-3187.
18. Salt, D.E. (1995). Phytoremediation: A novel Strategy for the removal metals from soils. *Environmental Science & Technology*. Volume 29. Pages 1232-1238.
19. Spirochova, I., Puncocharova, J., Kafka, Z., Kubal, M., Soudek, P., and Vanek ,T. (2001). Study of accumulation of heavy metals by in vitro cultures of plants. Proceedings of the 1st European Bioremediation Conference, Chania, Greece.
20. Zakharova, E.A., Lyubum, Y.E., Kosterin, P.V., Shcherbakov, A.A., Kokchetkov V.V. and Sivoza O.I. (2001). Direct phytoremediation of As-containing compounds from soils. Proceedings of the 1st European Bioremediation Conference, Chania, Greece.