



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

**ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΛΑΦΩΝ ΔΙΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΤΗΣ
ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ
ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΛΗΨΗ ΞΕΝΟΒΙΟΤΙΚΩΝ
ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΦΥΤΑ**

**Μεταπτυχιακή Διατριβή στα πλαίσια της απόκτησης
Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης**

Λεωνίδας Α. Ζαμπετάκης

Επιβλέπων:

Καρατζάς Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Χανιά, Μάϊος 2000

Η ολοκλήρωση της παρούσας Μεταπτυχιακής Διατριβής βασίστηκε στην αξιοποίηση των συμβουλών του καθηγητή μου κ. Καρατζά Γεώργιου, αναπληρωτή καθηγητή στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, τον οποίο και ευχαριστώ θερμά.

Σημαντικές ήταν οι συμβουλές και οι γεμάτες έμπνευση συζητήσεις, που είχα με τον Dr. Ulrich Karlson, κατά την παραμονή μου στο National Environmental Research Institute, στην πόλη Roskilde της Δανίας. Η βοήθεια του ήταν παραπάνω από πολύτιμη.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στο προσωπικό της βιβλιοθήκης του Πολυτεχνείου Κρήτης για την βοήθεια που μου παρείχε κατά τη διεξαγωγή της βιβλιογραφικής έρευνας.

Τέλος, ευχαριστώ το Βαρδινογιάννειο Ίδρυμα για τη χορήγηση υποτροφίας, η οποία υποστήριξε την παρούσα διατριβή.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΩΝ	IX
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	XII
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	14
1. Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ	17
1.1 Εισαγωγή	17
1.2 Τεχνικές της φυτοεξυγίανσης.....	19
1.3 Φυτοεξυγίανση οργανικών ρυπαντών	23
1.3.1 Απευθείας πρόσληψη οργανικών ρυπαντών από τα φυτά.....	23
1.3.1.1 Βιομετασχηματισμός και διαμερισματοποίηση οργανικών ουσιών από τα φυτά.....	24
1.3.2 Ενζυματικές διεργασίες στις φυτικές ρίζες.....	27
1.3.3 Βιοεξυγίανση μέσω της ριζόσφαιρας	28
1.3.3.1 Βιοεξυγίανση	28
1.3.3.2 Η λειτουργία της ριζόσφαιρας	30
1.3.3.3 Διάσπαση ξеноβιοτικών ουσιών στη ριζόσφαιρα των φυτών.	31
1.4 Φυτοεξυγίανση ανόργανων ρυπαντών	35
1.4.1 Τα φυτά ως υπερσυσσωρευτές βαρέων μετάλλων	35
1.4.1.1 Προσαρμογή των φυτών σε υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων	37
1.4.2 Στρατηγικές που εφαρμόζονται στην εξυγίανση ανόργανων ρυπαντών	39
1.5 Σχεδιασμός συστημάτων Φυτοεξυγίανσης.....	41
1.5.1 Παράμετροι σχεδιασμού συστημάτων Φυτοεξυγίανσης	41
1.5.2 Διαγράμματα ελέγχου για την εφαρμογή της τεχνολογίας της Φυτοεξυγίανσης.....	43
1.6 Αξιολόγηση της τεχνολογίας της Φυτοεξυγίανσης	45
1.7 Μοντελοποίηση της Φυτοεξυγίανσης	47
2. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΜΙΑΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ	48
2.1 Εισαγωγή	48

2.2 Δομή και φυσιολογία της ρίζας.....	48
2.2.1 Η δομή της ρίζας των φυτών	48
2.2.2 Περιγραφή των φυσιολογικών διεργασιών στις ρίζες των φυτών.....	51
2.3. Οι βλαστοί και τα φύλλα των φυτών	52
2.5 Οι αγωγοί ιστοί μεταφοράς.....	55
2.5.1 Η κίνηση του νερού	57
3. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΞΕΝΟΒΙΟΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΑ ΦΥΤΑ	59
3.1 Εισαγωγή	59
3.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες των οργανικών ουσιών	59
3.2.1 Τάση ατμών	59
3.2.2 Λιποφιλικότητα.....	61
3.2.3 Ισχύς των οξέων.....	62
3.3 Διαδικασίες πρόσληψης και μεταφοράς ξενοβιοτικών ουσιών	63
3.3.1 Συστήματα που χρησιμοποιούνται	63
3.3.2 Πρόσληψη ξενοβιοτικών ουσιών μέσω των ριζών.....	64
3.3.2.1 Διαθεσιμότητα στο έδαφος	64
3.3.2.2 Πρόσληψη από το έδαφος.....	65
3.3.3 Μεταφορά ξενοβιοτικών ουσιών από τις ρίζες στους βλαστούς.....	68
3.4 Συμπεράσματα.....	70
4. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΑ ΦΥΤΑ	72
4.1 Βασικές αρχές.....	72
4.2 Ενζυμα που εμπλέκονται στο μεταβολισμό ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά	76
4.3 Μοντελοποίηση των μεταβολικών διεργασιών στο εσωτερικό των φυτών. .	77
5. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΞΕΝΟΒΙΟΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΦΥΤΑ.....	79
5.1 Βασικές αρχές της μοντελοποίησης στα περιβαλλοντικά συστήματα.....	79
5.2 Πρακτικές σωστής μοντελοποίησης.....	80
5.2 Μαθηματικά μοντέλα για την πρόσληψη και το μεταβολισμό οργανικών χημικών ουσιών από τα φυτά.....	82
5.3 Βασικές έννοιες και ορισμοί για την ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου πρόσληψης οργανικών ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά.....	85

5.3.1 Θεωρία της Ανάλυσης Συστημάτων	85
5.3.2 Συντελεστής συμμετοχής	88
5.3.3 Διαδικασίες μεταφοράς.....	91
6. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΞΕΝΟΒΙΟΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΦΥΤΑ.....	94
6.1 Ανάπτυξη του μοντέλου	94
6.1.1 Συντελεστές συμμετοχής για τους φυτικούς ιστούς	95
6.1.2 Κινητική της πρόσληψης και μεταφοράς.....	97
6.1.2.1 Πρόσληψη μέσω διάχυσης στις ρίζες	97
6.1.2.3 Μεταφορά μέσω του ρεύματος αφομοίωσης.....	101
6.1.2.4 Ανταλλαγές μεταξύ φυλλικής επιφάνειας και ατμόσφαιρας	101
6.2 Σύστημα εξισώσεων που χρησιμοποιούνται από το μοντέλο	105
6.3 Επίλυση του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων	108
6.3.1 Αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης	108
6.3.2 Αναλυτική μέθοδος επίλυσης	108
6.4 Περιορισμοί του μοντέλου.....	109
6.5 Εφαρμογή της αναλυτικής λύσης του μοντέλου με το λογιστικό φύλλο EXCEL	110
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	116

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΣΧΗΜΑ 1.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΥ ΕΜΠΛΕΚΟΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΦΥΤΟΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ	19
ΣΧΗΜΑ 1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΥ ΕΜΠΛΕΚΟΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΦΥΤΟΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ	20
ΣΧΗΜΑ 1.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΔΑΦΟΣ- ΦΥΤΟ- ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	21
ΣΧΗΜΑ 1.4 ΜΕΤΑΒΟΛΙΚΟ ΜΟΝΟΠΑΤΙ ΤΟΥ ΤCΕ ΣΤΟ ΦΥΤΟ ΡΟΡULUS CHARKOWIENSIS. Η ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΤCΕ ΑΠΟ ΤΟ ΚΥΤΟΧΡΩΜΑ Ρ-450 ΟΔΗΓΕΙ ΣΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΔΙ- ΚΑΙ ΤΡΙ-ΧΛΩΡΟΑΚΕΤΙΚΟΥ ΟΞΕΩΣ, ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΔΕΣΜΕΥΕΤΑΙ ΣΤΑ ΚΥΤΤΑΡΙΚΑ ΤΟΙΧΩΜΑΤΑ.....	25
ΣΧΗΜΑ 1.5 ΜΕΤΑΒΟΛΙΚΟ ΜΟΝΟΠΑΤΙ ΤΟΥ ΤΝΤ ΣΤΟ ΦΥΤΟ ΡΟΡULUS CHARKOWIENSIS. Η ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΤΝΤ, ΜΕ ΤΗ ΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΕΝΖΥΜΟΥ ΝΙΤΡΟΡΕΚΤΟΥΔΑΣΗ, ΟΔΗΓΕΙ ΣΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΑDNT ΚΑΙ ΤΑΤ	26
ΣΧΗΜΑ 1.6 Η ΡΙΖΟΣΦΑΙΡΑ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΙ ΠΕΡΙΟΧΗ ΕΝΤΟΝΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ.....	30
ΣΧΗΜΑ 1.7 ΥΠΟΘΕΤΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟΝ ΟΠΟΙΟ, Η ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΕΙ ΤΗΝ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ.....	33
ΣΧΗΜΑ 1.8 ΡΥΘΜΟΙ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ 2,4-D (ΜΑΥΡΙΣΜΕΝΑ ΣΥΜΒΟΛΑ) ΚΑΙ 2,3,5-T (ΑΝΟΙΚΤΑ ΣΥΜΒΟΛΑ). ΤΑ ΤΕΤΡΑΓΩΝΑ ΣΥΜΒΟΛΑ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΟΥΝ ΤΙΣ ΜΕΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΑΠΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΜΕ ΜΟΝΟΚΟΤΥΛΑ ΦΥΤΑ. ΤΑ ΣΤΡΟΓΓΥΛΑ ΣΥΜΒΟΛΑ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΟΥΝ ΤΙΣ ΜΕΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΑΠΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΜΕ ΔΙΚΟΤΥΛΑ ΦΥΤΑ	34
ΣΧΗΜΑ 1.9 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗΣ ΚΑΙ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ ΤΟΥ Se, ΣΤΗ ΒΙΟΜΑΖΑ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ	38
ΣΧΗΜΑ 1.10 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΕΝΤΕΙΝΟΜΕΝΗΣ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ. Η ΜΑΥΡΗ ΓΡΑΜΜΗ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΕΙ ΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΡΓΕΙΟ ΤΜΗΜΑ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ. Η ΔΙΑΚΕΚΟΜΜΕΝΗ ΓΡΑΜΜΗ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΕΙ ΤΗ ΒΙΟΜΑΖΑ ΤΟΥ ΥΠΕΡΓΕΙΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ.	40
ΣΧΗΜΑ 1.11 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ. Η ΜΑΥΡΗ ΓΡΑΜΜΗ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΕΙ ΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΡΓΕΙΟ ΤΜΗΜΑ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ. Η ΔΙΑΚΕΚΟΜΜΕΝΗ ΓΡΑΜΜΗ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΕΙ ΤΗ ΒΙΟΜΑΖΑ ΤΟΥ ΥΠΕΡΓΕΙΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ	40
ΣΧΗΜΑ 1.12 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΚΑΙ ΤΟ ΚΟΣΤΟΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ	46

ΣΧΗΜΑ 2.1 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΡΙΖΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΦΥΤΙΚΑ ΕΙΔΗ	49
ΣΧΗΜΑ 2.2 ΝΕΑΡΟ ΦΥΤΑΡΙΟ RAPHANUS SATIVUS. ΔΙΑΚΡΙΝΟΝΤΑΙ: Η ΖΩΝΗ ΤΩΝ ΡΙΖΙΚΩΝ ΤΡΙΧΙΔΙΩΝ, Η ΜΕΡΙΣΤΩΜΑΤΙΚΗ ΖΩΝΗ ΚΑΙ Η ΖΩΝΗ ΕΠΙΜΗΚΥΝΣΗΣ	50
ΣΧΗΜΑ 2.3 ΕΓΚΑΡΣΙΑ ΤΟΜΗ ΡΙΖΑΣ. ΤΑ ΒΕΛΗ ΔΕΙΧΝΟΥΝ ΤΗΝ ΚΙΝΗΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΠΡΟΣ ΤΑ ΑΓΓΕΙΑ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ.....	51
ΣΧΗΜΑ 2.4 ΕΓΚΑΡΣΙΑ ΤΟΜΗ ΦΥΛΛΟΥ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ ILEX AQUIFOLIUM. ΔΙΑΚΡΙΝΕΤΑΙ Η ΔΙΠΛΗ ΑΝΩ ΕΠΙΔΕΡΜΙΔΑ ΚΑ Η ΔΙΠΛΗ ΣΤΡΩΣΗ ΠΑΣΣΑΛΩΔΟΥΣ ΠΑΡΕΓΧΥΜΑΤΟΣ. ΚΑΙ ΟΙ ΔΥΟ ΕΠΙΔΕΡΜΙΔΕΣ ΕΙΝΑΙ ΚΑΛΥΜΕΝΕΣ ΜΕ ΠΑΧΙΑ ΕΦΥΜΕΝΙΔΑ. ΔΙΑΚΡΙΝΕΤΑΙ ΕΠΙΣΗΣ , Ο ΥΠΟΣΤΟΜΑΤΙΟΣ ΘΑΛΑΜΟΣ ΚΑΙ ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΧΕΩΜΕΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ	53
ΕΙΚΟΝΑ 2.1 ΕΓΚΑΡΣΙΑ ΤΟΜΗ ΦΥΛΛΟΥ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ NICOTIANA TABACUM, ΟΠΟΥ ΔΙΑΚΡΙΝΟΝΤΑΙ ΤΑ ΤΡΙΧΙΔΙΑ	54
ΕΙΚΟΝΑ 2.2 (Α) ΕΓΚΑΡΣΙΑ ΤΟΜΗ ΡΙΖΑΣ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ ZEA MAYS .ΔΙΑΚΡΙΝΟΝΤΑΙ ΤΟ ΞΥΛΟ, Ο ΗΘΜΟΣ Η ΕΝΔΟΔΕΡΜΙΔΑ ΚΑΙ ΤΟ ΠΕΡΙΚΥΚΛΙΟ. (Β) ΦΩΤΟΦΡΑΦΙΑ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ	55
ΕΙΚΟΝΑ 2.3 ΕΙΚΟΝΑ ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ, ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ Η ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΤΡΑΧΕΪΔΩΝ	56
ΕΙΚΟΝΑ 2.4 ΕΙΚΟΝΑ ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ, ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ Η ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΑΓΓΕΙΩΝ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ	57
ΣΧΗΜΑ 3.1 ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΠΗΓΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ. ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ Ο ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΤΟΥΣ ΤΥΠΟΣ ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΤΑ ΜΕΓΙΣΤΑ ΕΠΙΤΡΕΠΤΑ ΟΡΙΑ (MCL) ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ	60
ΣΧΗΜΑ 3.2 ΟΙ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ LOGK _{OW} , ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	62
ΣΧΗΜΑ 3.3 ΜΟΝΟΠΑΤΙΑ ΤΗΣ ΚΙΝΗΣΗΣ ΤΩΝ ΞΕΝΟΒΙΟΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΙΣ ΦΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ, ΟΠΩΣ ΑΥΤΗ ΚΑΘΟΡΙΖΕΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗ ΣΤΑΘΕΡΑ ΤΟΥ HENRY	66
ΣΧΗΜΑ 3.4 ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΤΗΣ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΤΙΣ ΦΥΤΙΚΕΣ ΡΙΖΕΣ,(ΕΚΦΡΑΖΟΜΕΝΗ ΩΣ RCF) ΑΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΓΙΑ 24H ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ LOGK _{OW}	67
ΣΧΗΜΑ 3.5 ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΤΗΣ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΤΙΣ ΦΥΤΙΚΕΣ ΡΙΖΕΣ, (ΕΚΦΡΑΖΟΜΕΝΗ ΩΣ RCF) ΑΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΓΙΑ 24H ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ LOGK _{OW}	68
ΣΧΗΜΑ 3.6 ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ TSCF ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ LOGK _{OW} , ΣΕ ΦΥΤΑ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΤΑ ΟΠΟΙΑ ΑΝΑΠΤΥΧΘΗΚΑΝ ΣΕ 24 Η ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ (° ,O-METHYLCARBAMOYLOXIMES, X , PHENYLUREAS)	70

ΣΧΗΜΑ 3.7 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΓΙΑ ΑΣΘΕΝΗ ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΜΗ ΙΟΝΙΣΜΕΝΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ, ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΙΝΗΣΗΣ ΤΟΥΣ ΕΝΤΟΣ ΤΟΥ ΦΥΤΙΚΟΥ ΣΩΜΑΤΟΣ	71
ΣΧΗΜΑ 4.1 ΦΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΑ ΦΥΤΑ	73
ΣΧΗΜΑ 4.2 (Α) ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΤΟΥ 2,4-ΔΙΧΛΩΡΟΦΑΙΝΟΞΥ-ΑΚΕΤΙΚΟΥ ΟΞΕΩΣ (2,4 D) ΚΑΙ (Β) ΤΗΣ ΠΕΝΤΑ-ΧΛΩΡΟ-ΦΑΙΝΟΛΗΣ (PCP), ΣΕ ΦΥΤΑ ΣΟΓΙΑΣ	75
ΣΧΗΜΑ 4.3 ΑΠΛΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΟΥ ΦΥΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΥ	78
ΣΧΗΜΑ 5.1 ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΡΙΑ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑΤΑ. ΤΑ ΒΕΛΗ ΣΥΜΒΟΛΙΖΟΥΝ ΤΙΣ ΑΛΛΗΛΟΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑΤΩΝ..	86
ΣΧΗΜΑ 6.1 ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ. ΤΑ ΔΙΠΛΑ ΒΕΛΗ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΥΝ ΣΕ ΡΟΗ ΛΟΓΟ ΔΙΑΧΥΣΗΣ. ΤΑ ΜΟΝΑ ΒΕΛΗ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΥΝ ΣΕ ΡΟΗ ΣΤΟ ΞΥΛΟ ΚΑΙ ΤΑ ΒΕΛΗ ΜΕ ΔΙΑΚΕΚΟΜΜΕΝΗ ΓΡΑΜΜΗ ΣΕ ΚΙΝΗΣΗ ΣΤΟΝ ΗΘΜΟ	94

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΙΣ Η.Π.Α.	14
ΠΙΝΑΚΑΣ 2	ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ	15
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1	ΦΥΤΙΚΑ ΕΝΖΥΜΑ ΠΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΙ ΣΤΟ ΡΙΖΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ ΚΑΙ ΤΑ ΟΠΟΙΑ ΕΧΟΥΝ ΤΗ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ	27
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2	ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΔΙΑΣΠΩΝΤΑΙ ΑΠΟ ΒΑΚΤΗΡΙΑ ΣΤΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΡΙΖΟΣΦΑΙΡΑΣ	32
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3	ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΑ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΟΙ ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	35
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4	ΑΡΙΘΜΟΣ ΓΝΩΣΤΩΝ ΥΠΕΡΣΥΣΣΩΡΕΥΤΩΝ ΓΙΑ 8 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΟΙ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΕΣ ΣΤΙΣ ΟΠΟΙΕΣ ΑΠΑΝΤΩΝΤΑΙ ΠΙΟ ΣΥΧΝΑ.....	36
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1	ΙΣΧΥΣ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΖΥΓΩΝ ΒΑΣΕΩΝ ΤΟΥΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΣΤΟΥΣ 25°C	63
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1	ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΩΝ ΣΕ ΙΣΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ ΚΥΤΤΑΡΩΝ ΣΟΓΙΑΣ	72
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2	ΕΝΖΥΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΕΙ ΣΕ ΦΥΤΙΚΑ ΚΥΤΤΑΡΑ.....	76
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1	ΦΥΤΙΚΑ ΕΙΔΗ ΠΟΥ ΠΡΟΣΛΑΜΒΑΝΟΥΝ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΞΕΝΟΒΙΟΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	83
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2	ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ K_{AW} , ΓΙΑ ΟΡΙΣΜΕΝΕΣ ΞΕΝΟΒΙΟΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	89
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1	ΤΑ ΣΥΜΒΟΛΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	105

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, η εφαρμογή αναλυτικών τεχνικών υψηλής ακρίβειας στον τομέα της περιβαλλοντικής ανάλυσης, παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα του περιβάλλοντος στο οποίο ζούμε καθώς είναι δυνατή η ανίχνευση ουσιών σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Η σύγχρονη κοινωνία παράγει και χρησιμοποιεί ένα εντυπωσιακό αριθμό οργανικών χημικών ουσιών και οι ποσότητες αυτές συνεχώς αυξάνουν (πίνακας 1). Οι ουσίες αυτές αναφέρονται ως *ξενοβιοτικές* (Xenobiotics), δηλώνοντας με το όρο αυτό ότι δεν υπάρχουν και δεν συντίθενται στο φυσικό περιβάλλον (Alexander, 1994). Παρά το γεγονός ότι πολλές από τις ουσίες αυτές καταναλώνονται ή καταστρέφονται, ένα ορισμένο ποσοστό τους ελευθερώνεται στο έδαφος και το υπόγειο νερό (πίνακας 2).

Αρκετές από τις ουσίες αυτές είναι τοξικές για τον άνθρωπο ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και ορισμένες από αυτές είναι δυνατόν να διατηρηθούν στο έδαφος και το υπόγειο νερό για πολλά χρόνια αποτελώντας σημαντικό περιβαλλοντικό κίνδυνο (Eweis et al., 1998).

Πίνακας 1 Παραγωγή οργανικών χημικών ουσιών στις Η.Π.Α. (σε $kg \times 10^9$) (Alexander, 1994).

Αιθυλένιο	18.33	Ξυλένιο	2.89
Προπυλένιο	10.25	Τολουένιο	2.74
Βενζένιο	5.45	Φαινόλη	1.68
Μεθανόλη	3.96	Ακετόνη	1.08
Φορμαλδεΰδη	3.17	Κυκλοεξάνιο	1.00

Η παρουσία αυτών των ουσιών και η τοξικότητα τους αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την εφαρμογή τεχνολογιών εξυγίανσης (Remediation Technologies). Στόχος των τεχνολογιών αυτών είναι είτε η εξολοκλήρου απομάκρυνση είτε η μείωση σε αποδεκτά επίπεδα των τοξικών ουσιών.

Η εξυγίανση εδαφών και υπόγειων υδάτων, που έχουν ρυπανθεί με οργανικές χημικές ουσίες είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με διάφορους μηχανισμούς και

τεχνικές. Μεταξύ των χρησιμοποιούμενων τεχνικών περιλαμβάνονται, η εκσκαφή των ρυπασμένων εδαφών και η περαιτέρω επεξεργασία τους (soil excavation), η άντληση των υπογείων υδάτων και επεξεργασία (pump and treat), υγειονομική ταφή (landfilling), φυσικοχημικές μέθοδοι διαχωρισμού των ρυπαντών, ηλεκτροχημικές διεργασίες , αποτέφρωση (incineration) (Gabriel, 1992). Οι παραπάνω τεχνικές παρουσιάζουν σημαντικούς περιορισμούς, όπως το υψηλό κόστος λειτουργίας και η περιορισμένη αποτελεσματικότητα στην επεξεργασία μίγματος ρυπαντών, όπως συνήθως απαιτώνται στη φύση. Επιπλέον στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογής τους, γίνονται απρόθυμα αποδεκτές από τις τοπικές κοινωνίες, εξαιτίας των 'αφύσικου' μηχανολογικού εξοπλισμού που απαιτούν (Kavanaugh, 1996).

Οι περιορισμοί που παρουσιάζουν οι παραπάνω συμβατικές τεχνολογίες μπορούν να αρθούν με την εφαρμογή των τεχνικών της Βιοτεχνολογίας. Η χρησιμοποίηση βιολογικών διαδικασιών για την επεξεργασία υδατικών αποβλήτων αποτελεί συνηθισμένη πρακτική τα τελευταία 50 χρόνια (Rulkens et al., 1998). Η πρακτική αυτή παρείχε σημαντικές πληροφορίες για τη βιολογική διάσπαση συγκεκριμένων ενώσεων και έδωσε το έναυσμα για τη δημιουργία καινοτόμων τεχνολογιών εξυγίανσης όπως για παράδειγμα η φυτοεξυγίανση.

Πίνακας 2 Κατάταξη των πηγών ρύπανσης εδαφών και υπόγειων υδάτων (Eweis et al., 1998).

Κατηγορία ενώσεων	Τυπικές τοποθεσίες	Κινητικότητα	Τοξική δράση
Αγροχημικά	Βιομηχανίες Αγροτικές εκμεταλλεύσεις	Χαμηλή	Καρκίνος, ασθένειες του νευρικού συστήματος
Βενζίνη και Πετρέλαιο	Δωλιστήρια, Πρατήρια, Στρατιωτικές βάσεις	Μέτρια ως Χαμηλή	Καρκινογενέσεις
Διαλύτες	Βαφεία αυτοκινήτων, Στρατ. Βάσεις	Υψηλή ως μέτρια	Καρκινογενέσεις
PAHs	Εργοστάσια	Μέτρια ως Χαμηλή	Καρκινογενέσεις
PCBs	Εργοστάσια	Χαμηλή	Καρκίνος
Διοξίνες	Χημική βιομηχανία	Χαμηλή	Καρκίνος

Η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης, παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, ως εναλλακτική μέθοδος εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων. Η φυτοεξυγίανση βασίζεται στη διαπίστωση ότι τα φυτά έχουν τη

δυνατότητα να προσλαμβάνουν και να διασπών τοξικές οργανικές ουσίες, τόσο από το έδαφος όσο και από την ατμόσφαιρα και επομένως μπορούν , υπό προϋποθέσεις να χρησιμοποιηθούν για την οικονομική αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης.

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι να παρουσιάσει τις πρόσφατες εξελίξεις καθώς και τα βασικά χαρακτηριστικά της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης. Επίσης παρουσιάζονται τα φυσιολογικά και ανατομικά χαρακτηριστικά των φυτών τα οποία είναι καθοριστικά για το σχεδιασμό συστημάτων φυτοεξυγίανσης. Τέλος παρουσιάζεται η ανάπτυξη γενικού μαθηματικού μοντέλου που περιγράφει την πρόσληψη οργανικών ξеноβιοτικών ουσιών από τα φυτά, βασισμένο στις φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών, τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τα φυτικά χαρακτηριστικά. Με τη βοήθεια του μοντέλου αυτού επιχειρείται η ερμηνεία της συμπεριφοράς μιας ομάδας οργανικών ουσιών γνωστών με την ονομασία *Διοξίνες* και συγκεκριμένα της 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-τετραχλωρο-διβενζο-p-διοξίνη), όσον αφορά την πρόσληψη της από τα φυτά.

1. Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ

1.1 Εισαγωγή

Η υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (E.P.A.), κατατάσσει τη Φυτοεξυγίανση στις λεγόμενες καινοτόμες τεχνολογίες επεξεργασίας (Innovative treatment technologies). Πρόκειται για τεχνολογίες οι οποίες χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων και άλλων μολυσματικών παραγόντων, χωρίς όμως να υπάρχουν αρκετές πληροφορίες σχετικά με το κόστος και την απόδοση που έχουν υπό διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας (U.S E.P.A, 1996).

Ο όρος Φυτοεξυγίανση, αναφέρεται σε κάθε σύστημα ή διαδικασία στην οποία χρησιμοποιούνται φυτά, για την *in situ* ή *ex situ* εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών, υλικών καθιζήσεως (sediments) και υδάτων (επιφανειακών ή υπόγειων), μέσω της απομάκρυνσης, διάσπασης και σταθεροποίησης των ρυπαντών (Cunningham et al., 1996; Schnoor et al., 1995).

Παρά το γεγονός ότι ο όρος Φυτοεξυγίανση είναι σχετικά πρόσφατος, η ιδέα της εφαρμογής της μεθόδου φαίνεται να είχε γίνει αντιληπτή πριν από αρκετούς αιώνες. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το πρώτο σύστημα επεξεργασίας αστικών λυμάτων βασιζόμενο στη χρήση φυτών , λειτούργησε στη Γερμανία στις αρχές του 17^{ου} αιώνα (Hartman, 1975).Από τότε μέχρι σήμερα έχει επιτευχθεί σημαντική ανάπτυξη στην εφαρμογή διαφόρων τεχνικών ακόμα και σε επίπεδο εμπορικής κλίμακας, για την δευτερογενή επεξεργασία αστικών υδατικών αποβλήτων, με τη χρήση φυτών (Ζαμπετάκης, 1995). Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν τη χρήση υδρόβιων και υδροχαρών φυτών για τη δημιουργία τεχνητών υγροβιοτόπων (Constructed Wetlands), δεξαμενών σταθεροποίησης (Stabilization Ponds) και γενικότερα φυσικών συστημάτων επεξεργασίας. Οι ανωτέρω τεχνικές συνδυάζουν την οικονομική λειτουργία με την ικανοποιητική απόδοση στην απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών (SS), και θρεπτικών στοιχείων (πχ. άζωτο, φώσφορος, υδράργυρος) (Woolverton, 1987).

Τα τελευταία χρόνια η έννοια των φυσικών συστημάτων επεξεργασίας έχει επεκταθεί πέρα από τη χρησιμοποίησή τους στην επεξεργασία υδατικών αποβλήτων.Τέτοιες προσπάθειες περιλαμβάνουν τη χρήση φυτών για την εξυγίανση αβαθών υδροφορέων και έχουν σαν στόχο την ρύπανση που προκαλούν κυρίως εντομοκτόνα και ανόργανα στοιχεία όπως άζωτο και φώσφορος (Watanabe, 1997).Τα

συστήματα αυτά είναι γνωστά ως βιο-φίλτρα (Bio-filters) ή ριζο-φίλτρα (Rhizo-filters).

Σημαντική ερευνητική δραστηριότητα παρουσιάζει και η δυνατότητα εξυγίανσης της ατμόσφαιρας με τη χρήση φυτών. Τα φύλλα των φυτών καλύπτονται με κηρώδεις ουσίες, στόχος των οποίων είναι η υδατική οικονομία εντός του φυτικού σώματος. Οι ουσίες αυτές ευνοούν την προσρόφηση λιποφιλικών πτητικών οργανικών ουσιών, όπως για παράδειγμα οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Με τον τρόπο αυτό τα φυτά συμβάλουν στον περιορισμό της συγκέντρωσης αυτών των ουσιών στην ατμόσφαιρα (Cunningham et al., 1996).

Η εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών, χωρίς τη μεσολάβηση της υδατικής βάσης, με τη χρήση φυτών δεν έχει επαρκώς μελετηθεί τόσο σε εργαστηριακά πειράματα όσο και σε πειράματα πεδίου. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως σε δύο λόγους (Salt et al., 1998):

1. Δεν έχουν θεσπιστεί κρίσιμες συγκεντρώσεις τοξικότητας των διαφόρων ρυπαντών για το έδαφος από τους περιβαλλοντικούς οργανισμούς, σε αντίθεση με το νερό.
2. Εξαιτίας της πολυπλοκότητας που παρουσιάζει το εδαφικό σύστημα και των εξαιρετικά δύσκολων αναλυτικών τεχνικών που απαιτούνται.

Η τεχνολογία της Φυτοεξυγίανσης έχει αποδειχθεί, κυρίως μέσω εργαστηριακών πειραμάτων ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση τόσο οργανικών (Υδρογονάνθρακες πετρελαίου, διαλύτες, εντομοκτόνα), όσο και ανόργανων ρυπαντών (Βαρέα μέταλλα) (Miller, 1996; Raskin et al., 1998).

Τα περισσότερα από τα πειράματα πεδίου εξακολουθούν να βρίσκονται σε εξέλιξη, με αποτέλεσμα να μην είναι πλήρως τεκμηριωμένη η εφαρμογή της Φυτοεξυγίανσης σε πραγματικές συνθήκες (Fiorenza et al., 1998).

Παρά το γεγονός ότι στη παρούσα φάση η τεχνολογία της Φυτοεξυγίανσης δεν εφαρμόζεται σε ευρεία κλίμακα, οι ερευνητές θεωρούν ότι πρόκειται για μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία εξυγίανσης με σημαντική δυναμική εξέλιξη.

Λόγοι που ευνοούν την εφαρμογή της Φυτοεξυγίανσης είναι μεταξύ άλλων (Shannon and Uterman, 1993):

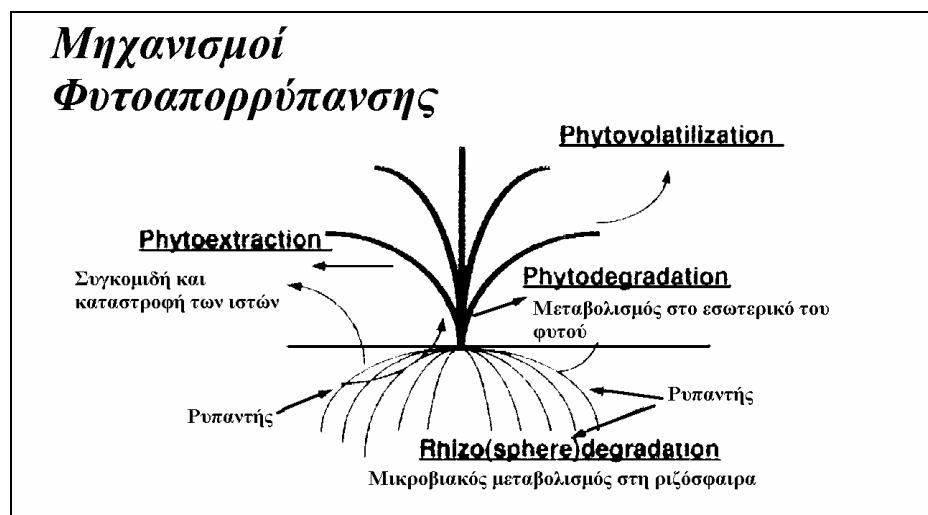
- ο Η επέκταση της επιστημονικής γνώσης σχετικά με το μεταβολισμό επικίνδυνων ρυπαντών και ιδιαίτερα των οργανικών ενώσεων.
- ο Η εύρεση νέων φυτικών ειδών που έχουν τη δυνατότητα να παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε διάφορους ρυπαντές.
- ο Η χρησιμοποίηση της γενετικής μηχανικής στη δημιουργία νέων μεταβολικών δυνατοτήτων για τα είδη χρησιμοποιούμενα φυτά .

1.2 Τεχνικές της φυτοεξυγίανσης

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία της Φυτοεξυγίανσης γενικά μπορούν να διακριθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες (Cunningham et al., 1996):

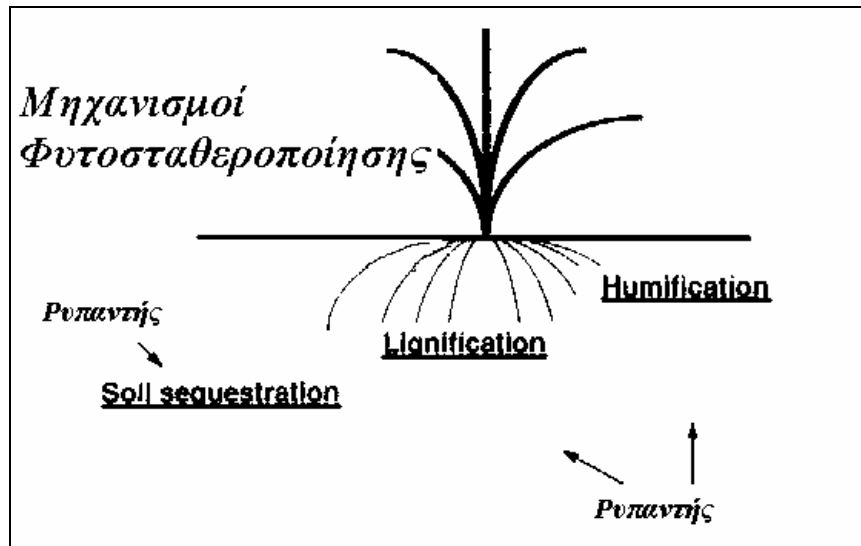
1. Φυτοαπορρύπανση (Phytodecontamination)
2. Φυτοσταθεροποίηση (Phytostabilization)

Η φυτοαπορρύπανση, περιλαμβάνει μηχανισμούς, με τη βοήθεια των οποίων, η συγκέντρωση του ρυπαντή στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα μειώνεται σε αποδεκτά επίπεδα. Στο σχήμα 1.1 παρουσιάζονται οι μηχανισμοί που είναι δυνατόν να εφαρμοστούν κατά τη διαδικασία της φυτοαπορρύπανσης.



Σχήμα 1.1 Μηχανισμοί που εμπλέκονται στην διαδικασία της φυτοαπορρύπανσης (Raskin et al., 1998).

Η φυτοσταθεροποίηση , (σχ.1.2), περιλαμβάνει μηχανισμούς οι οποίοι έχουν ως στόχο την αδρανοποίηση και απομόνωση του ρυπαντή ώστε να παρεμποδιστεί η μετανάστευση του (migration) από το έδαφος στο υπόγειο νερό ή στην ατμόσφαιρα. Η φυτοσταθεροποίηση βασίζεται στην ικανότητα των φυτών να εκκρίνουν ουσίες , μέσω των ριζών τους, οι οποίες ευνοούν μηχανισμούς όπως η χουμοποίηση (humification)-δέσμευση του ρυπαντή στα χουμικά συστατικά του εδάφους, η λιγνιτοποίηση (lignification)-δέσμευση στα κυτταρικά τοιχώματα των ριζών και δέσμευση στα εδαφικά σωματίδια (soil sequestration) (Flatham and Lanza, 1998).

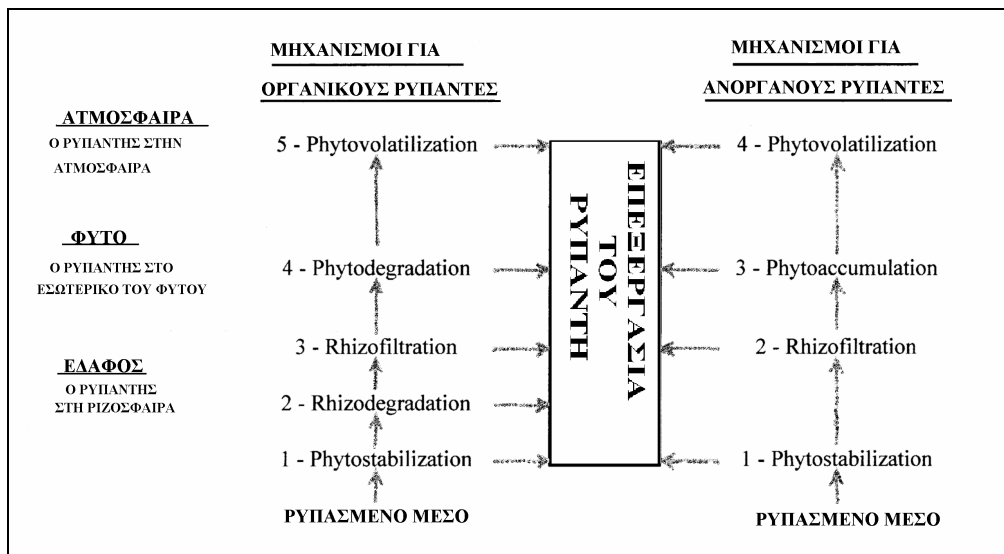


Σχήμα 1.2 Μηχανισμοί που εμπλέκονται στην διαδικασία της φυτοσταθεροποίησης (Raskin et al., 1998).

Μια άλλη κατάταξη της τεχνολογίας της Φυτοεξυγίανσης πραγματοποιείται ανάλογα με τους ρυπαντές στόχους:

- Φυτοεξυγίανση Οργανικών ρυπαντών
- Φυτοεξυγίανση Ανόργανων ρυπαντών

Στο σχήμα 1.3, παρουσιάζονται οι μηχανισμοί εξυγίανσης για οργανικούς και ανόργανους ρυπαντές στο σύστημα έδαφος-φυτό-ατμόσφαιρα.



Σχήμα 1.3 Μηχανισμοί εξυγίανσης στο σύστημα έδαφος- φυτό- ατμόσφαιρα (Raskin et al., 1998).

Σύμφωνα με την υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των Η.Π.Α, οι ορισμοί για τους διάφορους μηχανισμούς της Φυτοεξυγίανσης έχουν ως εξής (U.S E.P.A, 1996):

ΦΥΤΟΕΞΑΓΩΓΗ-Phytoextraction

Η φυτοεξαγωγή (ή φυτοσυσσωρευση-phytoaccumulation), αναφέρεται στη πρόσληψη μετάλλων και τη μεταφορά τους στα υπέργεια τμήματα του φυτού. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται σε περιπτώσεις ρυπασμένων εδαφών με βαρέα μέταλλα. Στηρίζεται στη χρησιμοποίηση φυτών τα οποία έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στη βιομάζα τους, ως και 100 φορές περισσότερο σε σχέση με άλλα φυτά (McCrath, 1998).

ΦΥΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ -Phytodegradation

Η φυτοδιάσπαση (ή φυτομετασχηματισμός-phytotransformation), περιλαμβάνει διαδικασίες οι οποίες οδηγούν στη διάσπαση/αποδόμηση του ρυπαντή. Η διάσπαση του ρυπαντή είναι δυνατόν να πραγματοποιείται είτε εντός του φυτού, μέσω μεταβολικών διεργασιών είτε εξωτερικά στην περιοχή της ρίζας μέσω της

παραγωγής ενζύμων. Μετά την διάσπαση του ρυπαντή, πραγματοποιείται η ενσωμάτωση του στους φυτικούς ιστούς. Σε μερικές περιπτώσεις τα τελικά προϊόντα της διάσπασης, ελευθερώνονται στο περιβάλλον, γεγονός που εξαρτάται από το είδος του φυτού και τον ρυπαντή (βλπ. Φυτοεξαέρωση) Ο μηχανισμός της φυτοδιάσπασης χρησιμοποιείται σε ρυπασμένα εδάφη, επιφανειακά και υπόγεια ύδατα.

Στην περίπτωση των υπόγειων υδάτων, θα πρέπει το ριζικό σύστημα του φυτού να βρίσκεται σε επαφή με τον υδροφορέα, διαφορετικά είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί άντληση και τοποθέτηση του νερού σε δεξαμενές στις οποίες υπάρχουν κατάλληλα φυτικά είδη.

ΦΥΤΟΕΞΑΕΡΩΣΗ –Phytovolatilization

Κατά τη φυτοεξαέρωση, μέταλλα και οργανικές ουσίες, οι οποίες προσλαμβάνονται από τα φυτά, μετατρέπονται σε πτητικές μορφές και ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Μέσω αυτού του μηχανισμού επιτυγχάνεται η εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων χωρίς να είναι απαραίτητη η συγκομιδή του φυτικού υλικού.

ΡΙΖΟΔΙΑΣΠΑΣΗ-Rhizodegradation

Η ριζοδιάσπαση (ή φυτοδιέγερση-phytostimulation, ή βιοεξυγίανση μέσω της ριζόσφαιρας-rhizosphere biodegradation), αναφέρεται στην διάσπαση οργανικών ρυπαντών στο έδαφος, μέσω μικροβιακών πληθυσμών που αναπτύσσονται στην περιοχή του ριζικού συστήματος (ριζόσφαιρα). Οι μικροοργανισμοί (μύκητες, βακτήρια), διασπούν ή μετασχηματίζουν οργανικές ουσίες και τις χρησιμοποιούν ως θρεπτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη τους. Η παρουσία των φυτών ευνοεί τη διαδικασία της εξυγίανσης δεδομένου ότι μέσω των ριζών εκκρίνονται ουσίες και μεταφέρεται οξυγόνο και νερό, στοιχεία απαραίτητα για τη μικροβιακή ανάπτυξη.

ΡΙΖΟΔΙΗΘΗΣΗ-Rhizofiltration

Η ριζοδιήθηση περιλαμβάνει τη ρόφηση στις φυτικές ρίζες ρυπαντών οι οποίοι βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα. Τα φυτά αναπτύσσονται σε θερμοκήπια με τη μέθοδο της υδροπονίας, δηλαδή οι ρίζες τους βρίσκονται εντός υδατικού διαλύματος αντί του εδάφους.

1.3 Φυτοεξυγίανση οργανικών ρυπαντών

1.3.1 Απευθείας πρόσληψη οργανικών ρυπαντών από τα φυτά

Η πλειοψηφία των δεδομένων που υπάρχουν σχετικά με την απευθείας πρόσληψη οργανικών ουσιών από τα φυτά προέρχεται από μελέτες σχετικά με διάφορα αγροχημικά και κυρίως ζιζανιοκτόνα. Η αποτελεσματικότητα των ζιζανιοκτόνων εξαρτάται από την δυνατότητα τους να εισέρχονται στο φυτό στόχο, με αποτέλεσμα η πρόσληψη τους από τα φυτά να παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την κατανόηση της πρόσληψης άλλων οργανικών χημικών ουσιών.(Cunningham et al., 1997).

Η απευθείας πρόσληψη οργανικών χημικών ουσιών από τα φυτά επηρεάζεται από 3 κυρίως παράγοντες (Schnoor et al., 1995; Trapp, 1995):

1. Από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης
2. Από τις περιβαλλοντικές συνθήκες
3. Από το είδος του φυτού που χρησιμοποιείται

Τα φυτά έχουν την ικανότητα να προσλαμβάνουν οργανικές ουσίες από το έδαφος και το υπόγειο νερό μέσω της αέριας, της υγρής και της στερεής φάσης. Με εξαίρεση ορισμένες ενώσεις όπως οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), η κίνηση των οργανικών ουσιών προς τις φυτικές ρίζες πραγματοποιείται μέσω της υγρής φάσης. Η πρόσληψη μέσω της στερεής φάσης είναι δυνατή αλλά γενικά θεωρείται ως εφαρμόσιμη στρατηγική εξυγίανσης.(Trapp et al., 1994).

Στην υδατική φάση, η πιο σημαντική ιδιότητα της οργανικής ουσίας, η οποία φαίνεται ότι καθορίζει την πρόσληψη της από το φυτό είναι η λιποφιλικότητα (lipophilicity) [βλ και § 3.2.2]. Η λιποφιλικότητα αποτελεί μέτρο του υδρόφιλου ή υδρόφοβου χαρακτήρα της οργανικής ουσίας και καθορίζει την ευκολία της κίνησης της δια μέσου των φυτικών μεμβρανών. Από πειραματικές μετρήσεις έχει βρεθεί ότι η λιποφιλικότητα μιας οργανικής ουσίας σχετίζεται με το συντελεστή συμμετοχής K_{OW} της ουσίας [βλ και § 5.2.1.2]. Ο συντελεστής K_{OW} , είναι από τις πιο διαδεδομένες πειραματικές παραμέτρους για οργανικές ξενοβιοτικές ουσίες και δηλώνει το ποσοστό συμμετοχής της ουσίας, υπό συνθήκες ισορροπίας, στην κανονική οκτανόλη (n-octanol) και το νερό (Alexander, 1994). Μικρές τιμές του συντελεστή K_{OW} είναι ενδεικτικές για χαμηλή λιποφιλικότητα και υψηλή διαλυτότητα στο νερό.

Η απευθείας πρόσληψη ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά αποτελεί ένα πολύ αποτελεσματικό μηχανισμό εξυγίανσης κυρίως για μέτρια υδρόφοβες οργανικές ενώσεις ($\log K_{OW} = 0.5-3$) και για βάθος ρύπανσης μικρότερο από 5 μέτρα (Schnoor et al., 1995).

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι ενώσεις BTEX (Βενζένιο, Τολουένιο, Εθυλοβενζένιο, Ξυλένιο- υδρογονάνθρακες πετρελαίου), χλωριωμένοι διαλύτες (πχ. TCE-Τριχλωροαιθυλένιο, PCE-Τετραχλωροαιθυλένιο).

Υδρόφοβες ενώσεις ($\log K_{OW} > 3.0$), δεσμεύονται ισχυρά στην επιφάνεια των ριζών και δεν μεταφέρονται εντός του φυτού ενώ χημικές ενώσεις οι οποίες είναι διαλυτές στο νερό ($\log K_{OW} < 0.5$) δε δεσμεύονται επαρκώς από της φυτικές ρίζες.

Πέρα από τις χημικές ιδιότητες της ένωσης στόχου, η πρόσληψή της από τα φυτά εξαρτάται και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες του μέσου (πχ pH, ποσοστό υγρασίας, περιεχόμενος οργανικός άνθρακας) καθώς και από το είδος του φυτού που χρησιμοποιείται. Φυτικά χαρακτηριστικά όπως η επιφάνεια των ριζών και ο ρυθμός διαπνοής αποτελούν σημαντικές παραμέτρους στην πρόσληψη των οργανικών ουσιών.

1.3.1.1 Βιομετασχηματισμός και διαμερισματοποίηση οργανικών ουσιών από τα φυτά

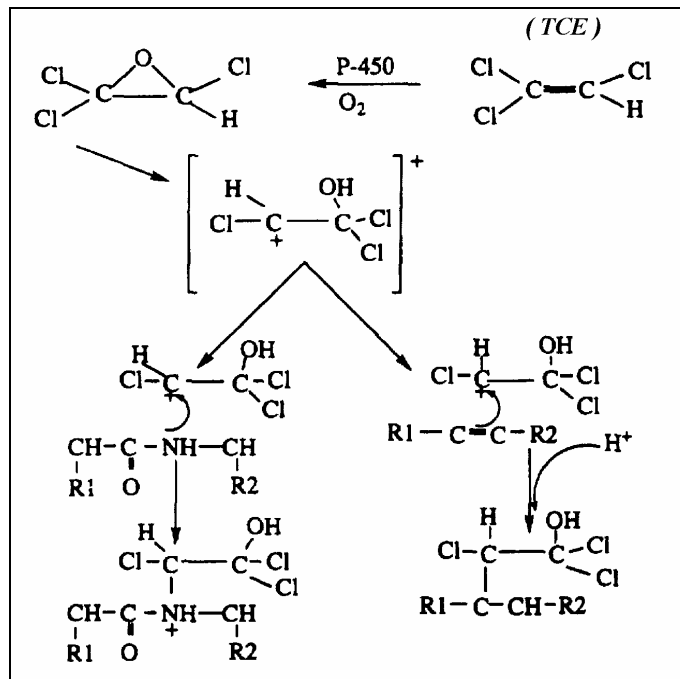
Όταν μια οργανική χημική ένωση εισέλθει εντός του φυτικού σώματος είναι δυνατόν να ακολουθήσει διάφορα μεταβολικά μονοπάτια (Salt et al., 1998):

- Μεταφορά σε φυτικούς ιστούς (πχ. φύλλα) και εξάτμιση
- Ολική ή μερική διάσπαση
- Μετασχηματισμό σε λιγότερο τοξικές ουσίες και δέσμευση στα κυτταρικά τοιχώματα

Περισσότερο γνωστός είναι ο μεταβολισμός εντός των φυτικών ιστών κυρίως ζιζανιοκτόνων ενώ πολύ λίγα δεδομένα υπάρχουν για οργανικούς ρυπαντές. Επιπλέον οι περισσότερες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σε καλλιεργούμενα φυτικά είδη, έχοντας ως αποτέλεσμα οι μεταβολικές δυνατότητες διαφόρων 'ζιζανίων', τα οποία μπορούν μελλοντικά να χρησιμοποιηθούν στη Φυτοεξυγίανση. Πρόσφατες μελέτες έχουν ασχοληθεί με το μεταβολισμό από φυτικά κύτταρα

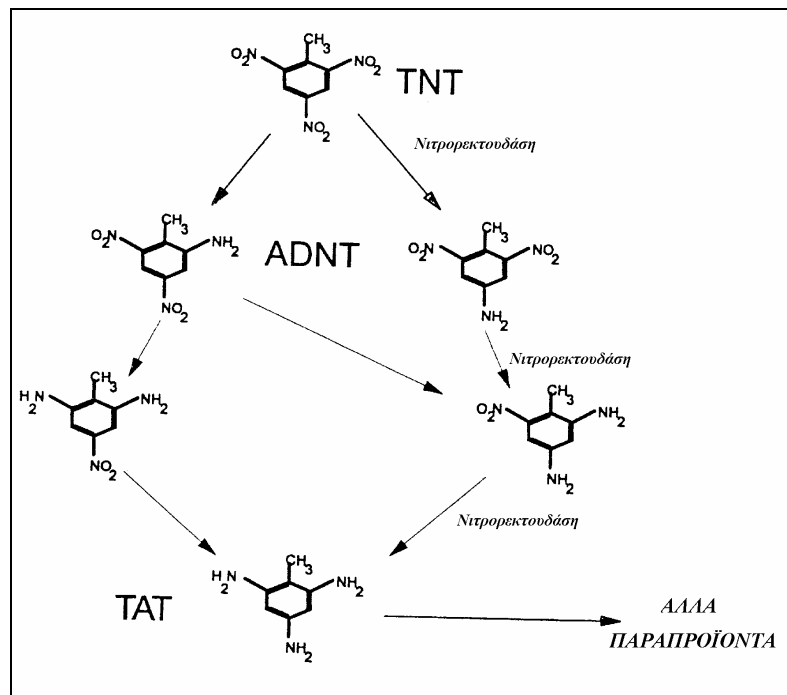
οργανικών ρυπαντών (πχ. TCE, TNT), πραγματοποιώντας ιστοκαλλιέργειες φυτικών κυττάρων (Medina and McCutcheon, 1996; Newman et al., 1998; Schnabel et al., 1997).

Γενικά οι περισσότερες οργανικές ενώσεις υφίστανται, ως ένα βαθμό διάφορες διαδικασίες μετασχηματισμού πριν τοποθετηθούν στα κυτταρικά διαμερίσματα. Για παράδειγμα ο μεταβολισμός του TCE στο φυτό *Populus charkowiiensis* οδηγεί στο σχηματισμό δι- και τρι-χλωροακετικού οξέως (σχ. 1.4) ενώ για το TNT, ο μεταβολισμός οδηγεί στη δημιουργία αμινο-δινιτρο-τολουενίου (ADNT) και τρι-άμινο-τολουενίου (TAT). (σχ. 1.5).



Σχήμα 1.4 Μεταβολικό μονοπάτι του TCE στο φυτό *Populus charkowiiensis*. Η οξείδωση του TCE από το κυτόχρωμα P-450 οδηγεί στο σχηματισμό δι- και τρι-χλωροακετικού οξέως, το οποίο δεσμεύεται στα κυτταρικά τοιχώματα. (Schnabel et al., 1997).

Στις διαδικασίες μετασχηματισμού εμπλέκονται διάφορα ενζυμικά συστήματα τα οποία μοιάζουν με αυτά που συναντάμε στο μεταβολισμό των θηλαστικών (Cunningham et al., 1996; Newman et al., 1998). Τέτοια συστήματα είναι το κυτόχρωμα P-450 και η γλουταθιόνη-S – τρανσφεράση (glutathione-S-transferase) [βλ. και § 4.2].



Σχήμα 1.5 Μεταβολικό μονοπάτι του TNT στο φυτό *Populus charkowiiensis*. Η διάσπαση του TNT, με τη δράση του ενζύμου νιτρορεκτουδάση, οδηγεί στο σχηματισμό ADNT και TAT (Medina and McCutcheon, 1996).

Από τις μέχρι τώρα μελέτες δεν φαίνεται να πραγματοποιείται η πλήρης διάσπαση των οργανικών ουσιών που εισέρχονται στο φυτό, σε CO₂ και H₂O.

Το γεγονός αυτό αποτελεί μειονέκτημα της τεχνολογίας της Φυτοεξυγίανσης οργανικών ουσιών, συγκρινόμενη με τη διάσπαση που πραγματοποιούν βακτηριακοί πληθυσμοί. Επιπλέον μειονέκτημα αποτελεί και η πιθανότητα, τα δευτερογενή προϊόντα που δημιουργούνται ως αποτέλεσμα του φυτικού μεταβολισμού, να είναι πιο τοξικές ουσίες από τις αρχικές.

1.3.2 Ενζυματικές διεργασίες στις φυτικές ρίζες

Ένζυμα τα οποία έχουν την ικανότητα να διασπούν οργανικές ενώσεις, συναντώνται τόσο εντός του φυτικού σώματος, όσο και στο περιβάλλον της ρίζας. Έρευνες έχουν δείξει ότι τα φυτά ελευθερώνουν στο εδαφικό περιβάλλον διάφορες ουσίες μεταξύ των οποίων και ένζυμα, τα οποία βοηθούν στη διάσπαση τοξικών οργανικών χημικών ουσιών. (Schnoor et al., 1995).

Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται ορισμένα φυτικά ένζυμα που έχουν απομονωθεί από το ριζικό σύστημα των φυτών και εμπλέκονται στη διαδικασία της διάσπασης οργανικών ουσιών.

Πίνακας 1.1 Φυτικά ένζυμα που παράγονται στο ριζικό σύστημα των φυτών και τα οποία έχουν τη δυνατότητα διάσπασης οργανικών ρυπαντών (Chappell, 1997).

Ένζυμο	Ρυπαντής	Φυτικά είδη που έχουν βρεθεί να παράγουν το ένζυμο
Ντεαλογενάσες	Χλωριωμένοι διαλύτες, ενώσεις που περιέχουν αιθυλένιο	Populus Myriophyllum spicatum, Antrocerothea sp.
Λακτάση	Διάσπαση TNT, DDT	Myriophyllum spicatum, Algae Nitela
Νιτρορεκτουδάση	TNT, RDX	Myriophyllum spicatum, Lemna minor, Algae Nitela
Νιτριλάση	Ζιζανιοκτόνα (Alachlor metolachlor)	Myriophyllum spicatum,
Περοξιδάσες	Φαινόλες , Φαινυλ-αιθέρες	<i>Armoracia rusticana, Gossypium hirsutum, Lycopersicon sp.</i>

Μεταξύ των διαφόρων φυτικών ειδών υπάρχουν σημαντικές διαφορές ως προς την ποσότητα και το είδος των παραγόμενων ενζύμων. Σημαντικές διαφορές υπάρχουν επίσης ως προς το ρυθμό και τη χρονική περίοδο παραγωγής κατά τη διάρκεια του βιολογικού κύκλου του φυτού. (Chappell, 1997).

Στη βιβλιογραφία, σημαντικές αναφορές υπάρχουν για μια κατηγορία ενζύμων γνωστά ως περοξιδάσες (peroxidases). Τα ένζυμα αυτά έχουν προσδιοριστεί στην εξωτερική επιφάνεια των ριζών του βαμβακιού, του σιταριού, της ντομάτας, και

του υδροϋάκινθου (Cunningham et al., 1996). Σε πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί με ρυπαντές οι οποίοι μεταφέρονται μέσω της υδατικής φάσης, τα ένζυμα αυτά βοηθούν σημαντικά στη διάσπαση φαινολικών και αρωματικών ουσιών (Salt et al., 1998). Παρόμοιες αντιδράσεις είναι δύσκολο να προσδιοριστούν στην περίπτωση ρυπασμένων εδαφών εξαιτίας της ποικιλομορφίας του εδάφους και των αναλυτικών τεχνικών που απαιτούνται.

Η επίδραση των περοξειδασών στους ρυπαντές έχει σαν αποτέλεσμα τον πολυμερισμό τους είτε στην επιφάνεια της ρίζας είτε στα χουμικά συστατικά του εδάφους. Μετά τη διαδικασία πολυμερισμού, ο ρυπαντής δεν υφίσταται επιπλέον τροποποιήσεις και κατά συνέπεια αδρανοποιείται. (Shann and Boyle, 1997).

Ανάλογες παρατηρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί για τη δράση των νιτρορεδοκτασών (nitroreductases) στη διάσπαση του TNT καθώς και των ντεαλογενασών (dehalogenases) στη διάσπαση του TCE (Schnoor et al., 1995).

Η διάσπαση των παραπάνω ενώσεων έχει μελετηθεί κατά κύριο λόγο σε εργαστηριακές συνθήκες, ενώ λιγότες είναι οι πληροφορίες για τις μεταβολικές οδούς και πώς αυτές επηρεάζονται στα φυσικά συστήματα. Η τυχόν επιτυχία εργαστηριακών πειραμάτων δεν αντιπροσωπεύει και αντίστοιχη επιτυχία στα φυσικά συστήματα. Επιπλέον κατά τη μελέτη των μεταβολικών διεργασιών που πραγματοποιούνται, προσδιορίζονται εκείνες οι ενώσεις οι οποίες είναι δυνατόν να ανιχνευθούν από τις αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται (Alexander, 1994).

1.3.3 Βιοεξυγίανση μέσω της ριζόσφαιρας

1.3.3.1 Βιοεξυγίανση

Ο όρος βιοεξυγίανση (Bioremediation), εφαρμόζεται σε κάθε σύστημα ή διαδικασία στην πραγματοποιείται η χρήση μικροοργανισμών για τη διάσπαση ή το μετασχηματισμό ρυπαντών σε λιγότερο τοξικές ή μη τοξικές μορφές για τον άνθρωπο και το περιβάλλον (Cauwenberghe and Roote, 1998).

Στη βιβλιογραφία, ο όρος βιοεξυγίανση αναφέρεται σε συστήματα επεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων και περιλαμβάνει σημαντικό αριθμό μεθόδων και τεχνικών. Ο όρος βιοδιήθηση (Biofiltration), χρησιμοποιείται για την επεξεργασία με μικροοργανισμούς ρυπασμένων ατμών.

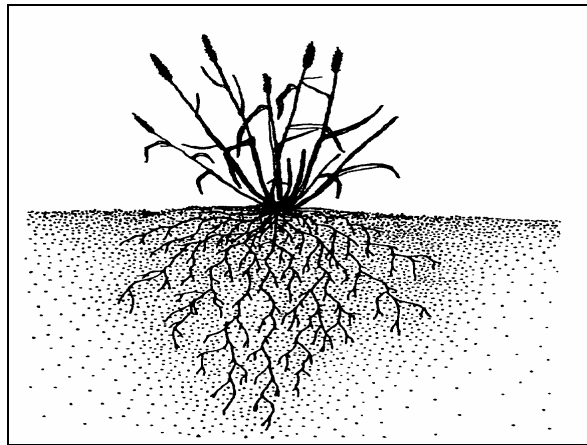
Η ιδέα πάνω στην οποία βασίζονται οι τεχνικές της βιοεξυγίανσης είναι σχετικά απλή: Οι ρυπαντές, κυρίως οργανικές ενώσεις, είναι δυνατόν να αποτελέσουν υποστρώματα ανάπτυξης μικροοργανισμών. Κάτω από αερόβιες (αερόβια βιοαποικοδόμηση- aerobic bioremediation) ή αναερόβιες συνθήκες (αναερόβια βιοαποικοδόμηση – anaerobic bioremediation), οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τις οργανικές ενώσεις για τις μεταβολικές τους δραστηριότητες και τις διασπούν σε απλούστερες ενώσεις. Μια άλλη εναλλακτική πρόταση για την τεχνολογία της βιοεξυγίανσης είναι η απορρόφηση και συσσώρευση των ρυπαντών στα κυτταρικά συστατικά των μικροοργανισμών χωρίς περαιτέρω μετασχηματισμούς. Η διαδικασία αυτή της βιοσυσσώρευσης (Bioaccumulation), χρησιμοποιείται κυρίως για τοξικά βαρέα μέταλλα με σχετική επιτυχία (Mistra, 1992; Ron et al., 1992).

Η τεχνολογία της βιοεξυγίανσης εφαρμόζεται με σημαντική επιτυχία στην επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών με παράγωγα πετρελαίου τα τελευταία 20 χρόνια. (Ryan et al., 1988). Η αύξηση της επιστημονικής γνώσης σχετικά με τις μεταβολικές ικανότητες των μικροοργανισμών οδήγησε την εφαρμογή της τεχνολογίας της βιοεξυγίανσης και σε άλλες κατηγορίες ουσιών επικίνδυνων για το περιβάλλον (πχ. οργανικοί διαλύτες, νιτροαρωματικές ενώσεις, υπολείμματα φυτοφαρμάκων).

Η αποδοτικότητα της τεχνολογίας της βιοεξυγίανσης εξαρτάται από 3 κατηγορίες παραγόντων: τους περιβαλλοντικούς, τους φυσικούς και τους χημικούς (Honders and Meeder, 1993). Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες, είναι εκείνοι οι οποίοι παρέχουν άριστες συνθήκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών που διεξάγουν τη βιοεξυγίανση. Οι μικροοργανισμοί είναι ευαίσθητοι στις μεταβολές της θερμοκρασίας, του pH, της διαθεσιμότητας θρεπτικών ουσιών και οξυγόνου καθώς και στην περιεχόμενη υγρασία του υποστρώματος ανάπτυξης τους (Alexander, 1994). Οι σπουδαιότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοεξυγίανση είναι η διαθεσιμότητα του ρυπαντή και η παρουσία κατάλληλου δέκτη ηλεκτρονίων για την πραγματοποίηση του μεταβολισμού. Από τους χημικούς παράγοντες, οι σημαντικότεροι είναι η διαλυτότητα του ρυπαντή στο νερό και ο μοριακός του τύπος.

1.3.3.2 Η λειτουργία της ριζόσφαιρας

Η ριζόσφαιρα (σχ. 1.6), ορίζεται ως η περιοχή γύρω από το ριζικό σύστημα των φυτών, στην οποία παρατηρείται έντονη μικροβιακή δραστηριότητα (Walton et al., 1994). Εκτός από τους μικροοργανισμούς (βακτήρια, μύκητες), στην περιοχή της ριζόσφαιρας υπάρχουν πρωτόζωα, νηματώδεις, και έντομα τα οποία συμβάλουν μέσω της μεταβολικής τους δραστηριότητας στις διαδικασίες αποδόμησης που συντελούνται στα οικοσυστήματα.



Σχήμα 1.6 Η ριζόσφαιρα των φυτών αποτελεί περιοχή έντονης μικροβιακής δραστηριότητας

Οι δυναμικές διαδικασίες που συμβαίνουν στην περιοχή της ριζόσφαιρας αποτέλεσαν το θέμα έντονης ερευνητικής δραστηριότητας στο χώρο των γεωπονικών επιστημών. Ο κύριος λόγος αυτής της ερευνητικής δραστηριότητας είναι η συμβολή των μικροοργανισμών της ριζόσφαιρας στην αύξηση της παραγωγικότητας των φυτών. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα λεγόμενα αζωτοδεσμευτικά βακτήρια, τα οποία τα συναντάμε στις ρίζες φυτών της οικογένειας των ψυχανθών. Τα βακτήρια σχηματίζουν φυμάτια στις ρίζες των ψυχανθών και έχουν την ικανότητα της δέσμευσης του ατμοσφαιρικού αζώτου και στη συνέχεια το αποδίδουν στο φυτό, κυρίως σε μορφή νιτρικού αζώτου (Balis, 1992).

Γενικά, η ανάπτυξη των μικροοργανισμών στη περιοχή της ριζόσφαιρας οφείλεται στο γεγονός ότι οι φυτικές ρίζες εκκρίνουν διάφορες ουσίες στο έδαφος.

Μεταξύ των ουσιών αυτών συγκαταλέγονται σάκχαρα, αμινοξέα, οργανικά οξέα, τα οποία χρησιμοποιούνται από τους μικροοργανισμούς για την ανάπτυξη τους (Brix, 1997). Επίσης, εφήμερα κύτταρα των ριζών, όπως ριζικά τριχίδια ή συνεχώς αποβαλλόμενα κύτταρα από την αυξανόμενη ρίζα, αποτελούν υποστρώματα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Ο μικροβιακός πληθυσμός της ριζόσφαιρας διαφέρει από τον αντίστοιχο πληθυσμό που αναπτύσσεται μακριά από αυτήν. Οι διαφορές είναι τόσο ποιοτικές (είδος μικροοργανισμού), όσο και ποσοτικές (πυκνότητα του πλυθυσμού). Έχει βρεθεί ότι η πυκνότητα και η ποιοτική σύνθεση του μικροβιακού πληθυσμού της ριζόσφαιρας ποικίλει ανάλογα με το είδος του φυτού και τις εδαφικές συνθήκες (Shann and Boyle, 1997; Walton et al., 1994).

Η πυκνότητα του μικροβιακού πληθυσμού στη ριζόσφαιρα εκφράζεται με το λόγο των μικροοργανισμών ανά γραμμάριο εδάφους της ριζόσφαιρας, (R), προς τον αντίστοιχο αριθμό ανά γραμμάριο εδάφους μακριά από τις ρίζες (S). Ο λόγος αυτός που αναφέρεται ως R/S (Rhizosphere/Soil), έχει τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 10 – 70 αλλά έχουν παρατηρηθεί και τιμές γύρω στα 150 – 200 (Crowley et al., 1997). Η αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα στην ριζόσφαιρα είναι ευνοϊκή, στις περισσότερες περιπτώσεις, για την ανόργανη θρέψη του φυτού καθώς και στην προστασία από παρασιτικές ασθένειες, λόγω έντονων ανταγωνιστικών σχέσεων μεταξύ των μικροοργανισμών (Balis, 1992).

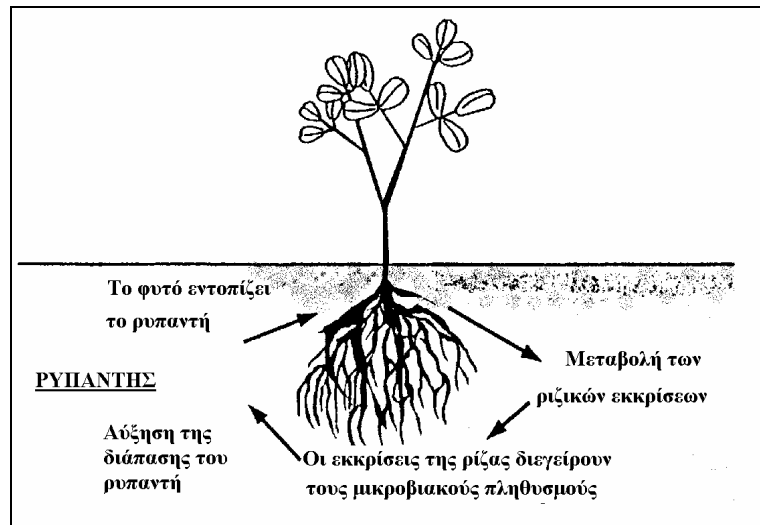
1.3.3.3 Διάσπαση ξενοβιοτικών ουσιών στη ριζόσφαιρα των φυτών.

Η χρησιμοποίηση του συστήματος φυτού- μικροοργανισμών της ριζόσφαιρας στην τεχνολογία της βιοξυγίανσης, παρουσιάζει έντονο πρακτικό και ερευνητικό ενδιαφέρον, για την *in situ* επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων. Από τις αρχές της δεκαετίας του '70, διάφορες αναφορές παρουσιάζουν την ικανότητα που έχουν τα φυτά να εντείνουν τη διάσπαση οργανικών ουσιών στην περιοχή της ριζόσφαιρας (Crowley et al., 1997). Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οργανικές ουσίες που διασπώνται από βακτήρια, στην περιοχή της ριζόσφαιρας.

Πίνακας 1.2 Οργανικές ουσίες που διασπώνται από βακτήρια στη περιοχή της ριζόσφαιρας (Walton et al., 1994).

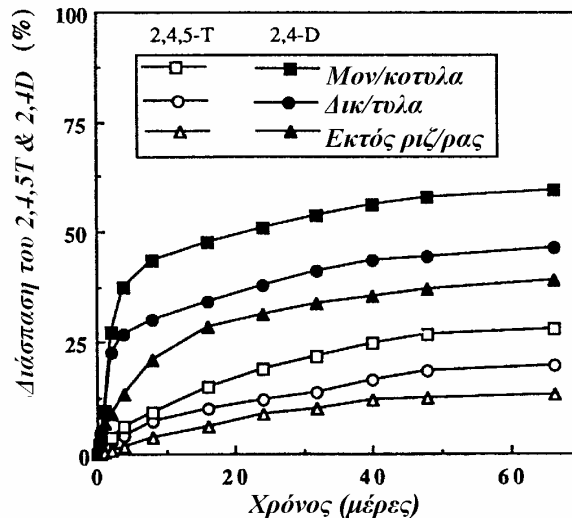
Βακτήριο (γένος)	Υπόστρωμα
Achromobacter	Υδρογονάνθρακες, (BTXE)
Acinetobacter	Υδρογονάνθρακες
Alcaligenes	Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες
Azotobacter	Υδρογονάνθρακες
Mycobacterium	Υδρογονάνθρακες
Nitrosomonas	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες
Nocardia	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες
Pseudomonas	Υδρογονάνθρακες
Xanthobacter	Αλιφατικές ενώσεις

Οι γνώσεις μας όμως για τους μηχανισμούς με τους οποίους τα φυτά εντείνουν τη δράση των μικροοργανισμών της ριζόσφαιρας για τη διάσπαση ξενοβιοτικών ουσιών, είναι πολύ περιορισμένες. Στο σχήμα 1.7 παρουσιάζεται υποθετικός μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίο ο μικροβιακός πληθυσμός της ριζόσφαιρας επηρεάζεται από το φυτό. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, η ξενοβιοτική ουσία στο έδαφος εντοπίζεται από το φυτό το οποίο αντιδρά μεταβάλλοντας την ποσότητα και την ποιότητα των εκκρίσεων μέσω του ριζικού συστήματος. Αυτή η τροποποίηση του εδαφικού περιβάλλοντος έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των μικροβιακών κυττάρων και μάλιστα εκείνου του είδους το οποίο έχει την ικανότητα να διασπά τον ρυπαντή. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι την μείωση της συγκέντρωσης του ρυπαντή σε αποδεκτές , από το φυτό, συγκεντρώσεις (Walton et al., 1994).



Σχήμα 1.7 Υποθετικός μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίο, η παρουσία του φυτού επηρεάζει την μικροβιακή δραστηριότητα (Walton et al., 1994).

Καθοριστικό ρόλο στην αλληλοεπίδραση μεταξύ φυτού και μικροοργανισμών φαίνεται να έχει το φυτικό είδος που χρησιμοποιείται (Shann and Boyle, 1997). Στο σχήμα 1.8 παρουσιάζεται η διάσπαση δύο οργανικών ουσιών, του 2,4,5 T (2,4,5 τριχλωρο-φαινόξυ ακετικό οξύ) και 2,4D (δι-χλωρο φαινόξυ ακετικό οξύ) από τους μικροοργανισμούς σε δείγματα εδαφών από τη ριζόσφαιρα και μακριά από αυτήν. Τα μισά από τα χρησιμοποιούμενα φυτικά είδη είναι μονοκότυλα και τα υπόλοιπα δικότυλα. Η διάσπαση των οργανικών ουσιών (μετρώντας την έκλυση CO₂) πραγματοποιείται με γρηγορότερο ρυθμό στα δείγματα της ριζόσφαιρας και στα μονοκότυλα φυτά σε σχέση με τα δικότυλα.



Σχήμα 1.8 Ρυθμοί διάσπασης για τις ενώσεις 2,4-D (μαυρισμένα σύμβολα) και 2,3,5-T (ανοικτά σύμβολα). Τα τετράγωνα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τις μέσες τιμές από πειραματικές διατάξεις με μονοκότυλα φυτά. Τα στρογγυλά σύμβολα αντιπροσωπεύουν τις μέσες τιμές από πειραματικές διατάξεις με δικότυλα φυτά (Walton et al., 1994).

Οι περισσότερες μελέτες σχετικά με την επίδραση της ριζόσφαιρας των φυτών στη διάσπαση ξενοβιοτικών ουσιών παρουσιάζει ενθαρρυντικά αποτελέσματα: ο ρυθμός διάσπασης παρουσιάζεται αυξημένος στην περιοχή της ριζόσφαιρας (Miller, 1996; Naylor, 1976; Raskin et al., 1998; Salt et al., 1998; Schnoor et al., 1995).

Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι παρά το γεγονός των στατιστικών διαφορών που παρουσιάζουν οι μελέτες ως προς την διάσπαση ξενοβιοτικών ουσιών στη ριζόσφαιρα και μακριά από αυτήν, σημασία έχει η πρακτική εφαρμογή αυτών των διαφορών. Με άλλα λόγια τίθεται το ερώτημα αν η χρησιμοποίηση φυτών αυξάνει δραστικά την τον ρυθμό διάσπασης της ξενοβιοτικής ουσίας στο έδαφος ή το υπόγειο νερό, ώστε να είναι οικονομικά αποδοτική. Από τις μέχρι τώρα μελέτες φαίνεται ότι τα φυτά έχουν μικρή επίδραση στην αύξηση του ρυθμού διάσπασης διαφόρων ξενοβιοτικών ουσιών, ώστε η χρησιμοποίησή τους να είναι οικονομικά αποδοτική. Από την άλλη πλευρά όμως, η ριζόσφαιρα των φυτών δημιουργεί κατάλληλα μικροκλίματα για την παρουσία των μικροοργανισμών και επίσης περιορίζει τη διάρκεια της φάσης προσαρμογής τους, υπό την παρουσία ξενοβιοτικών ουσιών (Trapp and Matthies, 1998).

Τα φυτά είναι δυνατόν να συμβάλουν σημαντικά στη διάσπαση ξενοβιοτικών ουσιών από τους μικροοργανισμούς της ριζόσφαιρας, αν οι εκκρίσεις του ριζικού συστήματος είναι τέτοιες που ευνοούν την παρουσία μικροβιακού είδους κατάλληλου για την διάσπαση του συγκεκριμένου ρυπαντή (Ryan et al., 1991)

1.4 Φυτοεξυγίανση ανόργανων ρυπαντών

1.4.1 Τα φυτά ως υπερσυσσωρευτές βαρέων μετάλλων

Η τεχνολογία της Φυτοεξυγίανσης ανόργανων ρυπαντών εστιάζεται κυρίως στην επεξεργασία βαρέων μετάλλων και ραδιονουκλιδίων (πίνακας 1.3)

Πίνακας 1.3 Βαρέα μέταλλα και ραδιονουκλίδια στόχοι της φυτοεξυγίανσης και οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις τους στο έδαφος (Salt et al., 1998).

Ρυπαντής	Αποδεκτά όρια στο έδαφος
ΜΕΤΑΛΛΑ	(mgr kg⁻¹)
Μόλυβδος (Pb)	600
Κάδμιο (Cd)	100
Αρσενικό (As)	20
Χρόμιο (Cr)	100
Υδράργυρος (Hg)	270
Χαλκός (Cu)	600
Νικέλιο (Ni)	500
ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΑ	(pCi g⁻¹)
Ουράνιο (U)	250
Στρόντιο (Sr)	120
Καίσιο (Cs)	156
Πλουτόνιο (Pu)	90

Τα τελευταία χρόνια έχει πραγματοποιηθεί σημαντική πρόοδος στον τομέα της Φυτοεξυγίανσης βαρέων μετάλλων , με τη δημιουργία εταιρειών [Phytotech, Ecolotree], οι οποίες προσφέρουν υπηρεσίες σε εμπορική κλίμακα (Raskin et al., 1998; Watanabe, 1997). Η χρησιμοποίηση φυτών για την επεξεργασία βαρέων μετάλλων παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με την αντίστοιχη των οργανικών

ρυπαντών (Cunningham et al., 1996; Salt et al., 1998): τα βαρέα μέταλλα είναι ουσίες οι οποίες παραμένουν σχετικά αμετάβλητες χωρίς να υφίστανται σημαντικές βιολογικές και φυσικοχημικές μεταβολές και επομένως η ανίχνευση και ο προσδιορισμός τους παρουσιάζει σχετική ευκολία σε σχέση με τους οργανικούς ρυπαντές.

Η Φυτοεξυγίανση βαρέων μετάλλων στηρίζεται στη χρησιμοποίηση φυτών τα οποία έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στη βιομάζα τους ως και 100 φορές περισσότερο σε σχέση με άλλα φυτά (Brooks, 1998). Τα φυτά αυτά ονομάζονται υπερσυσσωρευτές (hyperaccumulators). Στον πίνακα 1.4 παρουσιάζεται ο αριθμός των γνωστών μέχρι σήμερα υπερσυσσωρευτών για 8 βαρέα μέταλλα καθώς και η φυτικές οικογένειες στις οποίες ανήκουν.

Πίνακας 1.4 Αριθμός γνωστών υπερσυσσωρευτών για 8 βαρέα μέταλλα και οι οικογένειες στις οποίες απαντώνται πιο συχνά. (Brooks, 1998).

Βαρέα μέταλλα	No.	Οικογένεια
Κάδμιο (Cd)	1	Brassicaceae
Κοβάλτιο (Co)	26	Lamiaceae, Scrophulariaceae
Χαλκός (Cu)	24	Cyperaceae, Lamniaceae, Poaceae, Scrophulariaceae
Μαγγάνιο (Mn)	11	Apocynaceae, Cunoniaceae, Proteaceae
Νικέλιο (Ni)	290	Brassicaceae, Violaceae, Cunoniaceae, Proteaceae
Σελήνιο (Se)	19	Fabaceae
Θάλιο (Tl)	1	Brassicaceae
Ψευδάργυρος (Zn)	16	Brassicaceae, Violaceae

Η έρευνα σχετικά με την επεξεργασία ραδιενεργών ουσιών παρουσιάζει ενθαρρυντικά αποτελέσματα παρά το γεγονός ότι δεν έχουν αναφερθεί φυτά τα οποία έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν υψηλές συγκεντρώσεις ραδιονουκλεοτιδίων στη βιομάζα τους. Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στην επεξεργασία ραδιενεργού ^{137}Cs και ^{90}Sr τα οποία παρουσιάζουν παρόμοια ατομική δομή με το K και το Ca αντίστοιχα, στοιχεία τα οποία προσλαμβάνονται σε μεγάλες ποσότητες από τα φυτά. Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με το φυτό *Helianthus annuus* διαπιστώθηκε

ότι η παρουσία του φυτού μείωσε σημαντικά τη συγκεντρώνση ραδιενεργού ουρανίου σε υδατικό διάλυμα (Brooks and Robinson, 1998).

1.4.1.1 Προσαρμογή των φυτών σε υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων

Στο χώρο της γεωργικής παραγωγής, αποτελεί συνηθισμένη πρακτική η χρησιμοποίηση σκευασμάτων με υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων (πχ χαλκού), για την καταπολέμηση διαφόρων βιολογικών εχθρών των καλλιεργειών. Η πρακτική αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι τα μέταλλα σε υψηλές συγκεντρώσεις έχουν τοξική επίδραση στους οργανισμούς μεταβάλλοντας τη δομή σημαντικών βιομορίων, όπως οι πρωτεΐνες και απενεργοποιώντας τη δράση σημαντικών λειτουργικών μονάδων όπως η ενζυμική μεταφορά του οξυγόνου στους ιστούς. Επομένως η συσσώρευση βαρέων μετάλλων στη βιομάζα των υπερσυσσωρευτών δικαιολογημένα έχει αποτελέσει αντικείμενο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας (Boyd, 1998).

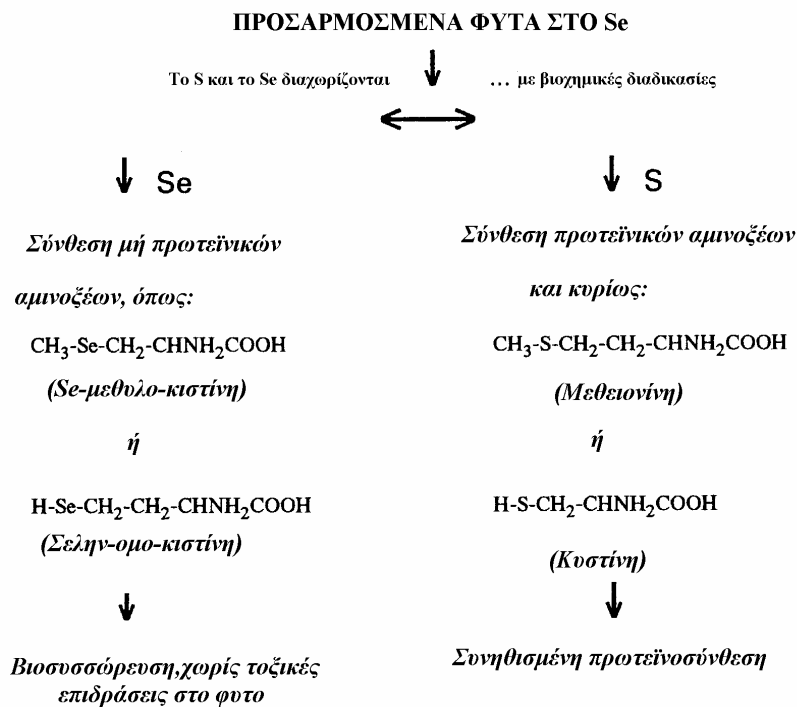
Τα φυτά για τις ανάγκες της φυσιολογικής τους λειτουργίας χρησιμοποιούν διάφορα μέταλλα όπως Zn, Mg, Mn, Cu, Fe, Co, σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ανάλογα με το φυτικό είδος. Έχουν βρεθεί όμως φυτά τα οποία συσσωρεύουν στη βιομάζα τους μέταλλα όπως Ni, Cd, Se, Pb, τα οποία δεν είναι απαραίτητα για τη λειτουργία του φυτού. Ο ακριβής μηχανισμός της προσαρμογής των φυτών σε υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων δεν έχει πλήρως διευκρινιστεί. Υπάρχουν όμως στοιχεία όσον αφορά ορισμένες διαδικασίες που εμπλέκονται (Bruno and Stumm, 1994).

Για παράδειγμα, έχουν βρεθεί ένζυμα που παράγονται στην επιφάνεια των ριζών τα οποία δεν επηρεάζονται από την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων και λειτουργούν φυσιολογικά (όπως το ένζυμο οξική φωσφατάση, το οποίο το συναντάμε στις ρίζες του φυτού *Celosia trigyna*, γνωστού υπερσυσσωρευτή μολύβδου). Σε άλλες περιπτώσεις έχει αναφερθεί η παραγωγή ειδικών πρωτεϊνών, εντός του φυτού, γνωστές ως φυτοχηλίνες (Phytochelatin), οι οποίες ενώνονται με τα βαρέα μέταλλα δημιουργώντας σύμπλοκες ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές στη συνέχεια αδρανοποιούνται στα κυτταρικά τοιχώματα.

Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των φυτών του γένους *Astragalus*, τα οποία παρουσιάζουν προσαρμογή σε υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου (Se). Τα φυτά αυτά συσσωρεύουν στη βιομάζα τους ποσότητες σεληνίου ως και 5000 ppm (Boyd, 1998). Το σεληνίο ως στοιχείο, παρουσιάζει παρόμοια δομή με το θείο, αλλά δεν

είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη των φυτών. Τα φυτά που παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου έχουν την ικανότητα να διαχωρίζουν το ανόργανο θείο από το σελήνιο καθώς αυτά εισέρχονται εντός του φυτού (σχήμα 1.9). Στη συνέχεια το σελήνιο ενσωματώνεται σε μη πρωτεϊνικά αμινοξέα, τα οποία δε συμμετέχουν στη διαδικασία της πρωτεϊνοσύνθεσης. Τελικά οι ενώσεις που προκύπτουν τοποθετούνται στο χυμοτόπιο και τα κυτταρικά τοιχώματα των κυττάρων, χωρίς να προκαλούν βλάβες στο φυτό.

Αντίθετα, σε φυτά τα οποία δεν παρουσιάζουν προσαρμογή σε υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου , πραγματοποιείται η δημιουργία αμινοξέων στα οποία είναι ενσωματωμένο το σελήνιο. Στη συνέχεια η διαδικασία της πρωτεϊνοσύνθεσης οδηγεί στη δημιουργία επιβλαβών προϊόντων για το φυτό με αποτέλεσμα τον θάνατο του.



Σχήμα 1.9 Μηχανισμός προσαρμογής και συσσώρευσης του Se, στη βιομάζα των φυτών (Wittig, 1995).

1.4.2 Στρατηγικές που εφαρμόζονται στην εξυγίανση ανόργανων ρυπαντών

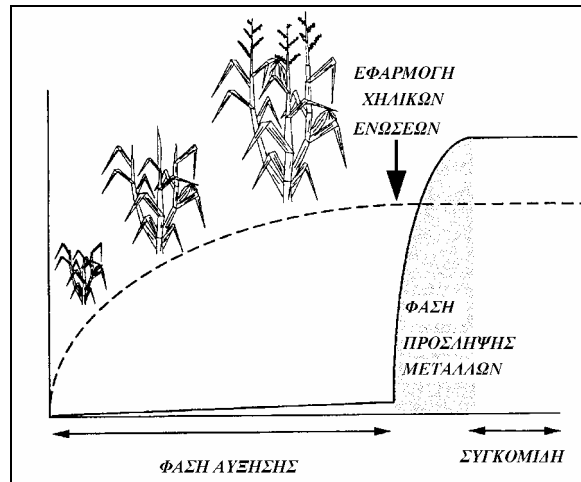
Προκειμένου η τεχνολογία της Φυτοεξυγίανσης ανόργανων ρυπαντών, να είναι οικονομικά αποδοτική, θα πρέπει τα φυτά που χρησιμοποιούνται να έχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά (Brennan and Shelley, 1999):

- να παρουσιάζουν υψηλό ρυθμό αύξησης της βιομάζας τους, χαρακτηριστικό που ελέγχεται από γενετικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες
- να έχουν την ικανότητα πρόσληψης, μέσω των ριζών, υψηλών συγκεντρώσεων των ρυπαντών,
- να παρουσιάζουν την ικανότητα μεταφοράς των ρυπαντών στο υπέργειο τμήμα του φυτού.

Από τις έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι τώρα έχουν βρεθεί φυτικά είδη που παρουσιάζουν και τα τρία χαρακτηριστικά για ορισμένα βαρέα μέταλλα όπως το νικέλιο, το κοβάλτιο και το σελήνιο (Brooks, 1998). Για ορισμένα βαρέα μέταλλα όπως για παράδειγμα ο μόλυβδος (Pb) και ο ψευδάργυρος (Zn), τα φυτά που έχουν χρησιμοποιηθεί, παρουσιάζουν περιορισμένη ικανότητα μεταφοράς του μόλυβδου στο υπέργειο τμήμα (Salt et al., 1998).

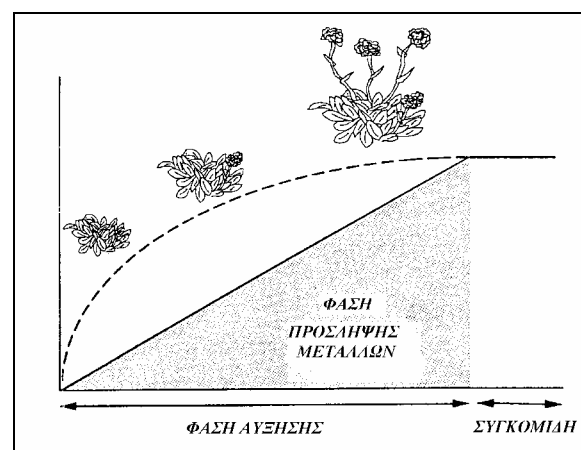
Η τεχνολογία της Φυτοεξυγίανσης ανόργανων ρυπαντών περιλαμβάνει βασικά δύο στρατηγικές (Salt et al., 1998): την εντεινόμενη φυτοεξαγωγή (induced phytoextraction) και την συνεχή φυτοεξαγωγή (continuous phytoextraction).

Η εντεινόμενη φυτοεξαγωγή (σχήμα 1.10), χρησιμοποιείται στην περίπτωση βαρέων μετάλλων όπως ο μόλυβδος. Στην περίπτωση αυτή πραγματοποιείται η εγκατάσταση των φυτών και αφού επιτευχθεί η μέγιστη βιομάζα πραγματοποιείται η προσθήκη στο έδαφος κατάλληλων χηλικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές, όπως για παράδειγμα το EDTA και το EGTA παρουσιάζουν την ικανότητα να εντείνουν το ρυθμό συσσώρευσης των βαρέων μετάλλων από τα φυτά. Ο ακριβής μηχανισμός της δράσης των χηλικών ενώσεων δεν έχει διευκρινιστεί (Huang et al., 1997).



Σχήμα 1.10 Σχηματική αναπαράσταση της εντεινόμενης φυτοεξυγίανσης. Η μαύρη γραμμή αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο υπέργειο τμήμα του φυτού. Η διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει τη βιομάζα του υπέργειου τμήματος. (Salt et al., 1998).

Αντίθετα η συνεχής φυτοεξαγωγή (σχήμα 1.11) στηρίζεται στις φυσικές ιδιότητες των υπερσυσσωρευτών για την πρόσληψη μετάλλων. Στην περίπτωση αυτή τα φυτά προσλαμβάνουν και συσσωρεύουν τα μέταλλα στη βιομάζα τους σε όλη την διάρκεια του βιολογικού τους κύκλου



Σχήμα 1.11 Σχηματική αναπαράσταση της συνεχούς φυτοεξυγίανσης. Η μαύρη γραμμή αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο υπέργειο τμήμα του φυτού. Η διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει τη βιομάζα του υπέργειου τμήματος (Salt et al., 1998).

1.5 Σχεδιασμός συστημάτων Φυτοεξυγίανσης

1.5.1 Παράμετροι σχεδιασμού συστημάτων Φυτοεξυγίανσης

Ο σχεδιασμός των συστημάτων της Φυτοεξυγίανσης ποικίλει ανάλογα με το είδος του ρυπαντή και το επιθυμητό επίπεδο μείωσης της συγκέντρωσης του, τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες και από τα φυτά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν (Cunningham et al., 1997).

Για την εφαρμογή της τεχνολογίας της Φυτοεξυγίανσης αποτελεί κοινή πρακτική η πραγματοποίηση προκαταρκτικών εργαστηριακών ερευνών. Στόχος των ερευνών αυτών είναι να αποφασιστεί ή όχι η χρήση των βιολογικών διαδικασιών της Φυτοεξυγίανσης απατώντας σε ερωτήσεις σχετικά με την βιοαποικοδόμηση των ρυπαντών, το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας τους στο έδαφος και το υπόγειο νερό και τέλος τον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών για την ανάπτυξη των φυτών (Shannon and Uterman, 1993).

Γενικά, οι παράμετροι σχεδιασμού διαφέρουν ανάλογα με την τεχνική που χρησιμοποιείται. Παρ' όλα αυτά είναι δυνατόν να προσδιοριστούν ορισμένοι παράμετροι σχεδιασμού, οι οποίοι είναι κοινοί σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής της τεχνολογίας της Φυτοεξυγίανσης (Cunningham et al., 1996; Miller, 1996; Salt et al., 1998).

Οι παράμετροι αυτοί περιλαμβάνουν:

1. Προσδιορισμό του επιπέδου της ρύπανσης

Κατά το σχεδιασμό του συστήματος Φυτοεξυγίανσης, πρέπει να προσδιοριστεί το είδος και η συγκέντρωση των ρυπαντών καθώς και το βάθος στο οποίο εκτείνεται η ρύπανση. Στην περίπτωση οργανικών ρυπαντών θα πρέπει να υπάρχουν στοιχεία για τη δομή τους, τη λιποφιλικότητα τους ($\log K_{OW}$) καθώς και για τις ιδιότητες προσρόφησης τους.

2. Επιλογή του φυτικού υλικού

Τα φυτά τα οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθούν επιλέγονται με βάση τον επιθυμητό μηχανισμό Φυτοεξυγίανσης και το είδος του ρυπαντή. Στην περίπτωση του φυτομετασχηματισμού οργανικών ρυπαντών και της φυτοεξαγωγής βαρέων μετάλλων τα φυτά πρέπει να παρουσιάζουν γρήγορο ρυθμό ανάπτυξης, υψηλούς

ρυθμούς εξατμισοδιαπνοής αρκετά βαθύ ριζικό σύστημα για την περίπτωση υπογείων υδάτων και να μετατρέπουν το ρυπαντή σε μη τοξικά παράγωγα.

3.Έλεγχος της δυνατότητας χρησιμοποίησης των επιλεγμένων φυτών (Treatability tests)

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται έλεγχος της τοξικότητας των ρυπαντών καθώς και προϊόντων που προκύπτουν από την εφαρμογή της Φυτοεξυγίανσης. Σε εργαστηριακά πειράματα εφαρμόζονται διαφορετικές συγκεντρώσεις του ρυπαντή στα προτεινόμενα φυτικά είδη και μελετώνται τα παραγόμενα προϊόντα του μεταβολισμού.

4.Συντήρηση του συστήματος της Φυτοεξυγίανσης

Η συντήρηση του συστήματος της Φυτοεξυγίανσης περιλαμβάνει την άρδευση των φυτών, προσθήκη κατάλληλων λιπασμάτων για τη γρήγορη ανάπτυξη τους και σε ορισμένες περιπτώσεις την αντιμετώπιση βιολογικών εχθρών των φυτών.

5.Συγκομιδή του φυτικού υλικού

Όταν τα φυτά συσσωρεύσουν τον ρυπαντή πρέπει να πραγματοποιηθεί η συγκομιδή και η απομάκρυνση τους από την περιοχή. Η περαιτέρω επεξεργασία του φυτικού υλικού εξαρτάται από τη φύση των παραγόμενων προϊόντων μεταβολισμού καθώς και από την συγκέντρωσή τους στα φυτικά κύτταρα. Στην περίπτωση οργανικών ρυπαντών που διασπώνται σε μη τοξικές ουσίες δεν είναι απαραίτητη η περαιτέρω επεξεργασία του φυτικού υλικού. Στην περίπτωση που πραγματοποιείται σημαντική συσσώρευση στην περιοχή της ρίζας , τότε είναι απαραίτητη η περαιτέρω επεξεργασία των φυτικών ιστών. Η πιο συνηθισμένη διαδικασία επεξεργασίας του φυτικού υλικού είναι η ελεγχόμενη καύση (controlled incineration). Άλλες μέθοδοι που εφαρμόζονται είναι η κομποστοποίηση (composting) καθώς και διάθεση σε χωματερές (landfilling).

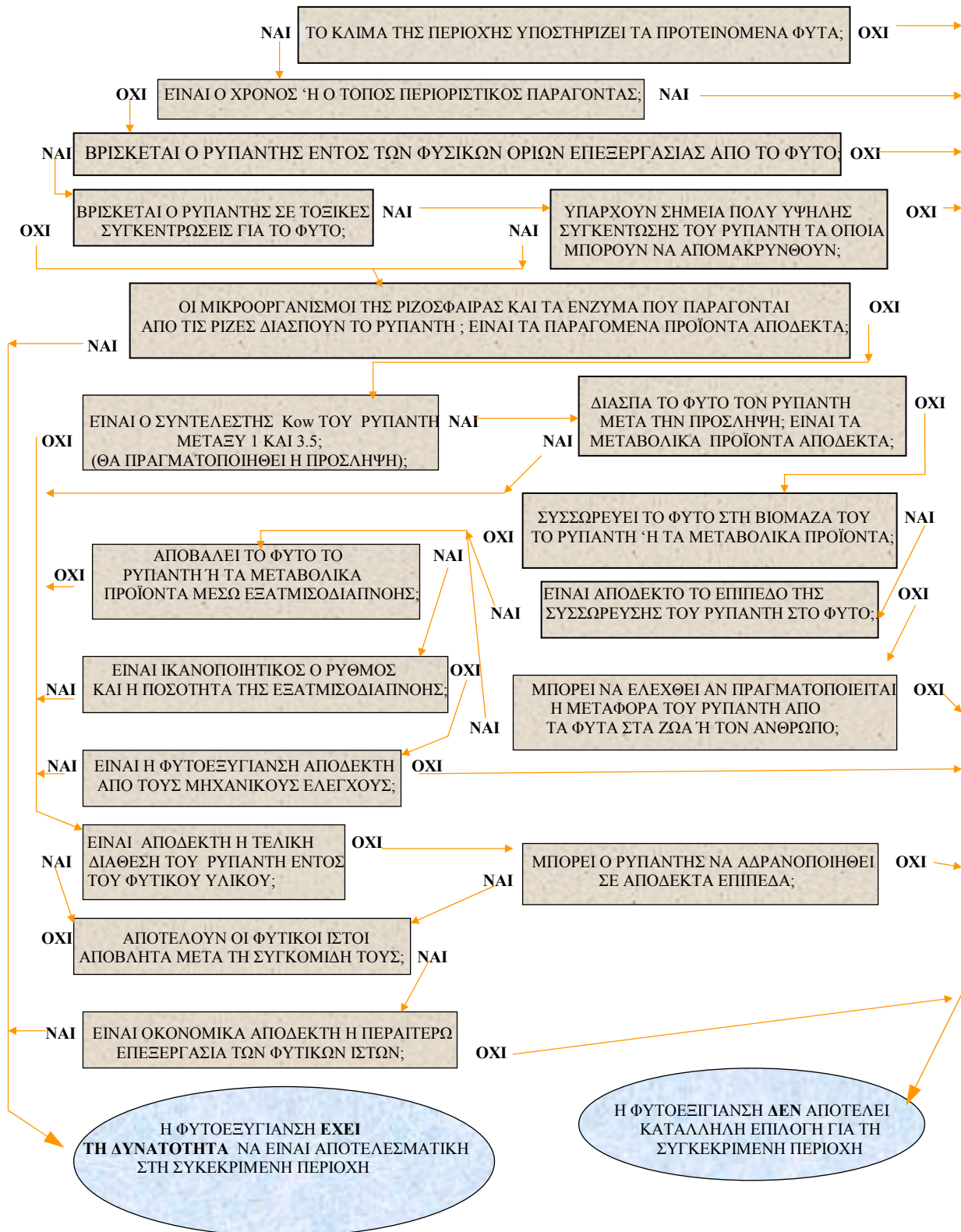
1.5.2 Διαγράμματα ελέγχου για την εφαρμογή της τεχνολογίας της Φυτοεξυγίανσης

Παρακάτω, περιέχονται ορισμένες πληροφορίες και διάγραμμα ροής προκειμένου να ληφθεί η απόφαση για την εφαρμογή της Φυτοεξυγίανσης στις περιπτώσεις ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων νερών.

- Ο εκτενής έλεγχος της περιοχής θα καθορίσει αν ο ρυπαντής βρίσκεται εντός των φυσικών ορίων των φυτών. Συνήθως τα όρια αυτά κυμαίνονται μεταξύ 30 – 60 cm κάτω από την επιφάνεια του εδάφους για τα εδάφη και 3 – 4 μέτρα για τα υπόγεια νερά.
- Στην περίπτωση των υπογείων υδάτων πρέπει να καθοριστεί αν θα πραγματοποιηθεί η άντληση του υπόγειου νερού και η παροχή του στα φυτά.
- Η διαδικασία της Φυτοεξυγίανσης είναι δυνατόν να διαρκέσει περισσότερο χρονικό διάστημα από τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας γεγονός το οποίο πρέπει να ληφθεί υπόψη.
- Αν υπάρχουν επιμέρους περιοχές οι οποίες είναι τοξικές για τα φυτά (hot spots), πρέπει να καθοριστεί αν είναι οικονομικά αποδεκτή η απομάκρυνση τους.
- Η συσσώρευση του ρυπαντή από τα φυτά ενδεχομένως να αποτελέσει πρόβλημα για την είσοδο του στην τροφική αλυσίδα καθώς και για την μετατροπή των φυτικών ιστών σε απόβλητα. Επομένως πρέπει να καθοριστούν οι σχετικές συγκεντρώσεις του ρυπαντή εντός του φυτού και να καθοριστεί η κατάλληλη μέθοδος διαχείρισης.

Παρακάτω παρουσιάζεται διάγραμμα ροής για την εφαρμογή της τεχνολογίας της Φυτοεξυγίανσης σε ρυπασμένα εδάφη και υπόγεια νερά.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ



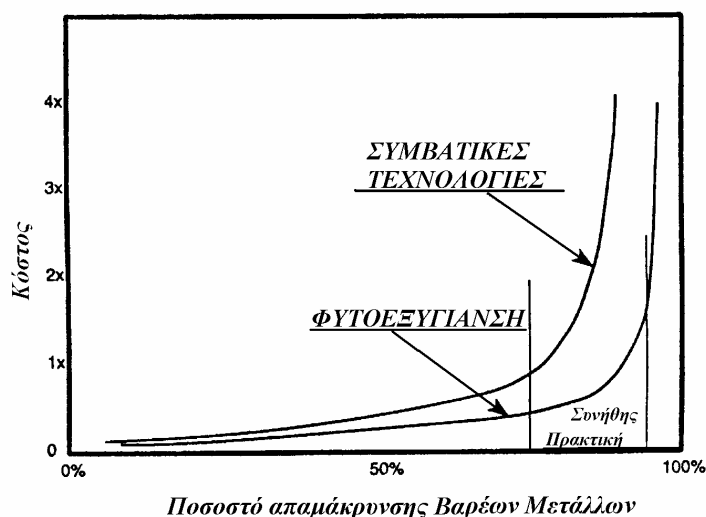
Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό, ότι η εφαρμογή της τεχνολογίας της Φυτοεξυγίανσης πραγματοποιείται υπό προϋποθέσεις, οι οποίες καθορίζονται με τη βοήθεια εργαστηριακών και πιλοτικών περαμάτων στη ρυπασμένη περιοχή. Το κόστος των ερευνών αυτών σε χρόνο και σε χρήμα, εμπεριέχονται στο ολικό κόστος της τεχνολογίας της Φυτοεξυγίανσης. Σίγουρα όμως είναι μικρότερο από το κόστος που θα είχε η εφαρμογή λανθασμένης τεχνικής Φυτοεξυγίανσης (Rulkens et al., 1998).

1.6 Αξιολόγηση της τεχνολογίας της Φυτοεξυγίανσης

Η Φυτοεξυγίανση αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, η οποία συνδυάζει το χαμηλό κόστος οργάνωσης και λειτουργίας με τη δυνατότητα επεξεργασίας των ρυπαντών. Όσον αφορά το κόστος της Φυτοεξυγίανσης είναι πολύ λίγες οι δημοσιευμένες μελέτες, από πανεπιστημιακά ιδρύματα ή κυβερνητικούς οργανισμούς, οι οποίες πραγματοποιούν συγκρίσεις με συμβατικές φυσικοχημικές διεργασίες επεξεργασίας. Τα περισσότερα στοιχεία είναι διαθέσιμα από ιδιωτικές εταιρείες (Gabriel, 1992).

Η Φυτοεξυγίανση για παράδειγμα, ρυπασμένων εδαφών με οργανικές ουσίες παρουσιάζει κόστος της τάξεως των 100 – 200 \$ ανά κυβικό μέτρο εδάφους ενώ για τις συμβατικές τεχνολογίες (κυρίως καύση και απόθεση σε χωματερές) το αντίστοιχο κόστος κυμαίνεται από 350 – 1000\$ ανά κυβικό μέτρο (Gabriel, 1992). Αντίστοιχες διαφορές παρουσιάζονται και στην περίπτωση της εξυγίανσης ρυπασμένων υδροφορέων με οργανικές ουσίες. Συμβατικές τεχνολογίες όπως η άντληση και επεξεργασία (pump and treat), η εφαρμογή φραγμάτων σιδήρου (iron reactive barrier), παρουσιάζουν κόστος της τάξεως των 10 – 15\$ ανά 1000 γαλόνια επεξεργασμένου νερού, ενώ το αντίστοιχο κόστος της Φυτοεξυγίανσης κυμαίνεται από 1 – 3\$ ανά 1000 γαλόνια (Chappell, 1997).

Σημαντική είναι η συμβολή της Φυτοεξυγίανσης και στην επεξεργασία βαρέων μετάλλων, όπου τα στοιχεία τα οποία υπάρχουν είναι πολύ ενθαρυντικά (Brennan and Shelley, 1999). Στο σχήμα 1.12 παρουσιάζεται το αναμενόμενο κόστος της Φυτοεξυγίανσης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων σε σχέση με τις συμβατικές τεχνολογίες.



Σχημα 1.12 Η επίδραση της φυτοεξυγίανσης στην απόδοση και το κόστος ρυπασμένων περιοχών (Crusberg, 1997).

Η αδυναμία ακριβούς καθορισμού του κόστους της Φυτοεξυγίανσης αντικατοπτρίζει τη μοναδική περίπτωση που αποτελεί η κάθε ρυπασμένη περιοχή, με βάση τις φυσικοχημικές και υδρογεωλογικές συνθήκες που επικρατούν.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της Φυτοεξυγίανσης είναι ότι έχει τη δυνατότητα να επιτυγχάνει την επεξεργασία των ρυπαντών σε απλούστερες και λιγότερο τοξικές ενώσεις. Οι περισσότερες από τις συμβατικές τεχνολογίες, όπως προσρόφιση σε ενεργό άνθρακα, απόθεση σε χωματερές, καθίζηση, απλά μεταφέρουν τους ρυπαντές σε άλλη περιοχή ή άλλη φάση. Αλλά πλεονεκτήματα είναι η δυνατότητα *in situ* επεξεργασίας χωρίς να προκαλεί περιβαλλοντικές διαταραχές με αποτέλεσμα να μην παρεμποδίζει τη λειτουργία εμπορικών ή βιομηχανικών δραστηριοτήτων, η αποδοχή της από την κοινή γνώμη και η δυνατότητα ανάκτησης των συσσωρευμένων στη φυτική βιομάζα, βαρέων μετάλλων, διαδικασία γνωστή ως Phytomining.

Στα μειονεκτήματα της Φυτοεξυγίανσης συγκαταλέγονται η δυσκολία πρόβλεψης της απόδοσης της, η εφαρμογή της σε σχετικά περιορισμένο βάθος ρύπανσης, η μεγάλη χρονική διάρκεια που απαιτείται για την ολοκλήρωση της, η εξάρτηση της από τις φυσικοχημικές και περιβαλλοντικές συνθήκες της περιοχής και τέλος η αρκετά συχνά μη επιτυχής μετάβαση από τις εργαστηριακές έρευνες στις επικρατούσες συνθήκες στην περιοχή της ρύπανσης.

1.7 Μοντελοποίηση της Φυτοεξυγίανσης

Τα περισσότερα μαθηματικά μοντέλα που εφαρμόζονται για την περιγραφή της τεχνολογίας της Φυτοεξυγίανσης έχουν σχεδιαστεί για διαφορετικούς σκοπούς προερχόμενα από το χώρο των γεωπονικών επιστημών (Cunningham et al., 1996). Τα μοντέλα αυτά αναφέρονται στην ανάπτυξη των φυτών, στην πρόσληψη διαλυμένων ουσιών και νερού και είναι κυρίως εμπειρικά (empirical) δηλαδή περιγράφουν τα παρατηρούμενα φαινόμενα χωρίς να πραγματοποιούν υποθέσεις για το πώς συμβαίνουν. Σχετικά πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί μοντέλα για την πρόσληψη ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά τα οποία είναι μηχανιστικά (mechanistic) και εξετάζουν τους μηχανισμούς στους οποίους οφείλονται τα παρατηρούμενα φαινόμενα (Brennan and Shelley, 1999; Trapp and Matthies, 1995).

Μέχρι σήμερα όμως, δεν έχει δημοσιευτεί κάποιο μαθηματικό μοντέλο το οποίο να περιλαμβάνει τις απαιτούμενες παραμέτρους εισόδου και εξόδου για την περιγραφή της τεχνολογίας της Φυτοεξυγίανσης (Cunningham et al., 1996). Οι παράμετροι εισόδου πρέπει να περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση του ρυπαντή, τη βιοδιαθεσιμότητα του, τη διάσπαση στην περιοχή της ριζόσφαιρας , την πρόσληψη από το φυτό, τη διάσπαση εντός του φυτού και τέλος τη διαδικασία της συγκομιδής του φυτικού υλικού. Ένα τέτοιο μοντέλο πρέπει να δίνει απαντήσεις σε ερωτήματα όπως : πόσο χρονικό διάστημα θα διαρκέσει η Φυτοεξυγίανση, ποιες είναι οι μεταβλητές από τις οποίες εξαρτάται περισσότερο, τι ποσοστό μείωσης στη συγκέντρωση του ρυπαντή αναμένουμε;

Σίγουρα η μοντελοποίηση της τεχνολογίας της Φυτοεξυγίανσης θα παρουσιάσει σημαντική βελτίωση καθώς νέα δεδομένα θα προκύπτουν από τις πειραματικές έρευνες. Παρ' όλα αυτά, τα μαθηματικά μοντέλα δεν είναι χρήσιμα μόνο για τη δυνατότητα πρόβλεψης. Σημαντική είναι και η προσφορά τους στη βελτίωση των πειραματικών σχεδιασμών, αφού κατά τη δημιουργία τους, προκύπτουν σημαντικές σχέσεις μεταξύ διαφόρων παραμέτρων.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, θα περιγράψουμε την ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου για την απευθείας πρόσληψη οργανικών ρυπαντών από τα φυτά. Στόχος είναι η παρουσίαση των φυσικοχημικών διεργασιών που καθορίζουν την πρόσληψη ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά και πώς αυτές αλληλοεπιδρούν.

2. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΜΙΑΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ

2.1 Εισαγωγή

Τα μαθηματικά μοντέλα που περιγράφουν την πρόσληψη ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά, αποτελούν απλή αναπαράσταση των φυσικών χαρακτηριστικών και των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται μεταξύ των φυτών και του περιβάλλοντος. Επικεντρώνοντας την προσοχή μας στις εξισώσεις είναι πολύ εύκολο να αγνοήσουμε την πολυπλοκότητα των παραπάνω διαδικασιών.

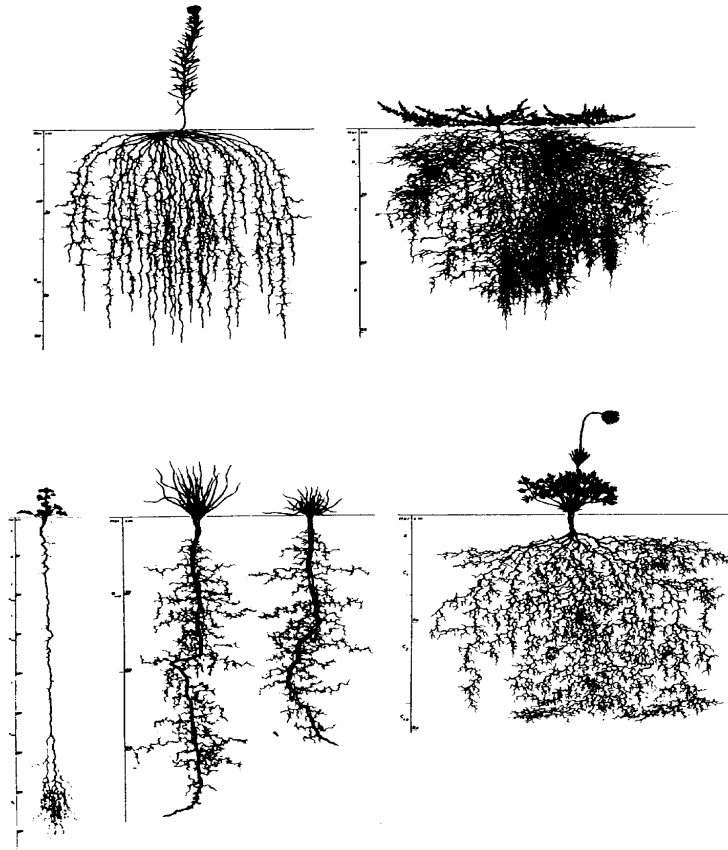
Στον κεφάλαιο αυτό θα περιγραφεί η ανατομία ορισμένων σημαντικών φυτικών τμημάτων και θα αναφερθούν εν συντομία οι φυσιολογικές αρχές που είναι απαραίτητες, προκειμένου να γίνουν αντιληπτά τα γενικά χαρακτηριστικά που περιγράφουν τα μαθηματικά μοντέλα.

2.2 Δομή και φυσιολογία της ρίζας

2.2.1 Η δομή της ρίζας των φυτών

Το ριζικό σύστημα του φυτού αποτελεί ένα ευρύτατα διακλαδισμένο υπόγειο όργανο, μέσο του οποίου πραγματοποιείται η απορρόφηση του νερού και των θρεπτικών στοιχείων. Επιπλέον η ρίζα παρέχει την ικανότητα στήριξης του φυτού, επιτρέπει την αποθήκευση θρεπτικών ουσιών και αλληλεπιδρά μέσω φυσικών και χημικών διεργασιών με το έδαφος (Δροσσόπουλος, 1992).

Ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιείται η ανάπτυξη των φυτικών ριζών παρουσιάζει μεγάλη ποικιλομορφία μεταξύ των διαφόρων ειδών (σχήμα 2.1). Το μέγεθος του ριζικού συστήματος γενικά είναι ανάλογο με το μέγεθος και το σχήμα του υπέργειου τμήματος και επηρεάζεται από το είδος του φυτού και τις περιβαλλοντικές συνθήκες ανάπτυξης (Mc Farlane, 1995). Για παράδειγμα, φυτά που αναπτύσσονται σε καλά αρδευόμενα εδάφη, παρουσιάζουν μικρότερης έκτασης ριζικό σύστημα σε σχέση με φυτά που αναπτύσσονται υπό ξηρικές συνθήκες.

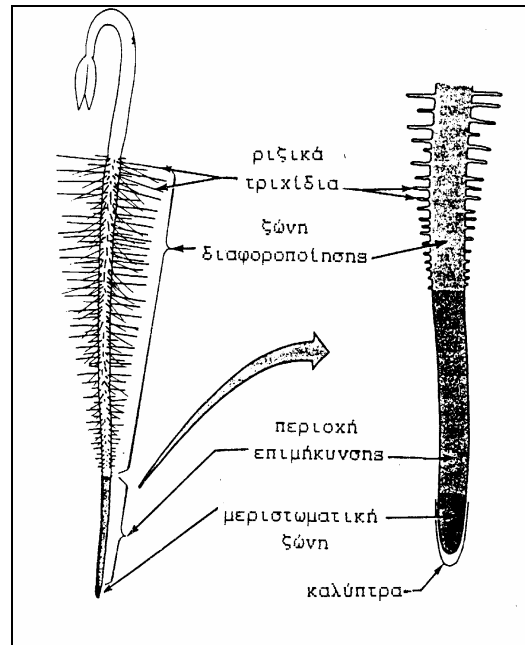


Σχήμα 2.1 Κατανομή του ριζικού συστήματος σε διάφορα φυτικά είδη (Mc Farlane, 1995).

Κατά τη διαδικασία της μοντελοποίησης είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε τον τρόπο ανάπτυξης της ρίζας του φυτού που μελετάται, αφού η θέση της ρίζας ως προς το χρόνο καθορίζει την έκθεση του φυτού σε ξενοβιοτικές ουσίες.

Η καλύπτρα της ρίζας (root cap), σχήμα 2.2, θεωρείται ως η κατασκευή η οποία προστατεύει τα ευαίσθητα κύτταρα (κορυφαίο μερίστωμα) και διευκολύνει τη διείσδυση της ρίζας εντός του εδάφους. Τα ριζικά τριχίδια (root hairs), σχήμα 2.2 αποτελούν προέκταση των επιδερμικών κυττάρων της ρίζας, αυξάνοντας σημαντικά την ολική επιφάνεια της. Το μήκος κάθε ριζικού τριχιδίου κυμαίνεται από ένα χιλιοστό μέχρι ένα εκατοστό και η διάμετρος του είναι περίπου 0,01 χιλιοστά (Τσέκος και Κουκόλη, 1989).

Η διάρκεια ζωής των ριζικών τριχιδίων περιορίζεται σε λίγες μόνο ημέρες, με αποτέλεσμα τα ριζικά τριχίδια να απουσιάζουν από τα παλαιότερα τμήματα της ρίζας.



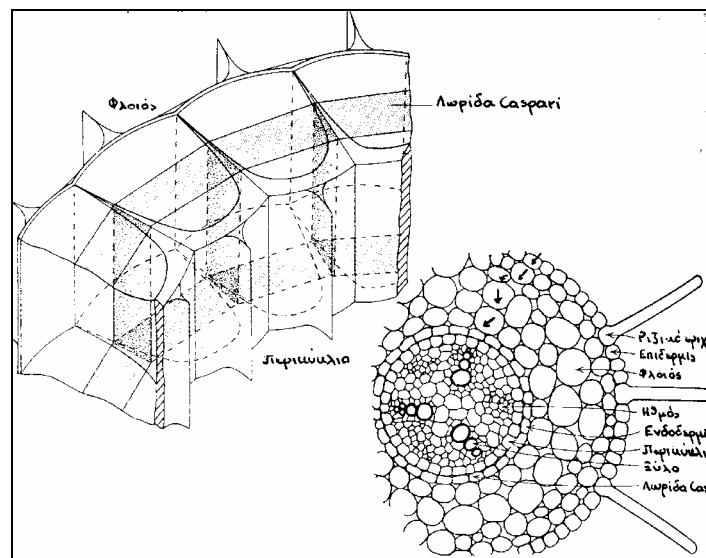
Σχήμα 2.2 Νεαρό φυτάριο *Raphanus sativus*. Διακρίνονται: η ζώνη των ριζικών τριχιδίων, η μεριστωματική ζώνη και η ζώνη επιμήκυνσης (Δροσσόπουλος, 1992).

Η παρουσία των ριζικών τριχιδίων στην ουσία προσδιορίζει και την ενεργό ζώνη απορρόφησης της ρίζας. Μέσω της ζώνης αυτής εισέρχονται στα φυτά οι περισσότερες ξενοβιοτικές ουσίες. (Mc Farlane, 1995).

Το ριζικό σύστημα των φυτών, συμβάλει αποφασιστικά στην τροποποίηση του εδαφικού περιβάλλοντος κυρίως μέσω εκκρίσεων διαφόρων ουσιών. Η ριζόσφαιρα, (rhizosphere) ορίζεται ως η περιοχή γύρω από το ριζικό σύστημα του φυτού όπου παρατηρείται έντονη μικροβιακή δραστηριότητα (Walton et al., 1994). Στην περιοχή της ριζόσφαιρας αναπτύσσονται βακτήρια ,μύκητες και πρωτόζωα , τα οποία λαμβάνουν απαραίτητες για την ανάπτυξη τους οργανικές ουσίες ,οι οποίες εκκρίνονται από τις ρίζες. Μερικοί μικροοργανισμοί με τη σειρά τους, συμβάλουν στην υγιή κατάσταση των φυτών, τροποποιώντας το εδαφικό pH, προσθέτοντας χηλικούς παράγοντες και επεκτείνοντας την ενεργό ζώνη απορρόφησης των θρεπτικών ουσιών από τις φυτικές ρίζες.

2.2.2 Περιγραφή των φυσιολογικών διεργασιών στις ρίζες των φυτών

Η κίνηση του νερού και των θρεπτικών στοιχείων από τη ρίζα μέχρι το αγγειακό σύστημα, αποτελεί ίσως το πιο πολύπλοκο κομμάτι της μεταφοράς τους στο εσωτερικό του φυτού. Η λειτουργία του μηχανισμού απορρόφησης του εδαφικού διαλύματος σχετίζεται άμεσα με τους ανατομικούς και μορφολογικούς χαρακτήρες της ρίζας. Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζεται εγκάρσια τομή ρίζας σιταριού. Τα βέλη δείχνουν τις πιθανές διαδρομές του νερού και των θρεπτικών στοιχείων από τα ριζικά τριχίδια στο αγγειακό σύστημα του φυτού.



Σχήμα 2.3 Εγκάρσια τομή ρίζας. Τα βέλη δείχνουν την κίνηση ιόντων από το έδαφος προς τα αγγεία του ξύλου (Δροσσόπουλος, 1992).

Το νερό και οι θρεπτικές ουσίες κινούνται ελεύθερα από το εδαφικό διάλυμα στο εσωτερικό των πόρων του φλοιού της ρίζας (Σχήμα 2.3). Στην περιοχή της ενδοδερμίδας, η κίνηση αυτή παρεμποδίζεται από τη λωρίδα Caspari, η οποία αποτελείται κυρίως από λιπαρά οξέα. Όταν ένα ιόν φτάσει στην επιφάνεια της ρίζας έχει τις εξής δυνατότητες διακίνησης :

- Κίνηση στον ελεύθερο χώρο της ρίζας, δια διαχύσεως
- Δέσμευση στην εξωτερική ή εσωτερική επιφάνεια των κυτταρικών τοιχωμάτων των κυττάρων της ρίζας.

Ως ελεύθερος χώρος της ρίζας (free space), θεωρούνται οι μεσοκυττάριοι χώροι και τα κυτταρικά τοιχώματα των κυττάρων. Στην ουσία ο ελεύθερος χώρος της ρίζας θεωρείται ως προέκταση του εξωτερικού χώρου.(Δροσσόπουλος, 1992). Ο ελεύθερος χώρος, είναι γνωστός και ως AFS (Apparent Free Space) και θεωρείται ο συνολικός χώρος μέσω του οποίου η κίνηση των διαφόρων διαλυμένων σωμάτων στο νερό γίνεται με κριτήρια παθητικής μεταφοράς (Mc Farlane, 1995), δηλαδή λόγω διαφοράς στις συγκέντρωσης μεταξύ εσωτερικού και εξωτερικού περιβάλλοντος. Η περιοχή του AFS, είναι πολύ σημαντική και για την κίνηση ξενοβιοτικών ουσιών, αφού παρουσιάζει εκτεταμένη επιφάνεια για την προσρόφηση των ρυπαντών.

Στην ενδοδερμίδα δηλαδή το στρώμα των κυττάρων που περιβάλλει τη λωρίδα Caspari, όλες οι ουσίες πρέπει να διαπεράσουν τις κυτταρικές μεμβράνες ώστε να εισέλθουν στο εσωτερικό του κυττάρου. Η είσοδος μέσω των μεμβρανών είναι μια διαδικασία πολύπλοκη, η οποία πραγματοποιείται με την ενεργοποίηση ειδικών φορέων (carriers), και είναι γνωστή ως ενεργός μεταφορά (Trapp and Matthies, 1998).

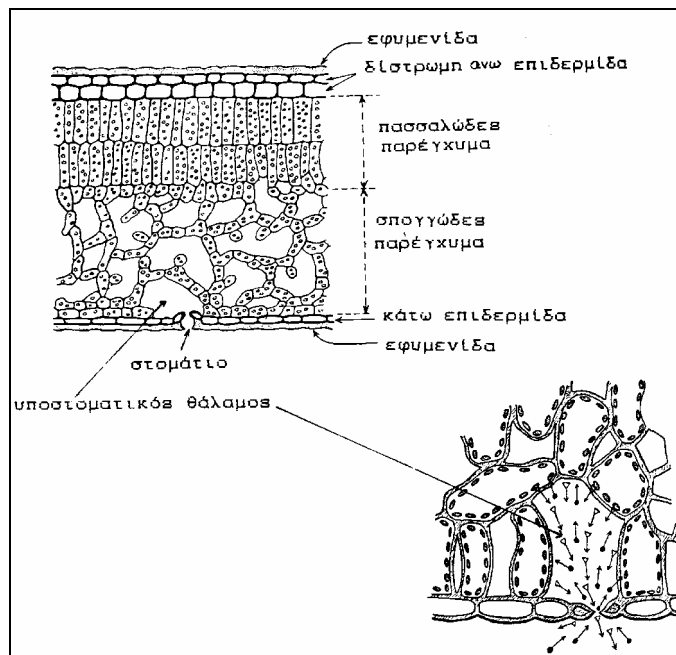
Με εξαίρεση ορισμένες χημικές ουσίες, οι οποίες παρουσιάζουν δομή παρόμοια με αυτή των ορμονών όπως το 2,4 D (2,4-Dichlorophenoxyacetic acid), δεν υπάρχουν στοιχεία για την ενεργό μεταφορά των ξενοβιοτικών χημικών ουσιών στα φυτά (Bromilow and Chamberlain, 1995; Trapp, 1995). Η πρόσληψη των ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά είναι κυρίως μια παθητική διαδικασία η οποία ελέγχεται από τη διεργασία της διάχυσης και από τη διαλυτότητα της ουσίας στο νερό και τις κυτταρικές μεμβράνες .

2.3. Οι βλαστοί και τα φύλλα των φυτών

Ο ρόλος των βλαστών είναι η υποστήριξη των φύλλων των ανθέων και των καρπών των φυτών. Η διάταξη τους είναι τέτοια ώστε να διευκολύνει το φυτό στη συλλογή της ηλιακής ενέργειας και στην ανταλλαγή των αερίων με την ατμόσφαιρα. Το μήκος των βλαστών καθώς αυξάνει, αποτελεί σημαντική παράμετρο κατά τη διαδικασία της μοντελοποίησης. Σε δέντρα με μεγάλο ύψος , η απόσταση μεταξύ των ριζών και των φύλλων ίσως να καθορίζει πια χημική ουσία θα φτάσει στα φύλλα.

Η προσρόφηση χημικών ουσιών στα βιολογικά συστατικά των βλαστών έχει βρεθεί ότι αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο συντελεστής K_{OW} (Mc Crady et al., 1987).

Τα φύλλα είναι τα κύρια όργανα της φωτοσύνθεσης και της παραγωγής οργανικών ουσιών εντός του φυτού. Επιτελούν όμως σε μεγάλο βαθμό και μια άλλη ουσιαστική λειτουργία, τη διαπνοή, δηλαδή τον έλεγχο της οικονομίας νερού εντός του φυτικού σώματος. Τα φύλλα καλύπτονται από ένα υδρόφοβο, κηρώδες στρώμα γνωστό ως εφυμενίδα (σχήμα 2.4), το οποίο παρεμποδίζει την απώλεια ύδατος καθώς και την προσβολή από παθογόνους μικροοργανισμούς (Δροσσόπουλος, 1992).

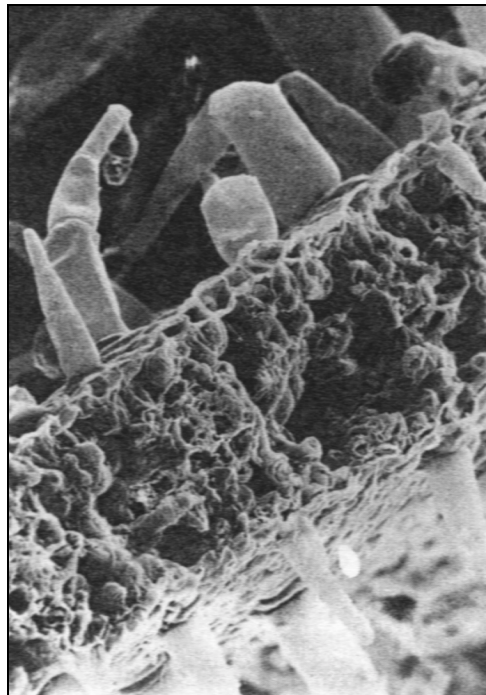


Σχήμα 2.4 Εγκάρσια τομή φύλλου του φυτού *Ilex aquifolium*. Διακρίνεται η διπλή άνω επιδερμίδα και η διπλή στρώση πασσαλώδους παρεγχύματος. Και οι δύο επιδερμίδες είναι καλυμμένες με παχιά εφυμενίδα. Διακρίνεται επίσης, ο υποστοματικός θάλαμος και διεύθυνση των διαχεόμενων αερίων (Δροσσόπουλος, 1992).

Η εσωτερική κατασκευή των φύλλων διαφέρει μεταξύ των διαφόρων φυτικών ειδών ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο αναπτύσσονται. Ο επιδερμικός ιστός των φύλλων αποτελείται από διάφορους τύπους κυττάρων όπως τα επιδερμικά κύτταρα, τα καταφρακτικά και παραφρακτικά κύτταρα των στοματίων και τέλος από διάφορα τριχώματα (σχήμα 2.4). Τα στομάτια είναι οι πόροι μέσω των οποίων γίνεται η εξάτμιση του νερού και η ανταλλαγή των αερίων. Στα περισσότερα φυτά τα στομάτια φέρονται στην κάτω επιφάνεια των φύλλων ενώ σε ορισμένα φυτά είναι δυνατόν να υπάρχουν και στις δύο πλευρές των φύλλων (αμφιστοματικά φυτά). Όταν τα στομάτια είναι ανοικτά, τα αέρια μόρια διαχέονται από και προς την

ατμόσφαιρα και αλληλεπιδρούν με το πασσαλώδες παρένχυμα , (σχήμα 2.4) το οποίο είναι υδρόφιλο. Η περιοχή αυτή του φύλλου είναι υπεύθυνη για τη συσσώρευση CO₂, την απώλεια O₂ και την εξάτμιση του νερού. Όταν τα στομάτια είναι κλειστά, υδρόφιλοι ρυπαντές όπως το O₃, και το SO₂, δεν προσλαμβάνονται από το φυτό. Αρκετοί πτητικοί ρυπαντές είναι λιποφιλικές ουσίες (πχ PCBs- polychlorinated biphenyls, PAHs -Polycyclic aromatic hydrocarbons) με αποτέλεσμα η εφυμενίδα να αποτελεί κατάλληλο υπόστρωμα για τη συσσώρευση τους. Για τις ουσίες αυτές το άνοιγμα και το κλείσιμο των στοματίων δεν επιδρά στη πρόσληψη τους από το φυτό (Schroll and Scheunert, 1992).

Στην εφυμενίδα των φύλλων υπάρχουν ορισμένες κατασκευές, γνωστά ως τριχίδια (εικόνα 2.1), τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλομορφία. Τα τριχίδια μπορεί να είναι μονοκύτταρες ή πολυκύτταρες κατασκευές, αδενώδεις ή μη και γενικά αυξάνουν την επιφάνεια επαφής των φύλλων με το αέρα (Τσέκος και Κουκόλη, 1989). Ο ρόλος τους στην απορρόφηση ξενοβιοτικών ουσιών δεν έχει προσδιοριστεί.

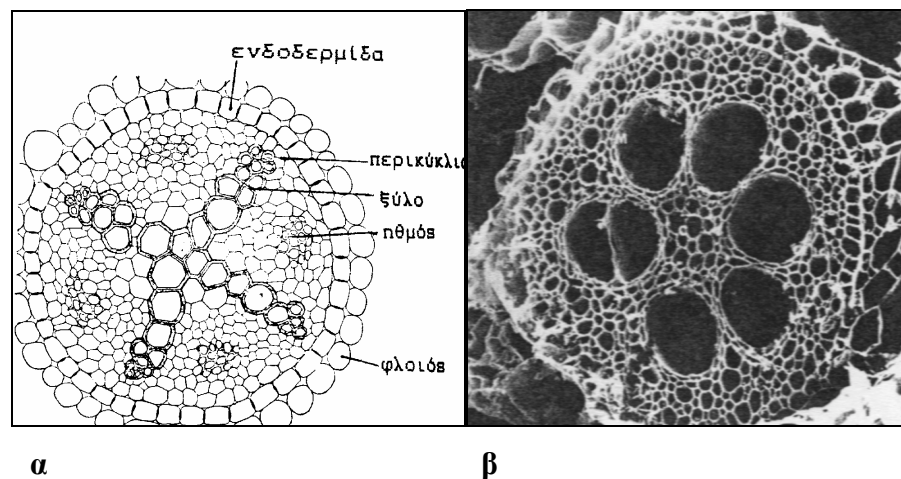


Εικόνα 2.1 Εγκάρσια τομή φύλλου του φυτού *Nicotiana tabacum*, όπου διακρίνονται τα τριχίδια (Mc Farlane, 1995).

2.5 Οι αγωγοί ιστοί μεταφοράς

Οι αγωγοί ιστοί μεταφοράς αποτελούν το σύστημα μέσω του οποίου εξασφαλίζεται η μεταφορά του νερού και των ανόργανων αλάτων που απορροφούνται από το έδαφος μέσω των ριζών. Συντελούν επίσης, στην κυκλοφορία εντός του φυτικού σώματος προς όλες τις κατευθύνσεις, των οργανικών υλικών που παράγονται μέσω της φωτοσύνθεσης. Οι αγωγοί ιστοί συμβάλλουν αποφασιστικά στην επιβίωση όλων των χερσαίων φυτών διασφαλίζοντας την κανονική ενυδάτωση όλων των κυττάρων του φυτικού σώματος και βοηθούν στην αντικατάσταση των απωλειών σε υγρασία.

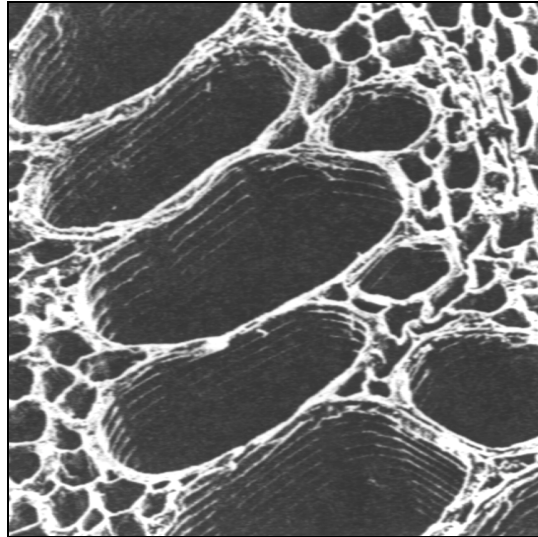
Οι αγωγοί ιστοί ως επιμέρους συστατικά του αγωγού συστήματος διαφοροποιούνται στο ξύλο (xylem) και στον ηθμό (phloem), (εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2 (α) Εγκάρσια τομή ρίζας του φυτού *Zea mays* .Διακρίνονται το ξύλο, ο ηθμός η ενδοδερμίδα και το περικύκλιο. (β) Φωτογραφία με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Mc Farlane, 1995).

Ο ιστός του ξύλου, κατασκευαστικά είναι αρκετά πολύπλοκος και αποτελείται από διάφορους τύπους νεκρών και ζωντανών κυττάρων. Οι θεμελιώδεις τύποι των αγωγών στοιχείων του ξύλου διακρίνονται στις τραχειίδες (εικόνα 2.3) και στα αγγεία του ξύλου (εικόνα 2.4), τα οποία στην πλήρως ανεπτυγμένη μορφή τους αποτελούνται από επιμήκη κύτταρα με λιγνινοποιημένα κυτταρικά τοιχώματα (Δροσσόπουλος, 1992).

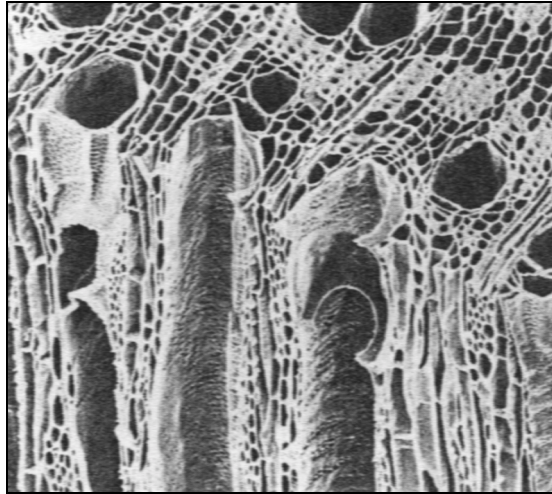
Στα αγγεία του ξύλου τα επιμέρους κύτταρα ενώνονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν συνεχή σωλήνες, αφού πρώτα διαλυτοποιηθούν τα εγκάρσια τοιχώματα τους. Μέσα σε αυτές τις κατασκευές, οι φυτικοί χυμοί κινούνται ελεύθερα από στοιχείο σε στοιχείο.



Εικόνα 2.3 Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, στην οποία παρουσιάζεται η διάταξη των τραχειδών (Τσέκος και Κουκόλη, 1989).

Στις τραχειίδες τα εγκάρσια τοιχώματα των κυττάρων υπάρχουν αλλά σε αυτά βρίσκεται μεγάλος αριθμός ειδικών πόρων. Οι πόροι αυτοί είναι ονομάζονται βοηθία και μέσω αυτών κυκλοφορεί ο φυτικός χυμός από στοιχείο σε στοιχείο.

Ο ιστός του ηθμού, αποτελείται όπως και το ξύλο, από διάφορα είδη κυττάρων με διαφορετικές λειτουργίες το κάθε ένα. Τα βασικά στοιχεία του ηθμού είναι οι ηθμοσωλήνες (sieve elements), μέσω των οποίων πραγματοποιείται η κυκλοφορία των προϊόντων της φωτοσύνθεσης, τα συνοδά κύτταρα και οι σκληρείδες



Εικόνα 2.4 Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, στην οποία παρουσιάζεται η διάταξη των αγγείων του ξύλου (Mc Farlane, 1995).

2.5.1 Η κίνηση του νερού

Ανάμεσα στα διάφορα φυτικά είδη παρουσιάζονται σημαντικές ανατομικές και μορφολογικές διαφορές ως προς τους αγωγούς ιστούς. Παρ' όλα αυτά η λειτουργία τους κατά την κίνηση του νερού και των διαλυμένων ουσιών είναι παρόμοια σε όλα τα φυτά.

Όταν τα στομάτια είναι ανοικτά και οι περιβαλλοντικές συνθήκες ευνοούν τη διαπνοή τότε δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού εντός του φυτού. Στον ιστό του ξύλου, η διαβάθμιση της ενέργειας μπορεί να εκφραστεί ως δυναμικό πίεσης (pressure potential), κατά το οποίο η κίνηση του νερού και των διαλυμένων ουσιών πραγματοποιείται με μεταφορά μάζας (Mc Farlane, 1995). Αυτή η διαφορά πίεσης είναι αρνητική ως προς την ατμόσφαιρα, γεγονός το οποίο θα είχε σαν αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της κίνησης του νερού σε ύψος $10,3 \text{ μέτρα} \cong 1 \text{ atm}$. Στην πραγματικότητα, οι δυνάμεις της μοριακής συνάφειας (adhesion) του νερού καθώς και οι αλληλοεπιδράσεις του με τα συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων παρέχουν τη απαραίτητη υποστήριξη για την ανάπτυξη δέντρων με ύψος πάνω από 50 μέτρα.(Dieter et al., 1995).

Η εξάτμιση του νερού απαιτεί περίπου $2,5 \text{ MJ/lit}$. Κατά τη διάρκεια μιας ηλιόλουστης ημέρας, σε 40° γεωγραφικό πλάτος, η στιγμιαία ακτινοβολία είναι περίπου $30 \text{ MJ}/(\text{ m}^2 \text{ day})$ (Καραμάνος, 1993). Αν όλη αυτή η ενέργεια χρησιμοποιούταν για τη εξάτμιση του νερού τότε η δυναμική ενέργεια θα ήταν $30/2,2 = 12 \text{ lit}/(\text{ m}^2 \text{ day})$. Οι Bugbee και Salisbury ,(Bugbee and Salisbury, 1988) μέτρησαν

τιμές εξάτμισης ως και $10 \text{ lt}/(\text{ m}^2 \text{ day})$ σε υδροπονική καλλιέργεια σιταριού. Αν θεωρήσουμε μια μέση τιμή εξάτμισης $5 \text{ lt}/(\text{ m}^2 \text{ day})$, τότε ισοδύναμη τιμή είναι 50000 lt εξατμιζόμενου νερού ανά εκτάριο δεντροφυτεμένης περιοχής σε, ημερήσια βάση.

Η εξατμισοδιαπνοή των φυτών αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για τη εφαρμογή της Φυτοεξυγίανσης. Εκτεταμένα πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί με φυτά του γένους *Populus*, τα οποία παρουσιάζουν εξατμισοδιαπνοή της τάξεως των 100 – 200 λίτρων ανά φυτό και ανά ημέρα. (Chappell, 1997). Μάλιστα τα φυτά αυτά ονομάζονται και *solar power pump and treat systems*, τονίζοντας με το όρο αυτόν την ικανότητα τους να χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία ρυπασμένων υδροφορέων.

Αυτή η κατακόρυφη κίνηση του νερού εντός του φυτικού σώματος έχει σαν αποτέλεσμα την μεταφορά διαλυμένων ουσιών αλλά ρυπαντών. Η μοριακή διάχυση αποτελεί κυρίαρχη διαδικασία και εξαρτάται από το μοριακό βάρος της ουσίας, από τη θερμοκρασία και τη φύση του μέσου. Η κατακόρυφη κίνηση του νερού και των διαλυμένων ουσιών στους ιστούς γύρω από το ξύλο, πραγματοποιείται με διάχυση παρά το γεγονός ότι ο κύριος όγκος του νερού κινείται μέσω του ξύλου. Μεταφορά μέσω διάχυσης είναι δυνατή και από ξύλο στον ηθμό λόγω της μικρής απόστασης τους. Η συγκέντρωση όμως των ξενοβιοτικών ουσιών στον ηθμό δεν αναμένεται να ξεπεράσει αυτή του ξύλου (Bromilow and Chamberlain, 1995).

Σημαντικό ρόλο στην μεταφορά ξενοβιοτικών ουσιών εντός του φυτού έχει και η τιμή του pH, των διαφόρων τμημάτων. Ενδεικτικές τιμές του pH, για το ξύλο, τον ηθμό και το χυμοτόπιο των κυττάρων είναι 5, 8, και 5,5 αντίστοιχα (Brennan and Shelley, 1999). Αυτές οι διαφορετικές τιμές επηρεάζουν σημαντικά την κατανομή διαφόρων ιονισμένων ενώσεων.

3. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΞΕΝΟΒΙΟΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΑ ΦΥΤΑ

3.1 Εισαγωγή

Η μοντελοποίηση της συμπεριφοράς των ξενοβιοτικών ουσιών στα φυτά είναι δυνατή, εφόσον κατανοήσουμε τις βασικές διαδικασίες που επηρεάζουν την πρόσληψη, την μεταφορά και το μεταβολισμό τους εντός του φυτικού σώματος. Παρά το γεγονός ότι η τεχνολογία της Φυτοεξυγίανσης είναι σχετικά πρόσφατος ερευνητικός τομέας, έχουν πραγματοποιηθεί πολυάριθμες μελέτες σχετικά με την αλληλεπίδραση των φυτών με οργανικά εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα. Οι μελέτες αυτές έχουν βοηθήσει στη διατύπωση γενικών συμπερασμάτων σχετικά με τη συμπεριφορά των οργανικών χημικών ουσιών στο σύστημα έδαφος- φυτό.

Με βάση τις γνώσεις αυτές, συμπεριφορά των η συμπεριφορά των οργανικών χημικών ουσιών στα φυτά, εκτός από το κομμάτι του μεταβολισμού τους, μπορεί να ερμηνευθεί με απλές φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων. Τέτοιες ιδιότητες είναι η τάση των ατμών (vapor pressure), η λιποφιλικότητα (lipophilicity), η ισχύς των οξέων (acid strength) καθώς και ο μεταβολισμός των οργανικών ουσιών είναι πολύ δύσκολος να προβλεφθεί και παρουσιάζει σημαντικές διαφορές μεταξύ των φυτικών ειδών (Bromilow and Chamberlain, 1995).

Η πρόσληψη των ξενοβιοτικών από τις ρίζες πραγματοποιείται κυρίως με τη μεσολάβηση της υδατικής φάσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις πτητικών ενώσεων είναι δυνατόν η πρόσληψη να γίνεται μέσω της αέρια φάσης, ενώ δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία που να τεκμηριώνουν την απευθείας πρόσληψη από τα στερεά τεμαχίδια του εδάφους (Cunningham et al., 1996).

3.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες των οργανικών ουσιών





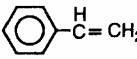
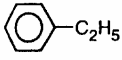
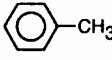
3.2.1 Τάση ατμών

Η κίνηση από το έδαφος στο φυτό, μέσω της αέριας φάσης, μπορεί να είναι πολύ σημαντική για ορισμένες ενώσεις. Εκτεταμένες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την πτητικότητα διαφόρων εντομοκτόνων (Ashton and Crafts, 1981; Worthing and Hanse, 1991).

Τα δεδομένα που υπάρχουν για ουσίες που παράγονται στη βιομηχανία είναι σχετικά λιγοστά. Στον σχήμα 3.1 παρουσιάζονται ορισμένες πτητικές οργανικές ενώσεις

καθώς και οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις τους στο πόσιμο νερό. Εκτιμάται ότι ουσίες όπως οι PAHs και PCBs είναι δυνατόν να εισέρχονται στο φυτό μέσω της αέρια φάσης. (Boersma et al., 1988).

Η κίνηση των ατμών πτητικών οργανικών ενώσεων στο σύστημα έδαφος – νερό – αέρας, εξαρτάται από την κατανομή τους σε αυτές τις φάσεις. Το θέμα αυτό θα συζητηθεί στην παράγραφο 5.2.1.2.

	C_6H_6 Benzene 5 $\mu\text{g/L}$ = MCL	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \end{array}$	$C_2H_2Cl_2$ 1,1-dichloroethylene 7 $\mu\text{g/L}$
HCCl_3	$\text{CH Br}_x\text{Cl}_y$ Total Trihaloethanes, TTHM (e.g. chloroform) 100 $\mu\text{g/L}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$C_3H_6Cl_2$ 1,2-dichloropropane 5 $\mu\text{g/L}$
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	CCl_4 Carbon Tetrachloride 5 $\mu\text{g/L}$		C_6H_5Cl monochlorobenzene 0.1 mg/L
	$C_6H_4Cl_2$ o-dichlorobenzene 0.6 mg/L	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \end{array}$	C_2HCl_3 trichloroethylene 5 $\mu\text{g/L}$
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$C_2H_4Cl_2$ 1,2-dichloroethane 5 $\mu\text{g/L}$		$C_6H_4Cl_2$ p-dichlorobenzene 75 $\mu\text{g/L}$
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \end{array}$	$C_2H_2Cl_2$ cis-1,2-dichloroethylene 0.07 mg/L		C_8H_8 styrene 0.1 mg/L
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \end{array}$	$C_2H_2Cl_2$ trans-1,2-dichloroethylene 0.1 mg/L	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	C_2Cl_4 tetrachloroethylene 5 $\mu\text{g/L}$
	C_8H_{10} ethylbenzene 0.7 mg/L		C_7H_8 toluene 1.0 mg/L
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{H}$ Cl	C_2H_3Cl vinylchloride 2 $\mu\text{g/L}$	$\text{Cl}_3\text{C}=\text{CH}_3$	$C_2H_3Cl_3$ 1,1,1-trichloroethane 0.2 mg/L
		$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	C_8H_{10} xylenes dimethylbenzenes (total) 10 mg/L

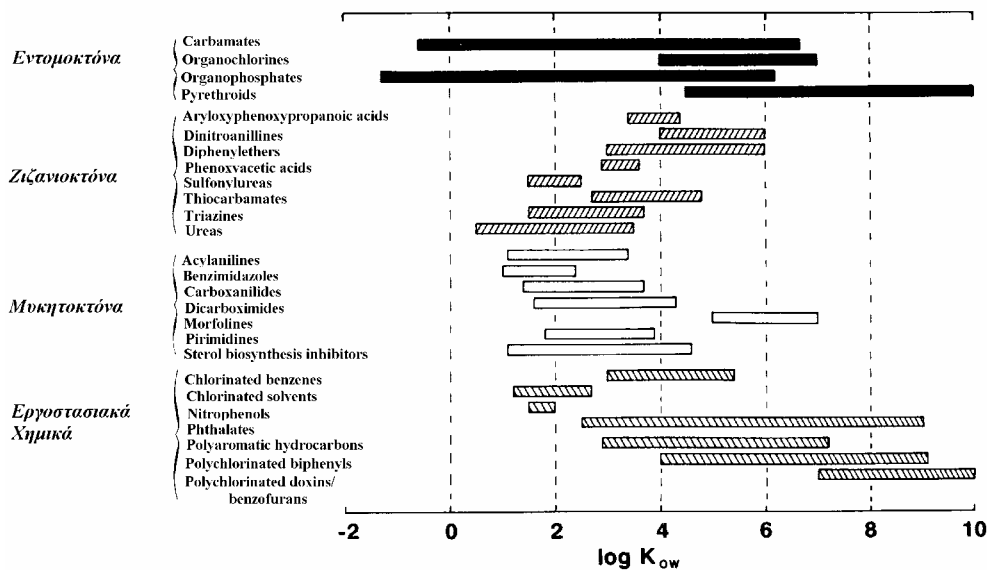
Σχήμα 3.1 Διάφορες πτητικές οργανικές ενώσεις. Παρουσιάζεται ο μοριακός τους τύπος καθώς και τα μέγιστα επιτρεπτά όρια (MCL) της συγκέντρωσης τους στο πόσιμο νερό (Schnoor, 1996).

3.2.2 Λιποφιλικότητα

Μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες που καθορίζουν την κίνηση των οργανικών χημικών ενώσεων στα φυτά είναι η λιποφιλικότητά τους (Shimp et al., 1993). Ο όρος αυτός αναφέρεται στον υδρόφοβο χαρακτήρα των ενώσεων. Η λιποφιλικότητα καθορίζει την ευκολία με την οποία πραγματοποιείται η κίνηση δια μέσου των κυτταρικών μεμβρανών και επομένως συμβάλει στη μεταφορά, σε μακρινές διαδρομές εντός του φυτού, μέσω του ξύλου και του ηθμού (Bromilow and Chamberlain, 1995).

Η λιποφιλικότητα μιας οργανικής ουσίας εκφράζεται καθορίζοντας την συγκέντρωσή της σε ένα αυθαίρετα επιλεγμένο οργανικό διαλύτη (συνήθως οκτανόλη) , ο οποίος βρίσκεται σε ισορροπία με το νερό.(Alexander, 1994). Ο συντελεστής K_{OW} , (Octanol/Water partition coefficient) εκφράζει το λόγο της συγκέντρωσής της υπό εξέτασης ουσίας σε οκτανόλη, προς τη συγκέντρωσή της στο νερό [βλ. και § 5.2.1.2] . Συνήθως οι τιμές για το συντελεστή K_{OW} είναι πολύ υψηλές, και συνήθως εκφράζονται λογαριθμικά.

Οι τιμές του συντελεστή $\log K_{OW}$, για ορισμένες οργανικές ενώσεις παρουσιάζονται στο σχήμα 3.2. Ορισμένες κατηγορίες ενώσεων, όπως οι οργανοφωσφορικές, παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα δομών και κατά συνέπεια οι τιμές του συντελεστή $\log K_{OW}$, έχουν επίσης μεγάλο εύρος .



Σχήμα 3.2 Οι τιμές του συντελεστή $\log K_{ow}$, για διάφορες κατηγορίες οργανικών ενώσεων. Ορισμένες κατηγορίες ενώσεων, όπως οι οργανοφωσφορικές, παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα δομών και κατά συνέπεια οι τιμές του συντελεστή $\log K_{ow}$, έχουν επίσης μεγάλο εύρος (Bromilow and Chamberlain, 1995).

3.2.3 Ισχύς των οξέων

Οι οργανικές ενώσεις είναι δυνατόν να διασπαστούν στο συζυγές οξύ ή στη συζυγή βάση τους, για τιμές pH, που συναντάμε στο έδαφος ή στα φυτικά κύτταρα. Το γεγονός αυτό κάνει ακόμα πιο δύσκολη την μελέτη της συμπεριφοράς τους. Οι ιονισμένες ενώσεις είναι αρκετά πιο πολικές από τις αντίστοιχες μη ιονισμένες μορφές τους με αποτέλεσμα η κίνηση τους κατά μήκος των κυτταρικών μεμβρανών να είναι αρκετά διαφορετική (Briggs, 1981).

Για παράδειγμα αρκετά εντομοκτόνα είναι μονοβασικά καρβοξυλικά οξέα, έχοντας τιμές για τη σταθερά ισορροπίας pK_a που κυμαίνονται μεταξύ 3 και 6. το γεγονός αυτό σημαίνει ότι οι ενώσεις αυτές θα ιονίζονται στο έδαφος και στο εσωτερικό των φυτών. Οι συζυγείς βάσεις που προκύπτουν έχει βρεθεί ότι έχουν τιμές, τρεις ως και τέσσερις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο συντελεστή K_{ow} (Bromilow and Chamberlain, 1995).

Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι τιμές των σταθερών pK_a και pK_b για ορισμένα οξέα και τις συζυγείς τους βάσεις, σε υδατικά διαλύματα στους 25°C.

Πίνακας 3.1 Ισχύς οξέων και των συζυγών βάσεων τους σε υδατικά διαλύματα στους 25°C (Schnoor, 1996).

Οξύ	PKa	Βάση	pKb
HClO ₄	-7	ClO ₄ ⁻	21
H ₂ SO ₄	-3	HSO ₄ ⁻	17
CH ₃ COOH	4.7	CH ₃ COO ⁻	9.3
HCN	9.2	CN ⁻	4.8
H ₃ BO ₃	9.3	B(OH) ₄ ⁻	4.7
SiO(OH) ₃ ⁻	12.6	SiO ₂ (OH) ₂ ²⁻	1.4
OH ⁻	24	O ²⁻	-10
CH ₄	34	CH ₃ ⁻	-20

3.3 Διαδικασίες πρόσληψης και μεταφοράς ξενοβιοτικών ουσιών

3.3.1 Συστήματα που χρησιμοποιούνται (Study systems)

Η πρόσληψη από τα φυτά, ξενοβιοτικών ουσιών, είναι δυνατόν να μελετηθεί χρησιμοποιώντας ραδιενεργά σημασμένες ενώσεις σε υδατικά διαλύματα, εντός των οποίων αναπτύσσονται τα φυτά. Στη συνέχεια προσδιορίζεται η ποσότητα της ένωσης που έχει συσσωρευτεί στα διάφορα φυτικά τμήματα, μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα (Hsu et al., 1991; Mc Farlane et al., 1990). Στην περίπτωση που η ένωση διασπάται εντός του φυτού, η μελέτη του συστήματος είναι πιο δύσκολη και επιβάλλεται να γίνουν διορθώσεις όσον αφορά τη συνολική πρόσληψη από το φυτό. Συνήθως χρησιμοποιούνται ενώσεις ο μεταβολισμός των οποίων είναι γνωστός. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι οι παραπάνω πειραματικές διατάξεις δεν αντικατροπίζουν πραγματικές συνθήκες.

Για ορισμένες λιποφιλικές και πτητικές ενώσεις η κίνηση από το έδαφος ή το διάλυμα μπορεί να γίνει μέσω της αέριας φάσης αντί των αγωγών ιστών μεταφοράς. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται πειραματικές μέθοδοι που αντιμετωπίζουν το πρόβλημα αυτό (Schroll and Scheunert, 1992).

Γενικά, όποιο και αν είναι το σύστημα μέσω του οποίου θα γίνει η πειραματική μελέτη είναι σημαντικό να εξεταστεί αν τα συμπεράσματα μπορούν να εφαρμοστούν και σε άλλα φυτά, πέρα από αυτά που εξετάζονται (Trapp et al., 1992).

3.3.2 Πρόσληψη ξενοβιοτικών ουσιών μέσω των ριζών

3.3.2.1 Διαθεσιμότητα στο έδαφος

Μια ξενοβιοτική ουσία η οποία καταλήγει στο έδαφος είναι δυνατόν να προσροφηθεί από τα εδαφικά τεμαχίδια ή και να διασπαστεί με αποτέλεσμα να περιορίζεται η διαθέσιμη ποσότητα (bioavailability) για πρόσληψη από τα φυτά (Briggs, 1984). Η διάσπαση των ενώσεων και η πτητικότητα, θεωρούνται ως οι κύριες διαδικασίες υπεύθυνες για την περιορισμένη διαθεσιμότητα των ξενοβιοτικών ουσιών στο έδαφος.

Η προσρόφηση (sorption), των ενώσεων υπολογίζεται μέσω του συντελεστή K_d (soil – water distribution) και γενικά είναι ανάλογη της λιποφιλοκότητας της ουσίας και της περιεχόμενης οργανικής ουσίας στο έδαφος . Επομένως η προσρόφηση στην οργανική ουσία του εδάφους, η οποία εκφράζεται με το συντελεστή K_{OM} , μπορεί να υπολογιστεί από τον συντελεστή K_d , σύμφωνα με την εξίσωση (Bromilow and Chamberlain, 1995):

$$K_d = K_{OM} \frac{\%Οργανικήουσία}{100}$$

Η τιμή του συντελεστή K_{OM} , μπορεί να εκτιμηθεί από το συντελεστή K_{OW} , με βάση την εξίσωση (Briggs, 1981):

$$\log K_{OM} = 0,52 \log K_{OW} + 0,62$$

Ο Walker, (Walker, 1972), έδειξε ότι η πρόσληψη του ζιζανιοκτόνου ατραζίνη (atrazine), στους βλαστούς σιταριού, το οποίο αναπτύχθηκε σε 12 διαφορετικές κατηγορίες εδαφών, ήταν ανάλογη με την συγκέντρωση της στο εδαφικό διάλυμα. Η πρόσληψη μειώθηκε καθώς αυξανόταν η ποσότητα της οργανικής ουσίας στο έδαφος.

Οι λιποφιλικές, μη ιονισμένες ενώσεις με $\log K_{OW} > 4$, προσροφούνται ισχυρά στα στερεά τεμαχίδια εδαφών με ποσοστό οργανικής ουσίας 1- 5 %. Στις περιπτώσεις αυτές ο συντελεστής K_d λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες του 10 (Alexander, 1994). Για πολικές και ιονίζουσες ενώσεις, η κίνηση τους στο εδαφικό νερό μπορεί

να τις απομακρύνει ή να τις προσεγγίσει στις εδαφικές ρίζες, επηρεάζοντας με τον τρόπο αυτό τη διαθεσιμότητα τους. Τα κατιόντα δεσμεύονται ισχυρά στο στερεά τεμαχίδια, δίνοντας τιμές για το συντελεστή K_d , από 50 ως και 1000 και κατά συνέπεια παρουσιάζουν περιορισμένη διαθεσιμότητα (Alexander, 1994).

3.3.2.2 Πρόσληψη από το έδαφος

Η πρόσληψη ξενοβιοτικών ουσιών από τις ρίζες, μπορεί να γίνει είτε μέσω τις αέριας φάσης είτε της υδατικής φάσης του εδάφους, ενώ περιορισμένη παρουσιάζεται η απευθείας πρόσληψη από τα στερεά τεμαχίδια (Cunningham et al., 1996). Το ποσοστό συμμετοχής των παραπάνω διαδρομών εξαρτάται κυρίως από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης.

Η ισορροπία στην αέρια / υδατική φάση πτητικών οργανικών ενώσεων περιγράφεται από το νόμο του Henry (Schnoor, 1996). Η σταθερά του Henry, H' , είναι ο λόγος της συγκέντρωσης των κορεσμένων ατμών της ένωσης προς τη διαλυτότητα της στο νερό:

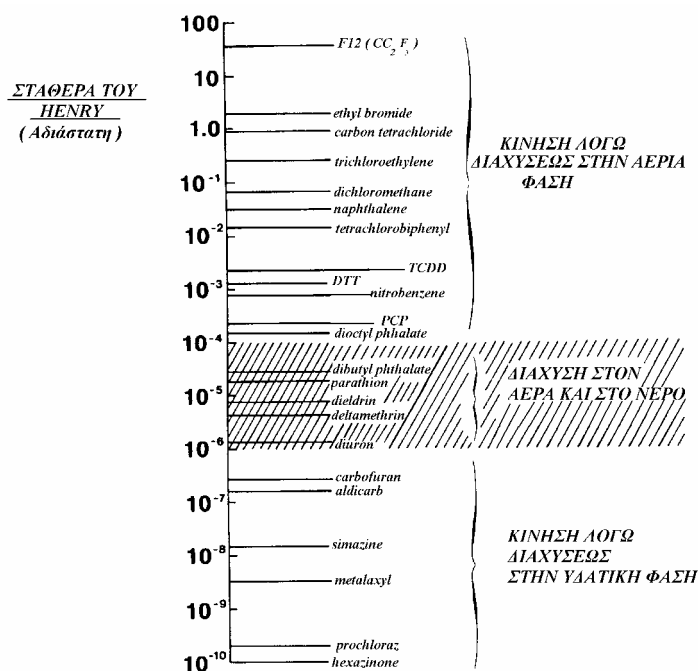
$$H' = \frac{T}{273} \frac{v.p \cdot 10^{-5}}{22,4W.S.}$$

όπου: $v.p$: η τάση των ατμών (Pa)

$W.S$: η διαλυτότητα στο νερό (mol/lit), σε θερμοκρασία T (°K)

Οι οργανικές ουσίες με υψηλές τιμές H' , παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση στην αέρια φάση συγκρινόμενες με την υδατική φάση. Η πρόσληψη των ενώσεων αυτών γίνεται κυρίως μέσω της αέρια φάσης. Οι ενώσεις με χαμηλές τιμές της σταθεράς H' , προσλαμβάνονται από τις φυτικές ρίζες μέσω της υδατικής φάσης. Ενώσεις με ενδιάμεσες τιμές, προσλαμβάνονται τόσο μέσω της υδατικής όσο και της αέριας φάσης.

Τα παραπάνω παρουσιάζονται στο σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3 Μονοπάτια της κίνησης των ξενοβιοτικών οργανικών ουσιών στις φάσεις του εδάφους, όπως αυτή καθορίζεται από τη σταθερά του Henry (Bromilow and Chamberlain, 1995).

Η αποδοτικότητα της πρόσληψης οργανικών ουσιών μέσω των ριζών μπορεί να υπολογιστεί από το λόγο της συγκέντρωσης της ουσίας στις ρίζες προς τη συγκέντρωση της στο περιβάλλον μέσο. Στην περίπτωση της πρόσληψης μέσω της υδατικής φάσης, ο λόγος αυτός ονομάζεται RCF (Root Concentration Factor) και ορίζεται ως εξής (Briggs et al., 1982; Shone and Wood, 1974):

$$RCF = \text{Συγκέντρωση στη ρίζα} / \text{συγκέντρωση στο εξωτερικό διάλυμα}$$

Μετά την επίτευξη ισορροπίας ο συντελεστής RCF, είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση και το χρόνο.

A) Μη ιονισμένες ενώσεις

Η πρόσληψη μέσω των ριζών, μη ιονισμένων ενώσεων, (δηλαδή ενώσεων οι οποίες δεν υφίστανται διάσταση σε υδατικά διαλύματα όπως για παράδειγμα οι

φαινυλουρίες, τα καρβαμίδια) από υδατικά διαλύματα έχει βρεθεί ότι αποτελείται από 2 τμήματα (Briggs et al., 1982):

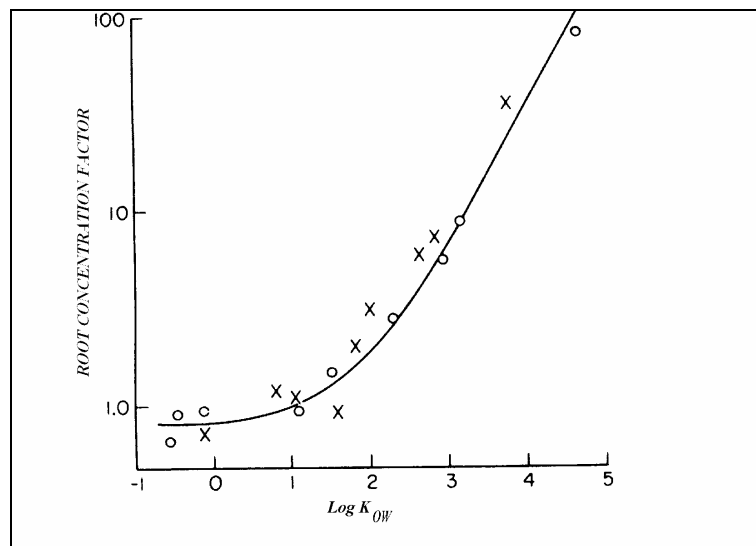
1. Επίτευξη ισορροπίας όσον αφορά τη συγκέντρωση της ουσίας στις ρίζες και το εξωτερικό διάλυμα. Το τμήμα αυτό συμβάλει κατά 0,82 στον RCF.
2. Ρόφηση της ένωσης στις λιποφιλικές ουσίες της ρίζας.

Η συμβολή του δεύτερου τμήματος στον RCF, είναι σημαντική όταν έχουμε τιμές για το $\log K_{OW}$ μεγαλύτερες από 1,5 και αυξάνει καθώς οι ενώσεις γίνονται πιο λιποφιλικές.

Πειραματικές μελέτες , έχουν δείξει ότι η σχέση που συνδέει τη λιποφιλικότητα με τον RCF δίνεται από τη σχέση (Briggs et al., 1982):

$$\log (RCF - 0,82) = 0,77 \log K_{OW} - 1,52$$

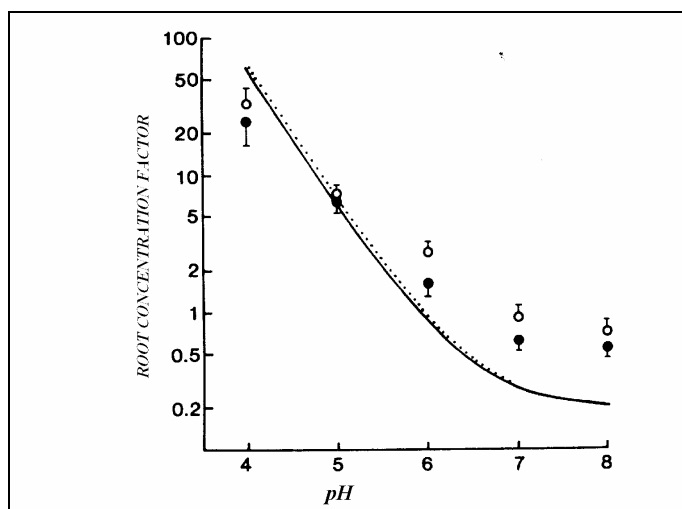
Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ της πρόσληψης χημικών ουσιών από φυτικές ρίζες (εκφραζόμενη ως RCF), σε υδατικό διάλυμα για 24 ώρες και του συντελεστή $\log K_{OW}$.



Σχήμα 3.4 Σχέση μεταξύ της πρόσληψης οργανικών χημικών ουσιών από τις φυτικές ρίζες, (εκφραζόμενη ως RCF) από διάλυμα για 24h και του συντελεστή $\log K_{OW}$ (Bromilow and Chamberlain, 1995).

B) Ασθενή οξέα

Η πρόσληψη από τις φυτικές ρίζες, ασθενών οξέων, (δηλαδή ενώσεων οι οποίες συμπεριφέρονται σαν ασθενή οξέα ή ασθενής βάσεις πχ. 2,4-D) από υδατικά διαλύματα αυξάνει καθώς μειώνεται το pH, του περιβάλλοντος μέσου (Bromilow and Chamberlain, 1995) (σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.5 Σχέση μεταξύ της πρόσληψης οργανικών χημικών ουσιών από τις φυτικές ρίζες, (εκφραζόμενη ως RCF) από διάλυμα για 24h και του συντελεστή $\log K_{ow}$ (Bromilow and Chamberlain, 1995).

Το γεγονός αυτό οφείλεται στη δέσμευση των ασθενών οξέων από ιόντα με αποτέλεσμα η ένωση που δημιουργείται να “παγιδεύεται” σε διαμερίσματα με υψηλό pH, λόγω χαμηλής διαπερατότητας στις μεμβράνες.

3.3.3 Μεταφορά ξеноβιοτικών ουσιών από τις ρίζες στους βλαστούς

Η αποτελεσματικότητα της μεταφοράς της ξеноβιοτικής ουσίας, από τις ρίζες στους βλαστούς εκφράζεται με το συντελεστή TSCF (Transpiration Stream Concentration Factor), ο οποίος ορίζεται ως εξής (Paterson et al., 1990; Shimp et al., 1993):

TSCF = συγκέντρωση στο χυμό του ξύλου / συγκέντρωση στο εξωτερικό διάλυμα

Η συγκέντρωση της ξενοβιοτικής ουσίας στο χυμό του ξύλου είναι δύσκολο να προσδιοριστεί. Για το λόγο αυτό ο TSCF, εκτιμάται μετρώντας την ποσότητα της ένωσης που έχει συσσωρευτεί για ένα συγκεκριμένο γνωστό ποσό διαπνοής (πχ. για 24 ώρες). Αν η ένωση μεταβολίζεται από το φυτό κατά το διάστημα αυτό, τότε ο TSCF που υπολογίζεται ($TSCF_{corrected}$), θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει και το ρυθμό διάσπασης, (k), της ένωσης :

$$TSCF_{corrected} = (TSCF_{apparent} t k) / [1 - \exp (-kt)]$$

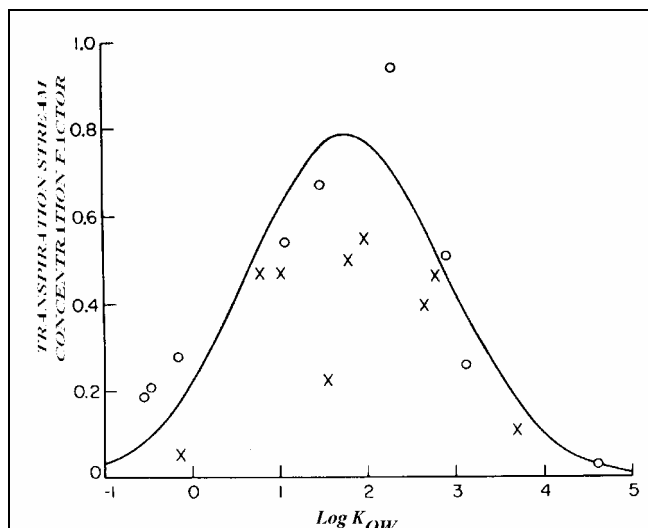
Στην περίπτωση που έχουμε παθητική πρόσληψη, ο TSCF, ισούται με τη μονάδα , δηλαδή η ένωση κινείται με αποτελεσματικότητα ίδια με αυτή του νερού.

A) Μη ιονισμένες ενώσεις

Ο Briggs και οι συνεργάτες του (Briggs et al., 1982), μέτρησαν τον TSCF για διάφορες μη ιονισμένες ενώσεις, χρησιμοποιώντας ένα ευρύ φάσμα τιμών για τον $\log K_{OW}$. Η υψηλότερη τιμή του TSCF, βρέθηκε να είναι 0,9 η οποία υποδεικνύει παθητική κίνηση δηλαδή κίνηση λόγω διάχυσης. Οι πιο πολικές ενώσεις είχαν χαμηλές τιμές για τον TSCF ενώ οι optimum τιμές παρουσιάστηκαν για τιμές του $\log K_{OW}$ γύρω στ 1,8.

Στο σχήμα 3.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων, προσαρμοσμένα σε Gaussian κατανομή. Η εξίσωση που προέκυψε από τα πειραματικά δεδομένα είναι:

$$TSCF = 0,784 \exp - [(\log K_{OW} - 1,78^2 / 2,44)]$$



Σχήμα 3.6 Σχέση μεταξύ του συντελεστή TSCF και του συντελεστή logKow, σε φυτά κριθαριού τα οποία αναπτύχθηκαν σε 24 h σε υδατικό διάλυμα (°, *O*-methylcarbamoyloximes, x, phenylureas) (Bromilow and Chamberlain, 1995).

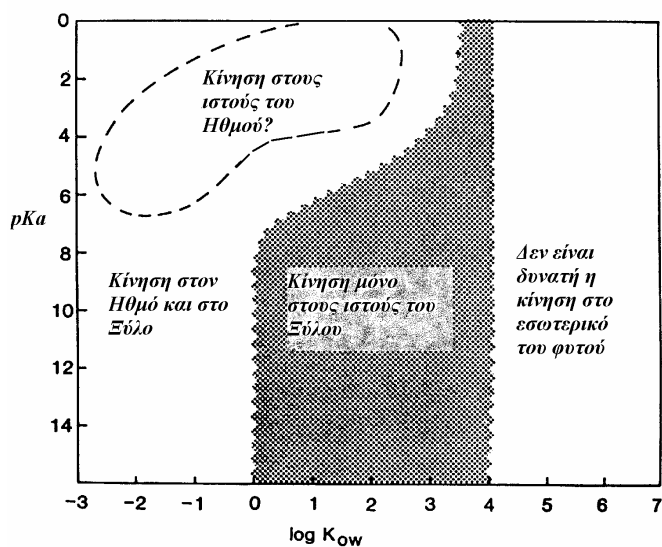
B) Ασθενή οξέα

Η μεταφορά των ασθενών οξέων από τις ρίζες στους βλαστούς, είναι πιο πολύπλοκη από αυτήν των μη ιονισμένων ενώσεων. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η περατότητα των κυτταρικών μεμβρανών για τα ιόντα είναι πολύ μικρότερη από αυτήν των ουδέτερων μορίων. Για παράδειγμα ο TSCF, για το 2,4 D στο κριθάρι είναι 0,49. Το γεγονός αυτό έρχεται σε αντίθεση με την πρόσληψη από τις ρίζες όπου ο RCF έχει τιμή κοντά στο 7 και οφείλεται στην “παγίδευση” της ουσίας σε ιόντα (Briggs et al., 1987)

3.4 Συμπεράσματα

Οι διαδικασίες της πρόσληψης και μεταφοράς των οργανικών μορίων στα φυτά, φαίνεται ότι επηρεάζεται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων. Στο σχήμα

3.7 παρουσιάζονται οι ιδιότητες που πρέπει να έχουν ασθενή οξέα και μη ιονισμένες ενώσεις προκειμένου να πραγματοποιείται η κίνηση τους στο εσωτερικό των φυτικών ιστών.



Σχήμα 3.7 Φυσικοχημικές ιδιότητες, για ασθενή οξέα και μη ιονισμένες ενώσεις, για διαφορετικές κατηγορίες κίνησης τους εντός του φυτικού σώματος (Bromilow and Chamberlain, 1995).

Τα όρια των περιοχών που παρουσιάζονται στο σχήμα 3.7, δεν είναι σαφή, αλλά γενικά περιγράφουν τα κύρια χαρακτηριστικά της συμπεριφοράς των ουσιών.

Μια από τις δυσκολίες στην επιλογή μαθηματικών σχέσεων, για να χρησιμοποιηθούν σε μοντέλα έγκειται στο κατά πόσο έχουν γενική εφαρμογή. Αρκετές μελέτες περιλαμβάνουν ενώσεις, οι οποίες προσλαμβάνονται από συγκεκριμένα φυτικά είδη, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Στην περίπτωση αυτή η γενίκευση του μοντέλου θα πρέπει να αποφεύγεται, ιδιαίτερα αν έχει χρησιμοποιηθεί ανάλυση παλινδρόμησης, χωρίς να έχει πραγματοποιηθεί η πλήρη κατανόηση των διαδικασιών που εμπλέκονται (Addiscot et al., 1995).

4. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΑ ΦΥΤΑ

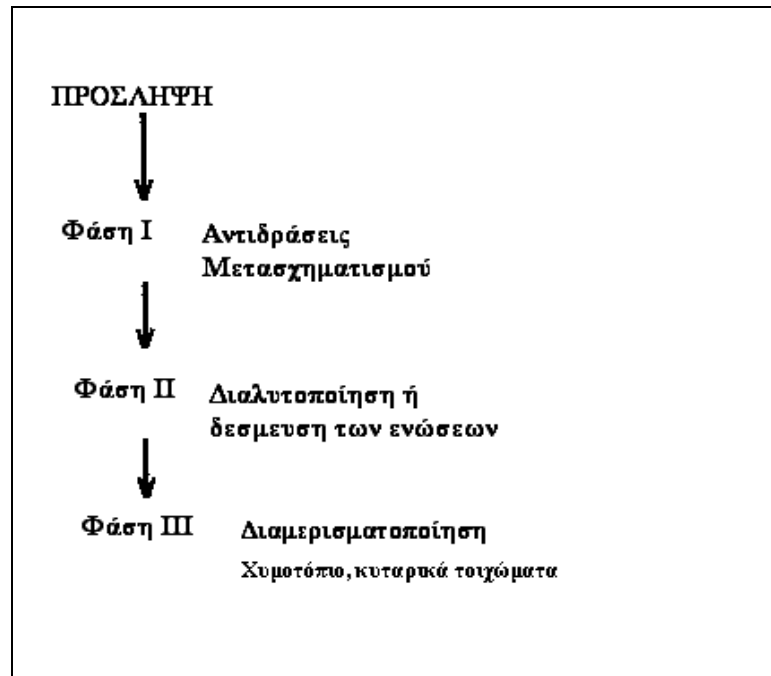
4.1 Βασικές αρχές

Χρησιμοποιώντας της τεχνικές της ραδιοχρωματογραφίας και της ιστοκαλλιέργειας έχει αποδειχτεί ότι τα φυτά μπορούν να μεταβολίζουν και να διασπούν ένα μεγάλο αριθμό ξενοβιοτικών , οργανικών ουσιών (Casida and Lykken, 1969; Naylor, 1976). Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται ορισμένες ξενοβιοτικές ουσίες (κυρίως ζιζανιοκτόνα), οι οποίες έχουν βρεθεί ότι μεταβολίζονται από φυτά σόγιας , πραγματοποιώντας ιστοκαλλιέργειες φυτικών κυττάρων.

Πίνακας 4.1 Μεταβολισμός διαφόρων ζιζανιοκτόνων σε ιστοκαλλιέργειες κυττάρων σόγιας (Dieter et al., 1995).

Ένωση	logKow
Diquat	-4.6
4-Chloroaniline	1.83
Atrazine	2.34
Carbaryl	2.81
Parathion	3.83
Pentachlorophenol	5.01
DDE	5.69
DDT	6.19
Terylene	6.80

Ο μεταβολισμός των ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά θεωρείται από αρκετούς ερευνητές ότι προσομοιάζει με το μεταβολισμό του συκωτιού των θηλαστικών (Cunningham et al., 1996; Newman et al., 1998). Μια σημαντική ομοιότητα είναι το ευρύ φάσμα των υποστρωμάτων-ξενοβιοτικών ουσιών που χρησιμοποιούν. Επιπλέον, ο μεταβολισμός των ξενοβιοτικών στα φυτά, όπως και αυτός στο συκώτι, μπορεί να υποδιαιρεθεί σε τρεις φάσεις (Dieter et al., 1995). Οι τρεις φάσεις του μεταβολισμού συνοψίζονται στο σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1 Φάσεις του μεταβολισμού των οργανικών ενώσεων στα φυτά (Dieter et al., 1995).

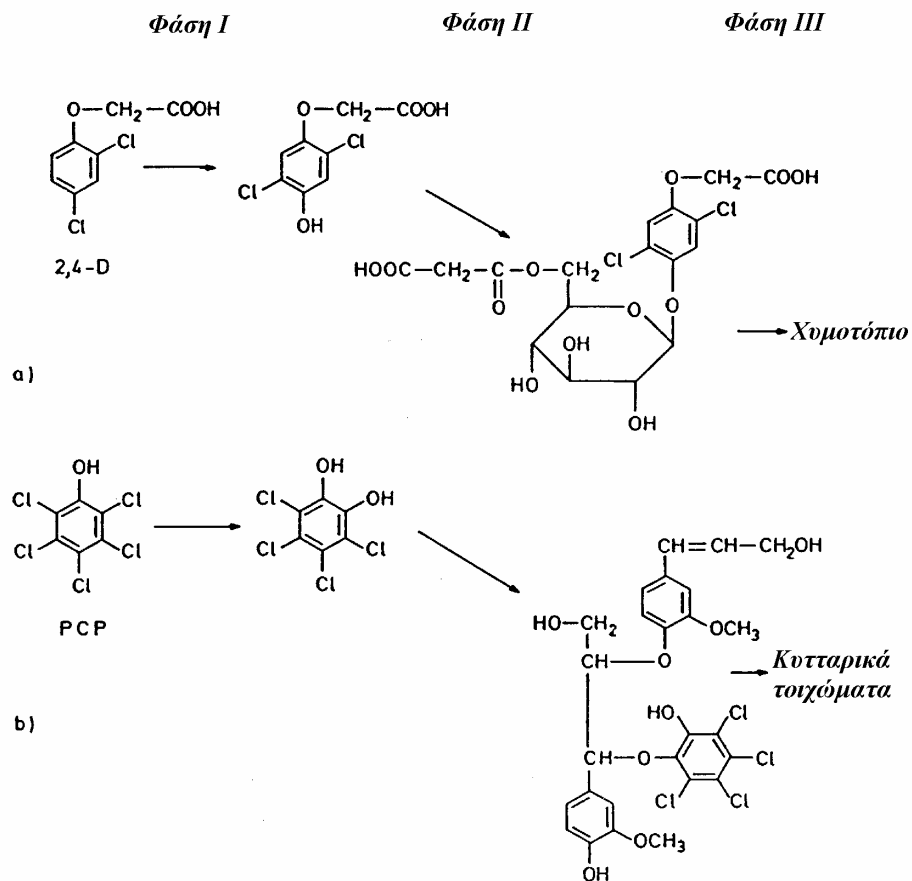
Η φάση I αποτελείται από αντιδράσεις μετασχηματισμού (transformation reactions), κατά τις οποίες εισάγονται στις ξενοβιοτικές ουσίες διάφορες λειτουργικές ομάδες (-OH, -SH, -NH₂) και οι κυριότεροι τύποι αντιδράσεων είναι η οξείδωση (oxidation), η απόσπαση (reduction) και η υδρόλυση (hydrolysis).

Η φάση II μπορεί να υποδιαιρεθεί σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τη διαλυτότητα ή μη (δέσμευση), των σχηματιζόμενων συζυγών (conjugates) ενώσεων. Πρόκειται για αντιδράσεις υποκαταστάσεως (πυρηνόφιλη και ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση) κατά τις πρέπει να υπάρχουν υποκαταστάτες τέτοιοι, ώστε να σταθεροποιείται το σχηματιζόμενο καρβανιόν (Alexandrou, 1984).

Η φάση III, περιλαμβάνει τις αντιδράσεις κατά τις οποίες πραγματοποιείται η συσσώρευση και διαμερισματοποίηση (compartmentation), των προϊόντων των παραπάνω αντιδράσεων, στους ιστούς.

Στο σχήμα 4.2 παρουσιάζονται οι τρεις φάσεις για το ζιζανιοκτόνο 2,4 D και για την ένωση πεντάχλωρο-φαινόλη (PCB). Το 2,4 D, στη φάση I των αντιδράσεων μεταβολισμού, υδροξυλιώνεται. Στη φάση II, μετατρέπεται σε D-γλυκοζίδιο και τελικά στη φάση III, εισέρχεται ως διαλυτή ένωση στο χυμοτόπιο των φυτικών κυττάρων.

Στο PCB, κατά τη φάση I, το Cl, αντικαθίσταται με -OH και στη φάση II, μετατρέπεται σε τετράχλωρο-ακετόλη. Κατά τη φάση III, δεσμεύεται από τη λιγνίνη των κυτταρικών τοιχωμάτων.



Σχήμα 4.2 (α) Μεταβολισμός του 2,4-διχλωροφαινόξυ-ακετικού οξέως (2,4 D) και (β) της πεντά-χλωρο-φαινόλης (PCP), σε φυτά σόγιας (Dieter et al., 1995).

Οι παραπάνω αντιδράσεις δεν είναι πλήρως τεκμηριωμένες και επιπλέον δεν είναι απόλυτα αντιληπτό αν οι αντιδράσεις στις φάσεις II και III, πραγματοποιούνται ταυτόχρονα ή διαδοχικά.

4.2 Ενζυμα που εμπλέκονται στο μεταβολισμό ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά

Ο μεταβολισμός των ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά περιλαμβάνει και ενζυμικές διεργασίες, ο ρόλος των οποίων δεν είναι πλήρως τεκμηριωμένος (Chappell, 1997). Υπάρχουν ενδείξεις ότι τα ένζυμα που χρησιμοποιούν τα φυτά για το μεταβολισμό των ξενοβιοτικών ουσιών, προσομοιάζουν με αυτά που χρησιμοποιούν για το δευτερογενή μεταβολισμό τους καθώς και με αυτά που χρησιμοποιούνται από τα θηλαστικά.

Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται δύο ομάδες φυτικών ενζυμικών συστημάτων, το κυτόχρωμα P-450 και η γλουταθιόνη-S – τρανσφεράση (glutathione-S-transferase) καθώς και οι ενώσεις που μεταβολίζουν και οι φάσεις του μεταβολισμού στις οποίες τα συναντάμε. Τα συγκεκριμένα ενζυμικά συστήματα έχουν προσδιοριστεί και κατά το μεταβολισμό του συκωτιού στα θηλαστικά (Cunningham et al., 1996).

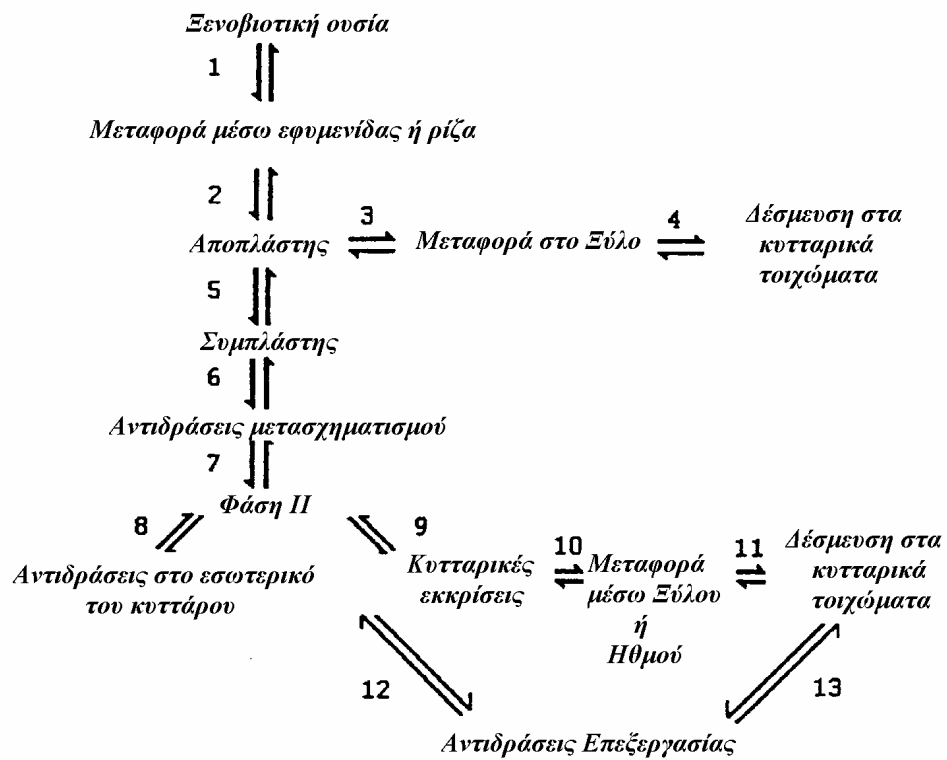
Πίνακας 4.2 Ενζυμικά συστήματα που έχουν προσδιοριστεί σε φυτικά κύτταρα (Dieter et al., 1995).

Ενζυμικό σύστημα	Ξενοβιοτικές ενώσεις	Φυσικά υποστρώματα
<i>Φάση I</i>		
Cytochrome P-450	4-Chloro-N-methylalaniline	Cinnamic acid, pterocarpanes
Carboxylesteres	Diethylhexyphthalate	Lipids, acetylcholine
<i>Φάση II</i>		
o-Glucosyltransferases	Chlorinated phenols	Flavonoids
o-Malonyltransferases	B-D-Glucosides	of Flavonoids, isoflavonoids
	pentaclorophenol	
N-Glucosyltransferases	Chlorinated anilines	Nicotinic acid
N-Malonyltransferases	Chlorinated anilines	1-Aminocyclopropylcarboxylic acid
Glutathione transferases	S- Fluoreidin, alachlor, atrazine	Cinnamic acid

4.3 Μοντελοποίηση των μεταβολικών διεργασιών στο εσωτερικό των φυτών.

Μέχρι σήμερα, δεν είναι διαθέσιμη μια λεπτομερής μαθηματική περιγραφή του μεταβολισμού των ξενοβιοτικών ουσιών στα φυτά. Ο λόγος βρίσκεται στο γεγονός ότι δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία για τις μεταβολικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στο εσωτερικών των φυτών (Cunningham et al., 1996).

Γενικά για τους σκοπούς της μοντελοποίησης, οι μεταβολικές διεργασίες περιγράφονται με απλά κινητικά μοντέλα. Ενδεικτικά οι αντιδράσεις που περιγράφονται στο σχήμα 4.1, μπορούν να περιγραφούν με μια σειρά επιμέρους αντιδράσεων, όπως αυτές που παρουσιάζονται στο σχήμα 4.3. Οι αντιδράσεις αυτές είναι αμφίδρομες και χαρακτηρίζονται από τους αντίστοιχους ρυθμούς. Για κάθε επιμέρους αντίδραση, θεωρώντας συνθήκες δυναμικής ισορροπίας, οι ρυθμοί των αντιδράσεων αποτελούν σταθερές (Lindstrom et al., 1991). Είναι όμως αρκετά συνηθισμένο, κάθε επιμέρους αντίδραση, να αποτελείται από αρκετές άλλες επιμέρους αντιδράσεις και επομένως η μοντελοποίηση του μεταβολισμού απαιτεί πολύ προσεκτικά σχεδιασμένα πειράματα. Η πιο συνηθισμένη πρακτική είναι ο προσδιορισμός, εκείνου του σταδίου που καθορίζει το συνολικό ρυθμό των αντιδράσεων μεταβολισμού και μέσω αυτού προσδιορίζεται ο συνολικός ρυθμός μεταβολισμού.



Σχήμα 4.3 Απλό μοντέλο της κινητικής του φυτικού μεταβολισμού, όπως αυτός παρουσιάζεται στο σχήμα 4.1. Οι επιμέρους μεταβολικές διαδικασίες παρουσιάζονται με αριθμούς και τα βέλη δείχνουν τις αμφίδρομες αντιδράσεις (Dieter et al., 1995).

5. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΞΕΝΟΒΙΟΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΦΥΤΑ

5.1 Βασικές αρχές της μοντελοποίησης στα περιβαλλοντικά συστήματα

Σύμφωνα με τον Harvey, (Harvey, 1969), ‘τα μοντέλα είναι προσωρινές επινοήσεις, οι οποίες αναπαριστούν το πώς νομίζουμε ότι είναι ένα σύστημα ή το πώς οφείλει να είναι’. Γενικά, τα μοντέλα αποτελούν μια απλοποίηση της πραγματικότητας, στόχος των οποίων είναι να αυξήσουμε την αντίληψη μας σχετικά με τη δομή και τις αλληλοεπιδράσεις των επιμέρους στοιχείων, του συστήματος που μελετάμε. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμα μαθηματικά μοντέλα, τα οποία σχεδιάστηκαν για να περιγράψουν την μεταφορά και την τύχη των οργανικών χημικών ουσιών που ελευθερώνονται στο περιβάλλον.

Από τα προηγούμενα κεφάλαια, γίνεται αντιληπτό ότι η διατύπωση των μαθηματικών μοντέλων απαιτεί βαθιά γνώση των φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών που επικρατούν στο σύστημα που μελετάται. Όπως αναφέρει και ο Gilchrist, (Gilchrist, 1984), ‘Η διαδικασία της μοντελοποίησης ξεκινάει με ιδέες, εμπειρία και ένα γραφείο γεμάτο με τη σχετική βιβλιογραφία’.

Κατά την μοντελοποίηση των περιβαλλοντικών συστημάτων δύο είναι οι κύριες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται (Trapp and Matthies, 1998):

- Η μηχανιστική μέθοδος (mechanistic method), βασιζόμενη σε φυσικοχημικές και βιολογικές θεωρίες και διαδικασίες.
- Η εμπειρική μέθοδος (empiric ή data based method), η οποία χρησιμοποιεί δεδομένα πειραματικών μετρήσεων.

Η ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων με τη μηχανιστική μέθοδο, μπορεί να υποδιαιρεθεί σε 2 επί μέρους προσεγγίσεις:

- Την υδροδυναμική προσέγγιση, η οποία χρησιμοποιεί τις αρχές των διαδικασιών της συμμεταφοράς και διασποράς, σε μία ή περισσότερες διαστάσεις, καταλήγοντας σε μερικές διαφορικές εξισώσεις. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί η περιγραφή της μεταφοράς της ζώνης ρύπανσης σε υπόγεια νερά και στην ατμόσφαιρα.
- Η προσέγγιση της κινητικής των αντιδράσεων (reaction kinetic approach), χρησιμοποιεί τους βιοχημικούς μετασχηματισμούς που υφίστανται οι

οργανικές ουσίες στο περιβάλλον. Η προσέγγιση αυτή χρησιμοποιεί στοιχεία της θεωρίας ανάλυσης συστημάτων (System analysis).

Η εμπειρική μέθοδος είναι πολύ χρήσιμη για εκείνες τις διαδικασίες και τα συστήματα που τα διακρίνει η έντονη πολυπλοκότητα. Στα συστήματα αυτά είναι πολύ δύσκολη η λεπτομερής περιγραφή των φυσικοχημικών διεργασιών και συνήθως χρησιμοποιούνται εμπειρικές σχέσεις βασισμένες σε πειραματικές μετρήσεις. Τυπικό παράδειγμα είναι η προσρόφηση οργανικών χημικών ουσιών στα χουμικά συστατικά του εδάφους.

5.2 Πρακτικές σωστής μοντελοποίησης

Η εφαρμογή των μαθηματικών μοντέλων στα περιβαλλοντικά συστήματα έχει τους παρακάτω στόχους (Wagner and Matthies, 1996):

- Να καθορίσει τις συγκεντρώσεις των οργανικών ουσιών-στόχων, στα βιοτικά και αβιοτικά διαμερίσματα του συστήματος.
- Να προβλέψει τη μελλοντική συμπεριφορά τους
- Να συμβάλει στην κατανόηση των διαδικασιών μεταφοράς και των παραμέτρων που την ελέγχουν.

Προκειμένου να επιτευχθούν οι παραπάνω στόχοι προτείνονται τα παρακάτω βήματα (Shape et al., 1995; Trapp and Matthies, 1998):

Καθορισμός του σκοπού του μοντέλου.

Αρχικά πρέπει να διευκρινιστεί η ερώτηση , που πρόκειται να απαντηθεί. Το περιβαλλοντικό σύστημα που μελετάται, πρέπει να προσδιοριστεί , να καθοριστεί η χημική ένωση που θα μελετηθεί και υπό ποιές συνθήκες.

Προσδιορισμός των φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών

Οι πιο συνηθισμένες διαδικασίες που μελετώνται είναι ο τρόπος απελευθέρωσης του ρυπαντή (στιγμιαίος ή συνεχής), η μεταφορά μέσω διάχυσης, συμμεταφοράς ή διασποράς, η διαδικασία της ρόφησης του ρυπαντή και τέλος ο μετασχηματισμός και η βιοδιάσπαση.

Διατύπωση των μαθηματικών εξισώσεων για τις επιμέρους διαδικασίες και δημιουργία του μοντέλου.

Οι διαδικασίες οι οποίες περιγράφουν το σύστημα που μελετάται, πρέπει να διατυπωθούν σε μαθηματικές σχέσεις. Το μοντέλο συνήθως αποτελείται από ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων.

Αναζήτηση δεδομένων

Η διατύπωση των μαθηματικών μοντέλων απαιτεί δεδομένα για την χημική ουσία που μελετάται (πχ. διαλυτότητα, ταχύτητα ροής).

Ρύθμιση (calibration) και επαλήθευση (verification), της δομής του μοντέλου

Η ρύθμιση του μοντέλου, περιλαμβάνει τη σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων που δίνει το μοντέλο με πειραματικά αποτελέσματα. Αρχικά, οι συντελεστές και οι παράμετροι που χρησιμοποιεί το μοντέλο επιλέγονται από τη βιβλιογραφία ή από εργαστηριακά πειράματα. Στη συνέχεια πραγματοποιείται στατιστική σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με τα πειραματικά αποτελέσματα. Αν το στατιστικό λάθος που προκύπτει βρίσκεται εντός αποδεκτών επιπέδων, τότε το μοντέλο θεωρείται ρυθμισμένο. Διαφορετικά οι παράμετροι του μοντέλου πρέπει να τροποποιηθούν κατά τέτοιο τρόπο, ώστε τα αποτελέσματα να βρίσκονται εντός αποδεκτών ορίων.

Η επαλήθευση του μοντέλου, περιλαμβάνει τη στατιστική σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με ένα δεύτερο σύνολο πειραμάτων πεδίου. Στην περίπτωση αυτή, οι παράμετροι του μοντέλου παραμένουν σταθερές, όπως προσδιορίστηκαν στο στάδιο της ρύθμισης.

Ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου (sensitivity analysis)

Συνήθως τα αποτελέσματα των μαθηματικών μοντέλων εξαρτώνται από ένα μικρό αριθμό παραμέτρων εισαγωγής. Η ευαισθησία των παραμέτρων εξαρτάται από περιβαλλοντικά και βιοχημικά δεδομένα και θα πρέπει να προσδιοριστεί για το συγκεκριμένο πρόβλημα. Ένας τρόπος προσδιορισμού της ευαισθησίας των παραμέτρων είναι η πραγματοποίηση μικρών μεταβολών (πχ 10%), στις τιμές τους και η συσχέτιση τους με τα αποτελέσματα του μοντέλου. Οι ευαίσθητες παράμετροι παρουσιάζουν υψηλή συσχέτιση με τα αποτελέσματα.

Επικύρωση του μοντέλου (validation)

Η επικύρωση του μοντέλου συνεπάγεται την επιστημονική αποδοχή ότι:

- ο Το μοντέλο περιλαμβάνει όλες τις βασικές διαδικασίες του συστήματος.
- ο Οι διαδικασίες έχουν διατυπωθεί με σωστό τρόπο.
- ο Το μοντέλο είναι κατάλληλο για το σκοπό που δημιουργήθηκε.

Ανάλυση αβεβαιότητας (uncertainty analysis)

Η αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων των μαθηματικών μοντέλων προέρχεται τόσο από τη διακύμανση που παρουσιάζουν τα δεδομένα εισαγωγής (στοχαστικό σφάλμα) όσο και από υπεραπλουστεύσεις των περιγραφόμενων διαδικασιών (συστηματικό σφάλμα). Το στοχαστικό σφάλμα μπορεί να εκτιμηθεί μέσω στοχαστικών μεθόδων (πχ. Monte Carlo Analysis), ενώ ο προσδιορισμός των συστημάτων σφαλμάτων παρουσιάζει μεγαλύτερες δυσκολίες.

Γενικά πρέπει να γίνει κατανοητό ότι τα μαθηματικά μοντέλα δεν αποτελούν υποκατάστατο της σκέψης αλλά στην ουσία αποτελούν μια υπόθεση, η οποία πρέπει να εξεταστεί μέσω πειραμάτων.

5.2 Μαθηματικά μοντέλα για την πρόσληψη και το μεταβολισμό οργανικών χημικών ουσιών από τα φυτά.

Στη βιβλιογραφία υπάρχει ένας αρκετά μεγάλος αριθμός αναφορών με την πρόσληψη οργανικών χημικών ουσιών από τα φυτά, όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 5.1. Η χρησιμοποίηση όμως μαθηματικών μοντέλων για την περιγραφή της διαδικασίας της πρόσληψης παρουσιάζει ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια (Shimp et al., 1993).

Πίνακας 5.1 Φυτικά είδη που προσλαμβάνουν διάφορες κατηγορίες ξενοβιοτικών οργανικών ενώσεων (κυρίως ζιζανιοκτόνα) (Paterson et al., 1990).

Ένωση	Φυτά που έχουν βρεθεί να την προσλαμβάνουν	Ένωση	Φυτά που έχουν βρεθεί να την προσλαμβάνουν
PAHs [pyrene, naphthalene, anthracene, fluorene]	Σιτάρι, Παντζάρι, Μηλιά, Μπανανιά, Ανανάς, Φουντουκιά, Πεύκο, Δρυς	Triazines [Atrazine, Triazine]	Παντζάρι, Μαρούλι, Πιπεριά, Ντομάτα
Organochlorines [DDT, DDE, Endrin]	Σιτάρι, Φασολιά, Κάρδαμο, Δρυς	Ureas [Uracil, Phenyl urea]	Καλαμπόκι, Λινάρι, Φακή, κάρδαμο
Alcohols/Phenols/Esters	Κριθάρι, Βαμβάκι, Καουτσούκ, Ντομάτα	Esters [Methyl sylfones]	Κριθάρι, Μαρούλι, Καουτσούκ, Ντομάτα
Nitrogen Compounds [Aniline, Oxamyl, Nitriline, Nitrobenzen]	Κριθάρι, Σόργο, Φασόλι, Σόγια, Πατάτα	Organophosphorus Compounds [Diazon, glyphosate]	Ρύζι, Κρεμμύδι, Σόγια
Carbamates [Benomyl, Aminocarb]	Σόγια, Κριθάρι, Καλαμπόκι, Μαρούλι.	Benzoic Acid	Αγγούρι
Phenoxy acids [2,4-D]	Κριθάρι, αγγούρι, Σόγια, ντομάτα	Isoprothiolane	Ρύζι

Δύο είναι οι κύριες προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται στην μοντελοποίηση της πρόσληψης οργανικών ουσιών από τα φυτά. Η πρώτη προέρχεται από το χώρο της εδαφολογίας και επικεντρώνεται στην πρόσληψη κυρίως εντομοκτόνων και φυτοφαρμάκων. Η δεύτερη προσέγγιση προέρχεται από την προσπάθεια να γίνουν αντιληπτά τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στα φυτά.

Μια από τις πρώτες αναφορές σχετικά με την μοντελοποίηση της μεταφοράς στον ηθμό των φυτών πραγματοποιήθηκε από τον Eschrich και τους συνεργάτες του (Shimp et al., 1993). Στα πειράματα τους μετρήθηκε η διάχυση υπό συνθήκες μη

δυναμικής ισορροπίας σε λεπτούς σωλήνες με νερό και διάλυμα ζαχαρόζης διατυπώνοντας τη θεωρία Munch Pressure Flow.

Οι Christy και Ferrier, (Ferrier and Christy, 1975), παρατήρησαν ότι η ροή στον ηθμό προσομοιάζει περισσότερο με διαδικασία υπό συνθήκες δυναμικής ισορροπίας και όχι με απευθείας εξισορρόπηση εισροών και εκροών.

Με άρθρο τους ο Tyree και οι συνεργάτες του, (Tyree et al., 1979), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το ξύλο, ως αγωγός μεταφοράς διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά οργανικών ουσιών.

Ο Boersma και οι συνεργάτες του, (Boersma et al., 1988), ανέπτυξαν ένα μαθηματικό μοντέλο κατά το οποίο φυτά σόγιας χωρίστηκαν σε τρία επιμέρους διαμερίσματα, στη ρίζα, στο βλαστό και στο φύλλωμα και συσχετίστηκαν με το εδαφικό διάλυμα. Κάθε διαμέρισμα θεωρήθηκε ότι προσομοιάζει με δεξαμενή με ομοιόμορφη συγκέντρωση. Η πρόσληψη των χημικών ουσιών μοντελοποιείται χρησιμοποιώντας κατάλληλους συντελεστές συμμετοχής (partition coefficient). Για διαφορετικά στάδια μεταφοράς ορίστηκαν οι συντελεστές RCF και TSCF. Η μεταφορά των ξενοβιοτικών ουσιών βρέθηκε ότι είναι συνάρτηση κυρίως της λιποφιλικότητας καθώς και της διαλυτότητας τους στο νερό.

Βασιζόμενοι στην εργασία του Boersma και των συνεργατών του διάφοροι άλλοι ερευνητές ανέπτυξαν μοντέλα πρόσληψης χρησιμοποιώντας τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων (Ryan et al., 1988; Schramm and Hutzinger, 1990; Topp et al., 1986; Trapp and Matthies, 1995; Trapp et al., 1994).

Το μειονέκτημα των παραπάνω αναφορών είναι ότι αναφέρονται σε εργαστηριακά πειράματα. Ο τομέας της μοντελοποίησης της πρόσληψης οργανικών ουσιών από τα φυτά, παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον για πειράματα πεδίου.

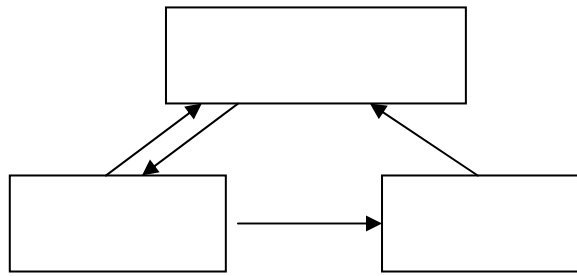
5.3 Βασικές έννοιες και ορισμοί για την ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου πρόσληψης οργανικών ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά

5.3.1 Θεωρία της Ανάλυσης Συστημάτων

Το φυσικό περιβάλλον αποτελεί ένα εξαιρετικά πολύπλοκο δομημένο και δυναμικό σύστημα. Διάφοροι περιβαλλοντικοί παράγοντες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, όπως για παράδειγμα η ατμόσφαιρα, το νερό, η ηλιακή ακτινοβολία, η βαρύτητα, η θερμοκρασία, επηρεάζοντας τη συμπεριφορά των χημικών ουσιών.

Η θεωρία της Ανάλυσης Συστημάτων (Compartmental Analysis) χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη συμπεριφορά πολύπλοκων συστημάτων και η εφαρμογή της επεκτείνεται και σε τομείς, όπως η βιολογία, η φαρμακευτική και η οικονομία (Matis and Wherly, 1994). Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, το σύστημα που μελετάται, υποδιαιρείται σε ένα αριθμό επί μέρους συστημάτων, τα οποία ονομάζονται διαμερίσματα (compartments ή pools). Τα διαμερίσματα αυτά θεωρούνται ότι είναι ομοιογενή, πλήρως ανανεμιγμένα και ότι ανταλλάσσουν χημικές ουσίες και ενέργεια τόσο μεταξύ τους όσο και με το περιβάλλον, ενώ η εσωτερική τους δομή αγνοείται. (Jacquez, 1972).

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος αναπαράστασης των διαμερισμάτων του συστήματος καθώς και των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων, πραγματοποιείται μέσω διαγραμμάτων. Στα διαγράμματα αυτά, (σχήμα 5.1), τα διαμερίσματα συμβολίζονται με κουτιά και οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις με βέλη. Εναλλακτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν διανύσματα και τεχνικές της γραμμικής άλγεβρας (Luenberger, 1979).



Σχήμα 5.1 Αναπαράσταση συστήματος με τρία διαμερίσματα. Τα βέλη συμβολίζουν τις αλληλοεπιδράσεις μεταξύ των διαμερισμάτων.

Στην θεωρία της Ανάλυσης συστημάτων, οι βασικές εξισώσεις μπορούν να αναπτυχθούν είτε με όρους συγκεντρώσεων των ουσιών είτε με όρους της ολικής μάζας σε κάθε διαμέρισμα. Οι ποσότητες αυτές ονομάζονται μεταβλητές κατάστασης (state variables), του συστήματος και υπακούουν σε ορισμένους νόμους χαρακτηριστικούς για το κάθε σύστημα. Στους νόμους αυτούς, εκτός από τις μεταβλητές κατάστασης εμπλέκονται και οι παράμετροι του συστήματος (Jacquez, 1972).

Έστω, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, οι μεταβλητές κατάστασης ενός συστήματος. Με τη βοήθεια των διαφορικών εξισώσεων μπορούμε να προσδιορίσουμε τη μεταβολή μιας μεταβλητής σε σχέση με τις υπόλοιπες. Για παράδειγμα, η εξίσωση για τη μεταβλητή x_i , θα είναι:

$$\frac{dx_i}{dt} = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Η συνάρτηση στο δεξιό τμήμα της παραπάνω εξίσωσης, μπορεί πάντα να γράφεται ως άθροισμα όρων κάθε ένας από τους οποίους περιγράφει μια μεμονωμένη διαδικασία, η οποία συμβαίνει στο σύστημα.

Για κάθε διαμέρισμα του συστήματος ισχύει η αρχή διατήρησης της μάζας, δηλαδή, η μεταβολή της μάζας $\Delta m(t)$, στο χρονικό διάστημα Δt εντός του διαμερίσματος ισούται με τις εισροές μείον τις εκροές. Μαθηματικά αυτό εκφράζεται ως:

$$\Delta m(t) = \{ \text{Εισροές}(t) - \text{Εκροές}(t) \} \Delta t$$

Θεωρώντας ότι οι εισροές και οι εκροές μεταβάλλονται με το χρόνο, η μάζα τη χρονική στιγμή $t = t_0 + \Delta t$ με $m_0 = m(t_0)$ θα είναι:

$$m(t) = m_0 + \Delta m(t) = m_0 + \{ \text{εισροές}(t) - \text{εκροές}(t) \} \Delta t$$

Επομένως για συνεχείς διαδικασίες θα ισχύει:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \{ \Delta m(t)/\Delta t \} = dm(t)/dt = \text{εισροές} - \text{εκροές}$$

Υποθέτοντας ότι, οι εισροές είναι ανεξάρτητες από τη μάζα $m(t)$, και οι εκροές ανάλογες της μάζας $m(t)$, δηλαδή:

$$\text{Εισροές} = I(t)$$

$$\text{Εκροές} = -km(t), \text{ η παραπάνω εξίσωση γίνεται:}$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \{ \Delta m(t)/\Delta t \} = dm(t)/dt = I(t) - km(t)$$

Αν C , η μάζα της ουσίας ανά μονάδα όγκου V , τότε η προηγούμενη εξίσωση γίνεται:

$$dC(t)/dt = I(t) - kC(t),$$

η οποία είναι γραμμική διαφορική εξίσωση, πρώτης τάξεως, με σταθερός συντελεστή k και εξωτερική συνάρτηση εισαγωγής $I(t)$. Η επίλυση της εξίσωσης αυτής εξαρτάται από την αρχική τιμή $C(t_0)=C_0$ και τη συνάρτηση $I(t)$.

Στην περίπτωση συστήματος n διαμερισμάτων, οδηγούμαστε στην επίλυση συστήματος n γραμμικών διαφορικών εξισώσεων.

Η θεωρία και η εφαρμογή της Ανάλυσης Συστημάτων, μπορεί να εξεταστεί υπό το πρίσμα τριών βασικών σταδίων (Jacquez, 1972):

- Το πρώτο περιλαμβάνει την ανάπτυξη εφαρμόσιμου μοντέλου για κάθε σύστημα που μελετάται. Το γεγονός αυτό προϋποθέτει σημαντική γνώση του επιστημονικού τομέα στον οποίο ανήκει το σύστημα.
- Το δεύτερο στάδιο σχετίζεται με ανάπτυξη της αναλυτικής θεωρίας του συστήματος, με τη βοήθεια των μαθηματικών.

- ο Το τρίτο και συνήθως το δυσκολότερο στάδιο, είναι το λεγόμενο αντίστροφο πρόβλημα (inverse problem), κατά το οποίο πρέπει να εξεταστεί τι είδους δεδομένα απαιτούνται και πως αυτά θα χρησιμοποιηθούν ώστε να εκτιμηθούν οι παράμετροι που χρησιμοποιεί το μοντέλο.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ποιότητα ενός μοντέλου δεν καθορίζεται από τον αριθμό των εξισώσεων που το περιγράφουν, αλλά από τη συμβολή του στην επιστημονική γνώση (Veerkamp and Wolf, 1996). Το γεγονός αυτό συνεπάγεται ότι ο αριθμός των διαμερισμάτων θα πρέπει να είναι ο μικρότερος δυνατός και το μοντέλο θα πρέπει να περιλαμβάνει τις πιο σημαντικές διαδικασίες.

5.3.2 Συντελεστής συμμετοχής

Όταν μια ουσία διαλύεται σε δύο γειτονικές, μη αναμειγνύομενες φάσεις μέχρι κορεσμού, τότε ο λόγος των συγκεντρώσεων στις φάσεις αυτές έχει συγκεκριμένη τιμή, η οποία εξαρτάται από την ουσία (Matthies et al., 1987; Trapp, 1995).

Σε αυτήν την τιμή, η τάση διαφυγής της ουσίας (fugacity), δηλαδή η ικανότητα της να 'αποδρά' από τον αέρα ή το νερό, είναι η ίδια και για τις δύο φάσεις. Το σύστημα τότε βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία (Mackay, 1979).

Η έννοια του συντελεστή συμμετοχής, K , εισάγεται από τη θερμοδυναμική και ορίζεται ως:

$$K_{ij} = \frac{C_i}{C_j} \quad (5.1)$$

όπου:

K : ο συντελεστής συμμετοχής (kg/m^3 προς kg/m^3)

C : η συγκέντρωση της ουσίας στην ισορροπία (kg/m^3)

i,j : δείκτες για τις γειτονικές φάσεις.

Η συμμετοχή ενός υγρού μεταξύ της ατμόσφαιρας και του νερού περιγράφεται από τη σταθερά του Henry και μπορεί να υπολογιστεί από τη διαλυτότητα της ουσίας στο νερό και από την πίεση των κορεσμένων ατμών (Lynman et al., 1990):

$$H = \frac{P_s}{S} \quad (5.2)$$

όπου: H: η σταθερά του Henry (Pa m³mol⁻¹)
P_s: η πίεση κεκορεσμένων ατμών (Pa)
S: η διαλυτότητα στο νερό (mol m⁻³).

Επομένως, ο συντελεστής συμμετοχής, K_{AW} (πίνακας 5.2), μιας ουσίας στον αέρα και στο νερό δίνεται από τη σχέση:

$$K_{AW} = \frac{H}{RT} = \frac{C_A}{C_W} \quad (5.3)$$

όπου: C_A, η συγκέντρωση ισορροπίας στην ατμόσφαιρα (kg m⁻³)
C_W, η συγκέντρωση ισορροπίας στο νερό (kg m⁻³)
T, η απόλυτη θερμοκρασία (K)
R, η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹).

Πίνακας 5.2 Τιμές του συντελεστή K_{AW}, για ορισμένες ξενοβιοτικές ενώσεις (Matis and Wherly, 1994).

Ρυπαντής	K _{AW}
2,3,7,8-TCDD (διοξίνη)	0,0015
DDT	2.14x10 ⁻³
Atrazine	8.05x10 ⁻⁹
PCB	0.0076
HCB (Εξαχλωρο-βενζένιο)	0,054
TCE	0.5

Με παρόμοιο τρόπο, ορίζεται και ο συντελεστής συμμετοχής K_{ow} , ο οποίος περιγράφει τη συμμετοχή μιας ουσίας μεταξύ της οκτανόλης και του νερού:

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w} \quad (5.4)$$

όπου: C_o , η συγκέντρωση της ουσίας στην οκτανόλη (kg m^{-3})
 C_w , η συγκέντρωση της ουσίας στο νερό (kg m^{-3}).

Η προσρόφιση μιας ουσίας σε στερεά τεμαχίδια, περιγράφεται από την εμπειρική εξίσωση του Freundlich (Tinsley, 1979):

$$\frac{x}{m_M} = kC_w^{1/n} \quad (5.5)$$

όπου: x : το προσροφημένο ποσό της χημικής ουσίας (gr)
 m_M : η μάζα του προσροφητή M (gr)
 C_w : η συγκέντρωση ισορροπίας στην υδατική φάση (gr cm^{-3})
 n : συντελεστής του Freundlich.

Για μικρές συγκεντρώσεις της χημικής ουσίας, οι τιμές του συντελεστή n , είναι πολύ κοντά στην μονάδα (Tinsley, 1979). Στην περίπτωση αυτή ο συντελεστής του Freundlich, ονομάζεται και συντελεστής κατανομής (distribution coefficient), kd , ανάμεσα στο έδαφος και το νερό και ισχύει:

$$x/m_M = C_M = kdC_w \quad (5.6)$$

όπου: C_M : η συγκέντρωση της ουσίας που προσροφήθηκε στο έδαφος (gr/gr)

Το έδαφος αποτελείται από την υγρή, στερεή και αέρια φάση. Επομένως ο συντελεστής συμμετοχής μιας ουσίας ανάμεσα στο έδαφος και στο νερό, K_{BW} , δίνεται από την παρακάτω σχέση (Trapp, 1995):

$$K_{BW} = C_B/C_w = \rho_B kd + \theta + (\varepsilon - \theta) K_{AW} \quad (5.7)$$

όπου: C_B : η συγκέντρωση ισορροπίας στα εδαφικά τεμαχίδια (kg m^{-3})
 C_W : η συγκέντρωση ισορροπίας στο εδαφικό διάλυμα (kg m^{-3})
 θ : η ογκομετρική περιεκτικότητα του εδάφους σε νερό
 E : το ολικό πορώδες
 ρ_B : η πυκνότητα του εδάφους (gr cm^{-3}).

Η ρόφηση υδρόφοβων οργανικών χημικών ουσιών από το έδαφος, είναι ανάλογη της περιεχόμενης οργανικής ουσίας (Karickhoff, 1981):

$$k_d = K_{OC} OC \quad (5.8)$$

όπου: K_{OC} : ο συντελεστής συμμετοχής μεταξύ οργανικού άνθρακα και νερού
 OC : η περιεχόμενη οργανική ουσία στο έδαφος (gr /gr).

Πειραματικά έχει βρεθεί ότι ο συντελεστής K_{OC} , σχετίζεται με το συντελεστή K_{OW} , σύμφωνα με την παρακάτω σχέση (Karickhoff, 1981):

$$K_{OC} = 0,411 K_{OW} \quad (5.9)$$

5.3.3 Διαδικασίες μεταφοράς

Η κατάσταση ισορροπίας, όπως περιγράφεται από τους συντελεστές συμμετοχής προϋποθέτει συνθήκες πλήρους ανάμειξης. Οι συνθήκες πλήρους ανάμειξης με τη σειρά τους προϋποθέτουν τη μεταφορά μάζας της διαλυμένης ουσίας εντός των φάσεων και κατά μήκος των οριακών περιοχών. Στην περίπτωση των φυτών, οι οργανικές χημικές ουσίες μεταφέρονται και προσλαμβάνονται μέσω παθητικών διεργασιών και κυρίως μέσω της διάχυσης (diffusion) και της συµμεταφοράς (advection).

Ο πρώτος νόμος του Fick για τη διάχυση, αναφέρει ότι η μάζα που διαχέεται από μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης σε μια άλλη γειτονική χαμηλότερης συγκέντρωσης, είναι ανάλογη της διαφοράς των συγκεντρώσεων (Καρατζάς, 1999):

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (5.10)$$

όπου: F : η ροή μάζας ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
 D : ο συντελεστής διάχυσης ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 dC/dx : η κλίση της συγκέντρωσης ($\text{kg m}^{-3} \text{m}^{-1}$).

Στην περίπτωση μονοδιάστατης διάχυσης, η καθαρή ροή μάζας της ουσίας, N (kg s^{-1}), μέσω μιας επιφάνειας A (m^2), πάχους Δx (m) με δεδομένη μεταβολή συγκεντρώσεων ΔC (kg m^{-3}) δίνεται από τη σχέση :

$$N = F A = - A D \Delta C / \Delta x \quad (5.11)$$

Το αρνητικό πρόσημο, δηλώνει ότι η κίνηση πραγματοποιείται από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης προς περιοχές χαμηλότερης συγκέντρωσης.

Ο συντελεστής διάχυσης D , στα αέρια έχει τιμές μεταξύ $10^{-5} - 10^{-4}$ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), για τα υγρά περίπου $10^{-9} - 10^{-8}$ και για τα στερεά περίπου 10^{-14} (Trapp, 1995).

Σε πορώδη υλικά, η διάχυση δε μπορεί να προχωρήσει τόσο γρήγορα όσο στο νερό, διότι τα ιόντα πρέπει να ακολουθήσουν μακρύτερες διαδρομές καθώς ταξιδεύουν γύρω από τους πόρους. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται η πραγματική σταθερά διάχυσης, D_{eff} (effective diffusion coefficient) και ορίζεται ως (Καρατζάς, 1999):

$$D_{\text{eff}} = \omega D \quad (5.12)$$

Όπου: ω : μια σταθερά που σχετίζεται με την ελικοειδή κίνηση των ιόντων (στρεβλότητα)

Ο λόγος μεταξύ του συντελεστή διάχυσης D και του μήκους Δx , ονομάζεται conductance (σταθερά περατότητας ή αγωγιμότητα), g (m/s) και αποτελεί μέτρο της ταχύτητας της ανταλλαγής μεταξύ των φάσεων. Η αντίστροφη ποσότητα της αγωγιμότητας ονομάζεται αντίσταση (resistance), r (s/m) (Gates, 1980).

Κατά τη συμμεταφορά (advection), οι διαλυμένες ουσίες μεταφέρονται μέσω της ροής του ίδιου του μέσου εντός του οποίου είναι διαλυμένες. Αν η συγκέντρωση της ουσίας είναι C , η ταχύτητα ροής u (m s^{-1}), και η κάθετη στη ροή επιφάνεια είναι A , τότε η ροή μάζας F , είναι: $F = A u C$, για μονοδιάστατη ροή.

Η αντίστοιχη εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της συγκέντρωσης είναι (Καρατζάς, 1999):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.13)$$

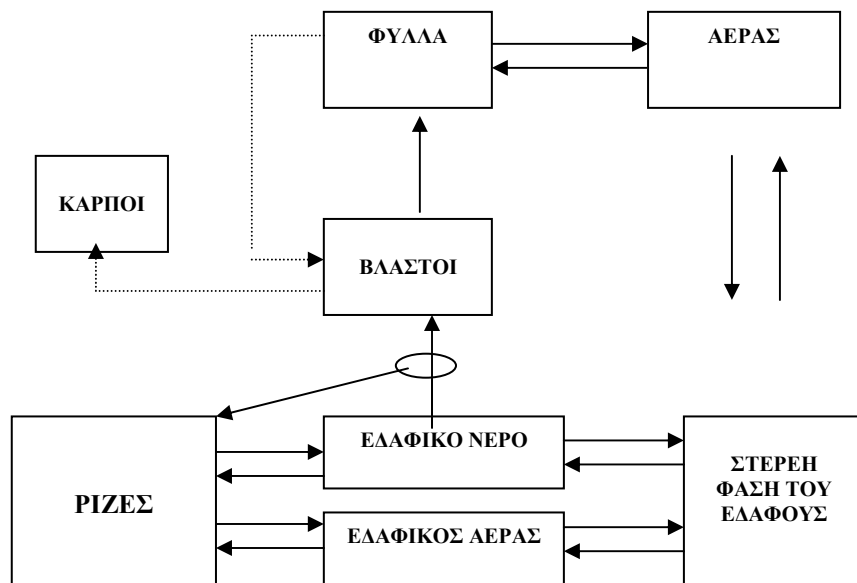
Γενικά, η διάχυση και η συμμεταφορά είναι παγκόσμιες διεργασίες και εμφανίζονται σε όλα τα περιβαλλοντικά μέσα. Η περιγραφή τους αποτελεί τη βάση για πάρα πολλά μοντέλα μεταφοράς χημικών ουσιών στο έδαφος, τον αέρα και το νερό (Bruggemann et al., 1991; Matthies et al., 1987; Trenkle and Munzer, 1987).

6. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΞΕΝΟΒΙΟΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΦΥΤΑ

6.1 Ανάπτυξη του μοντέλου

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται βήμα προς βήμα η ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου για την πρόσληψη οργανικών ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά. Το μοντέλο σχεδιάστηκε, από τους Trapp S., Mc Farlane G., και Matthies M., (Trapp et al., 1994), είναι γενικού τύπου και περιγράφει την πρόσληψη, το μεταβολισμό και τη συσσώρευση οργανικών ξενοβιοτικών ουσιών, στις ρίζες, τους βλαστούς, τους καρπούς και τα φύλλα χερσαίων φυτών. Στόχος του μοντέλου είναι η διατύπωση υποθέσεων, οι οποίες είναι δυνατόν να απαντηθούν μέσω πειραμάτων.

Στο σχήμα 6.1 παρουσιάζονται τα διαμερίσματα και οι διαδικασίες που περιλαμβάνει το μοντέλο.



Σχήμα 6.1 Οργάνωση του μοντέλου. Τα διπλά βέλη αντιστοιχούν σε ροή λόγω διάχυσης. Τα μονά βέλη αντιστοιχούν σε ροή στο Ξύλο και τα βέλη με διακεκομμένη γραμμή σε κίνηση στον ηθμό (Trapp et al., 1994).

Συνοπτικά, οι διαδικασίες που περιλαμβάνει το μοντέλο είναι:

- Ανταλλαγές μέσω διάχυσης μεταξύ ρίζας και εδάφους, τόσο στην αέρια όσο και στην υδατική φάση.
- Μεταφορά ουσιών στις ρίζες μέσω του ρεύματος διαπνοής (transpiration stream)
- Μεταφορά εντός του φυτού, μέσω του ρεύματος διαπνοής
- Ενσωμάτωση στους βλαστούς
- Μεταφορά μέσω του ρεύματος αφομοίωσης (assimilation stream)
- Ανταλλαγές μέσω διάχυσης μεταξύ του αέρα και των φύλλων
- Μεταβολισμός της ουσίας στο εσωτερικό του φυτού
- Αραίωση της συγκέντρωσης της ουσίας στο εσωτερικό του φυτού καθώς πραγματοποιείται αύξηση του φυτού (Dilution by growth).

Το μοντέλο βασίζεται σε δύο υποθέσεις οι οποίες απλοποιούν την ανάπτυξη του. Η πρώτη υπόθεση αναφέρει ότι , οι διαδικασίες μεταφοράς περιλαμβάνουν μόνο την παθητική μεταφορά μέσω διάχυσης και συμμεταφοράς. Η δεύτερη υπόθεση αναφέρει ότι η συμμετοχή της οργανικής ουσίας στους φυτικούς ιστούς και στο εδαφικό διάλυμα καθορίζεται από το περιεχόμενο λιπιδίων και νερού των ιστών του φυτού και από τη λιποφιλικότητα της ουσίας (εκφραζόμενη ως K_{ow}).

6.1.1 Συντελεστές συμμετοχής για τους φυτικούς ιστούς

Σε ρίζες, οι οποίες αναπτύσσονται σε υδατικά διαλύματα με οργανικούς ρυπαντές, έχει βρεθεί ότι η συγκέντρωση στους ιστούς αρχικά αυξάνει πολύ γρήγορα φτάνοντας σε μία τιμή, η οποία παραμένει σταθερή με το χρόνο. Η τιμή αυτή περιγράφεται από το συντελεστή RCF (RCF, μονάδες = mg/g χημικής ουσίας ανά g φυτικού ιστού προς mg/g χημικής ουσίας ανά ml εξωτερικού διαλύματος) (Shone and Wood, 1974).

Ο Briggs και οι συνεργάτες του, (Briggs et al., 1982), συσχέτισαν το συντελεστή RCF σε ρίζες κριθαριού με τη λιποφιλικότητα των χημικών ουσιών. Οι

ερευνητές αυτοί υπέθεσαν ότι ο συντελεστής RCF περιγράφει τη συμμετοχή της ουσίας μεταξύ του εξωτερικού διαλύματος, μιας υδατικής φάσης και μιας υδρόφοβης φάσης στις ρίζες.

Με βάση τα παραπάνω, η βασική εξίσωση που περιγράφει τη ρόφηση των οργανικών ουσιών στους φυτικούς ιστούς και συγκεκριμένα για την περίπτωση της ρίζας, μπορεί να γραφεί ως εξής (Trapp and Matthies, 1995):

$$K_{RW} = (W_R + I_R K_{OW}^b) \rho_R / \rho_W \quad (6.1)$$

Όπου: K_{RW} : ο συντελεστής συμμετοχής στο εξωτερικό διάλυμα

W_R : η περιεχόμενη συγκέντρωση νερού στις ρίζες (μάζα/ μάζα νωπού βάρους)

I_R : η περιεχόμενη συγκέντρωση σε λιπίδια στις ρίζες (μάζα/ μάζα νωπού βάρους)

b: συντελεστής διόρθωσης σχετικά με τις διαφορές μεταξύ των λιπιδίων στους ιστούς και την οκτανόλη.

ρ_R : η πυκνότητα των ριζών (μάζα / όγκο)

ρ_W : η πυκνότητα του εδαφικού διαλύματος ως προς το νερό.

Από τα πειραματικά δεδομένα του Briggs και των συνεργατών του, βρέθηκε ότι (Briggs et al., 1982):

$$K_{RW} = 0,82 + 0,03 K_{OW}^{0,77} \quad (6.2)$$

Επομένως η εξίσωση (6.1), από την εξίσωση (6.2), γίνεται :

$$K_{RW} = RCF \rho_R / \rho_W = (0,82 + 0,03 K_{OW}^{0,77}) \rho_R / \rho_W \quad (6.3)$$

Αν τα ρ_R και ρ_W είναι ίσα τότε ο συντελεστής K_{RW} ο ίδιος με το RCF. Η τιμή 0,82 αντιστοιχεί το περιεχόμενο σε νερό των ριζών και η τιμή 0,03 το αντίστοιχο περιεχόμενο σε λιπίδια..

Το πλεονέκτημα της εξίσωσης (6.1) είναι η δυνατότητα χρησιμοποίησης της σε διαφορετικά φυτικά είδη. Το περιεχόμενο σε νερό και λιπίδια των ριζών είναι παράμετροι που μπορούν να υπολογιστούν σχετικά εύκολα. Οι διαφορές που

υπάρχουν όσον αφορά το περιεχόμενο σε λιπίδια μεταξύ των διαφόρων φυτικών ειδών μπορούν να προσδιοριστούν με την παράμετρο b .

Στο παρόν μοντέλο χρησιμοποιούνται οι παρακάτω συντελεστές συμμετοχής:

- K_{RW} , μεταξύ ρίζας και εδαφικού διαλύματος
- K_{stxy} , μεταξύ βλαστών και διαλύματος στο ξύλο (xylem)
- K_{LW} , μεταξύ φύλλων και νερού
- K_{CW} , μεταξύ εφυμενίδας και νερού.

Όλοι οι συντελεστές συμμετοχής υπολογίζονται με την εξίσωση (6.1).

6.1.2 Κινητική της πρόσληψης και μεταφοράς

6.1.2.1 Πρόσληψη μέσω διάχυσης στις ρίζες

Η πρόσληψη χημικών ουσιών από τις ρίζες πραγματοποιείται μέσω δύο διεργασιών: της διάχυσης και της μεταφορά μάζας. Η διάχυση μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο στην αέρια όσο και στην υδατική φάση του εδάφους. Αν θεωρηθεί ότι η ρίζα έχει περίπου κυλινδρικό σχήμα, τότε η λύση του πρώτου νόμου της διάχυσης του Fick, δίνεται από την παρακάτω σχέση (Cambell, 1985):

$$g_R A = 2 L \pi D_{\text{eff}} / [\ln (R_2/R_1)] \quad (6.4)$$

όπου: g_R : η αγωγιμότητα ανάμεσα στο έδαφος και τη ρίζα (m/s)

A : η επιφάνεια της ρίζας (m^2)

L : το μήκος της ρίζας (m)

D_{eff} : η πραγματική σταθερά διάχυσης (m^2/s)

R_1 : η ακτίνα της ρίζας (m)

R_2 : το μήκος της ζώνης, στο οποίο δεν συμβαίνει διάχυση (m).

Η διαφορά R_2-R_1 , αντιπροσωπεύει το μήκος της διάχυσης ανάμεσα στις ρίζες και το έδαφος. Ο προσδιορισμός αυτής της διαφοράς είναι αρκετά δύσκολος και συνήθως δίνεται η τιμή 1mm (Trapp, 1995).

Η πραγματική σταθερά διάχυσης D_{eff} , ισούται με τη σταθερά μοριακής διάχυσης πολλαπλασιασμένη με το συντελεστή στρεβλότητας (tortuosity). Η

στρεβλότητα είναι δυνατόν να εκτιμηθεί από τον όγκο των εδαφικών πόρων και η D_{eff} από τις παρακάτω εξισώσεις (Cambell, 1985):

$$D_{\text{Weff}} = (\theta^{10/3}) / (\varepsilon^2) D_W \quad (6.5)$$

$$D_{\text{Aeff}} = [(\varepsilon - \theta)^{10/3}] / \varepsilon^2 D_A \quad (6.6)$$

Όπου: D_{Weff} και D_{Aeff} : η πραγματική σταθερά διάχυσης για εδαφικούς πόρους κορεσμένους με νερό και αέρα αντίστοιχα, (m^2/s)

θ : οι εδαφικοί πόροι κορεσμένοι με νερό

$\varepsilon - \theta$: εδαφικοί πόροι με αέρα,

ε : το ολικό πορώδες

D_W , D_A : οι συντελεστές μοριακής διάχυσης για το νερό και τον αέρα αντίστοιχα.

Η ροή μάζας (flux), N , υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας την εξίσωση (6.4) με τη διαφορά της συγκέντρωσης μεταξύ του εδάφους και τις ρίζας. Επειδή όμως το έδαφος, η ρίζα και το εδαφικό νερό είναι διαφορετικά μέσα πρέπει να υπολογιστούν και οι συντελεστές συμμετοχής. Έστω, C_W , η συγκέντρωση της ουσίας στο εδαφικό νερό, η οποία μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$C_W = C_B / K_{BW} \quad (6.5)$$

Όπου: C_B : η συγκέντρωση στο έδαφος (kg/m^2)

K_{BW} : ο συντελεστής συμμετοχής στο έδαφος και το νερό.

Για τη διάχυση ,στους εδαφικούς πόρους, οι οποίοι είναι κορεσμένοι με νερό θα ισχύει (Trapp, 1995):

$$N_{WR} = g_W A (C_W - C_R / K_{RW}) \quad (6.6)$$

Όπου : $g_W A = 2 L \pi D_{\text{Weff}} / [\ln (R_2/R_1)] \quad (6.7)$

Η N_{RW} , είναι η καθαρή ροή μάζας λόγω διάχυσης, ανάμεσα στο έδαφος και στην ρίζα, στους εδαφικούς πόρους κορεσμένους με νερό, C_R , η συγκέντρωση στις ρίζες και K_{RW} , ο συντελεστής συμμετοχής ανάμεσα στις ρίζες και το νερό.

Ανάλογα ορίζεται και η ροή μάζας, N_{AR} στους εδαφικούς πόρους με αέρα:

$$N_{AR} = g_A A K_{AW} (C_W - C_R / K_{RW}) \quad (6.8)$$

Όπου: $g_A A = 2 L \pi D_{Aeff} / [\ln (R_2/R_1)] \quad (6.9)$

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η ολική ροή μάζας, N_{DR} , λόγω διάχυσης μεταξύ του εδάφους και της ρίζας δίνεται από τη σχέση:

$$N_{DR} = N_{AR} + N_{WR} = 2 L \pi / [(\ln (R_2/R_1))] (K_{AW} D_{Aeff} + D_{Weff}) (C_W - C_R/K_{RW}) \quad (6.10)$$

Η σχετική σημασία των N_{RW} και του N_{AR} , εξαρτάται από το συντελεστή συμμετοχής K_{AW} (σταθερά του Henry). Επειδή η διάχυση στα αέρια είναι περίπου 10^4 φορές μεγαλύτερη από τα υγρά, η διάχυση στους εδαφικούς πόρους με αέρα είναι σημαντική για τιμές του K_{AW} μεγαλύτερες από 10^{-5} (Trapp, 1995).

6.1.2.2 Πρόσληψη και μεταφορά μέσω του ρεύματος διαπνοής

Η μεταφορά μάζας μέσω του ρεύματος διαπνοής του φυτού, N_T (kg/s), εξαρτάται από τη ροή του διαπνεόμενου νερού Q_W (m^3/s):

$$N_T = Q_W C_W \quad (6.11)$$

Η οργανική ουσία για να εισέλθει στο ξύλο, πρέπει να περάσει από το συμπλάστη της ενδοδερμίδας. Η είσοδος της ουσίας σχετίζεται με τη λιποφιλικότητα της και η σχετική συγκέντρωση της ουσίας στο ρεύμα διαπνοής και στο εξωτερικό διάλυμα εκφράζεται με το συντελεστή TSCF. Ο Briggs και οι συνεργάτες του, (Briggs et al., 1982), βρήκαν ότι ο TSCF, σε φυτά κριθαριού δίνεται από τη σχέση :

$$TSCF = 0,784 \exp [-(\log K_{OW} - 1,78)^2 / 2.44] \quad (6.12)$$

Η συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας στο διάλυμα του ξύλου, C_{xy} (kg/m^3) δίνεται από τη σχέση (Trapp, 1995):

$$C_{xy} = TSCF C_W \quad (6.13)$$

και η μετατόπιση μέσω του ρεύματος διαπνοής εντός του ξύλου, προς τους βλαστούς, N_{Tst} (kg/s) δίνεται από τη σχέση :

$$N_{Tst} = Q_W C_{xy} = Q_W TSCF C_W \quad (6.14)$$

Η ποσότητα της οργανικής ουσίας που δεν εισέρχεται στο φυτό με το ρεύμα διαπνοής αλλά εμποδίζεται από την ενδοδερμίδα, θεωρείται ότι παραμένει στις ρίζες και είναι ίση με:

$$N_{TR} = N_T - N_{Tst} = Q_W (1 - TSCF) C_W \quad (6.15)$$

Όπου : N_{TR} , η ροή μάζας (kg/s) της ένωσης μέσω του ρεύματος διαπνοής, που παραμένει στις ρίζες .

Προκείμενου να προσδιοριστεί η ποσότητα της οργανικής ένωσης που μετατοπίζεται στους βλαστούς και τα φύλλα μέσω του ρεύματος πραγματοποιούνται οι παρακάτω υποθέσεις:

Όταν οι οργανικές ουσίες εισέρχονται στους βλαστούς, η συγκέντρωσή τους καθορίζεται από τη συγκέντρωση που έχουν στο εδαφικό διάλυμα C_W και από το TSCF (εξίσωση 6.13)

Όταν απομακρύνονται από τους βλαστούς μέσω του ρεύματος διαπνοής, η συγκέντρωσή τους C_{xy} , βρίσκεται σε ισορροπία με τη συγκέντρωση στους βλαστούς. Δηλαδή :

$$C_{xy} = C_{st} / K_{stxy} \quad (6.16)$$

Όπου: K_{stxy} :ο συντελεστής συμμετοχής ως προς τους βλαστούς και το ξύλο.

Επομένως, η ροή μάζας στους βλαστούς N_{Tst} , μέσω του ρεύματος διαπνοής στο ξύλο δίνεται από τη σχέση:

$$N_{Tst} = Q_W TSCF C_W \quad (6.17)$$

και η ροή μάζας από τους βλαστούς στα φύλλα δίνεται από τη σχέση:

$$N_{TL} = Q_W C_{st} / K_{stxy} = Q_W C_{xy} \quad (6.18)$$

6.1.2.3 Μεταφορά μέσω του ρεύματος αφομοίωσης

Στην περίπτωση του ηθμού (phloem), η μόνη ροή μάζας που πραγματοποιείται είναι από τα φύλλα στους βλαστούς και στη συνέχεια στους καρπούς. Για τον υπολογισμό της ροής μάζας στον ηθμό πραγματοποιούνται οι ίδιες υποθέσεις όπως και στην περίπτωση του ξύλου. Δηλαδή, η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στον ηθμό βρίσκεται σε ισορροπία με αυτή των φύλλων ενώ η ροή μάζας πραγματοποιείται από τα φύλλα στους βλαστούς (Trapp, 1995):

$$N_{Pst} = Q_P C_L / K_{LW} \quad (6.19)$$

Όπου: Q_P : η ροή στο ρεύμα αφομοίωσης (kg/m³)

C_L : η συγκέντρωση στα φύλλα (kg/m³)

K_{LW} : ο συντελεστής συμμετοχής μεταξύ φύλλων και νερού στο ρεύμα αφομοίωσης.

Επίσης θεωρείται ότι , στους βλαστούς η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στον ηθμό λαμβάνει την ίδια τιμή με αυτή στο ξύλο και η ροή μάζας από τους βλαστούς, στους καρπούς, N_{PF} δίνεται από τη σχέση:

$$N_{PF} = Q_P C_{st} / K_{stxy} \quad (6.20)$$

6.1.2.4 Ανταλλαγές μεταξύ φυλλικής επιφάνειας και ατμόσφαιρας

Μέσω των φύλλων είναι δυνατόν να πραγματοποιείται εξάτμιση των χημικών ουσιών .Όταν η διαδικασία αυτή είναι βραδύτερη από την εξάτμιση του νερού, τότε πραγματοποιείται η συσσώρευση της χημικής ουσίας στην επιφάνεια των φύλλων (Trapp, 1995). Η παρεμπόδιση της διαδικασίας της εξάτμισης, η οποία συμβολίζεται με r (s/m), είναι δυνατόν να πραγματοποιείται λόγω των στοματίων, r_s , της εφυμενίδας , r_c καθώς και λόγω ατμοσφαιρικών συνθηκών, r_A .

Η εφυμενίδα των φύλλων είναι σχεδόν αδιαπέραστη από το νερό και επομένως η ολική αντίσταση μέσω των στοματίων r_s , μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση (Gates, 1980):

$$E = (P_A - h P_A) / \rho_s \quad (6.21)$$

Όπου: E: η ποσότητα των ατμών του νερού που απομακρύνονται από τα φύλλα, να μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$). Η ποσότητα αυτή μπορεί να υπολογιστεί από το ρεύμα διαπνοής Q_w και τη φυλλική επιφάνεια.

P_L : η συγκέντρωση κορεσμού των υδρατμών στο φύλλο στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. (kg/m^3)

P_A : η συγκέντρωση κορεσμού των υδρατμών στην ατμόσφαιρα

h: η σχετική υγρασία (%)

ρ_s : η ολική παρεμπόδιση της εξάτμισης των υδρατμών από τα στομάτια (s/m).

Υπολογίζοντας την παρεμπόδιση της εξάτμισης από τα στομάτια, για τους υδρατμούς r_{sw} , μπορεί να υπολογιστεί και η παρεμπόδιση για κάθε χημική ουσία X χρησιμοποιώντας το μοριακό της βάρος (MW) (Trapp and Matthies, 1995):

$$r_{sx} / r_{sw} = (MW_X / MW_W)^{0.5} \quad (6.22)$$

Στην περίπτωση της εφυμενίδας, πραγματοποιείται διάχυση της χημικής ουσίας μεταξύ του εσωτερικού των φύλλων και της ατμόσφαιρας. Όταν η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στην εξωτερική πλευρά της εφυμενίδας βρίσκεται σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα τότε ισχύει:

$$C_C = C_A K_{CA} = C_A K_{CW} / K_{AW} \quad (6.23)$$

Όπου C_C , η συγκέντρωση στην εφυμενίδα, C_A , η συγκέντρωση στον αέρα, K_{CA} , ο συντελεστής συμμετοχής μεταξύ εφυμενίδας και αέρα, K_{CW} , ο συντελεστής συμμετοχής μεταξύ εφυμενίδας και νερού, K_{AW} , ο συντελεστής συμμετοχής μεταξύ αέρα και νερού.

Υποθέτοντας ότι η συγκέντρωση στο εσωτερικό του φύλλου βρίσκεται σε ισορροπία με την εφυμενίδα, θα ισχύει:

$$C_C = C_L K_{CW} / K_{LW} \quad (6.24)$$

Η δρώσα δύναμη για τη διάχυση μεταξύ του εσωτερικού και εξωτερικού τμήματος της εφυμενίδας, είναι η διαφορά της συγκέντρωσης :

$$\Delta C_C = C_A K_{CW} / K_{AW} - C_L K_{CW} / K_{LW} \quad (6.25)$$

και επομένως η ροή μάζας κατά μήκος της εφυμενίδας, N_C θα είναι:

$$N_C = A D \Delta C_C / \Delta x \quad (6.26)$$

Σε βιολογικούς ιστούς, ο προσδιορισμός της απόστασης Δx είναι πολύ δύσκολος. Αντί αυτής, χρησιμοποιείται η έννοια της διαπερατότητας (permeance) P , (m/s) η οποία ορίζεται ως εξής (Trapp, 1995) :

$$P = D K_{CW} / \Delta x \quad (6.27)$$

με αποτέλεσμα η εξίσωση (27) να τροποποιείται ως εξής :

$$N_C = A P (C_A / K_{AW} - C_L / K_{LW}) \quad (6.28)$$

Από πειραματικές μετρήσεις έχει βρεθεί ότι (Kerler and Schonherr, 1988):

$$\log K_{CW} = 0,057 + 0,97 \log K_{OW} \quad (6.29)$$

$$\log P = 11,2 + 0,704 \log K_{OW} \quad (6.30)$$

Οι εξισώσεις (6.30) και (6.31) χρησιμοποιούνται από το μοντέλο και επειδή ισχύει ότι $g_C = P / K_{AW}$ προκύπτει ότι η ροή μάζας N_C , (m/s) κατά μήκος της εφυμενίδας θα είναι :

$$N_C = A g_C (C_A - C_L K_{AW} / K_{LW}) \quad (6.31)$$

Κατά την εξάτμιση από τα φύλλα, η χημική ουσία πρέπει να ‘υπερνικήσει’ και ένα οριακό στρώμα ατμόσφαιρας. Μια προσέγγιση, μέσω εργαστηριακών πειραμάτων της αγωγιμότητας μεταξύ της φυλλικής επιφάνειας και της ατμόσφαιρας g_A , είναι 5×10^{-3} m/s, για ενώσεις με μοριακό βάρος 300g/mol (Trapp, 1995). Για ενώσεις με διαφορετικό μοριακό βάρος η τιμή της g_A , μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση (6.22).

Με βάση τα παραπάνω, η ολική ροή μάζας μεταξύ της φυλλικής επιφάνειας και της ατμόσφαιρας, N_{LA} (kg/ s) δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$N_{LA} = A (g_C + g_A) (C_A - C_L K_{AW} / K_{LW}) \quad (6.32)$$

Η ροή μάζας N_{LA} , μπορεί να πραγματοποιηθεί και προς τις δύο κατευθύνσεις, δηλαδή από τα φύλλα προς την ατμόσφαιρα και αντίστροφα , ανάλογα με τις συγκεντρώσεις της ουσίας.

6.1.3. Μεταβολισμός των οργανικών ουσιών στο φυτό.

Ο σχηματισμός των μεταβολικών προϊόντων των χημικών ουσιών που μεταβολίζονται στο εσωτερικό του φυτού, δεν είναι εύκολο να προβλεφθεί. Για το λόγο αυτό στο παρόν μοντέλο, ο ρυθμός μεταβολισμού υπολογίζεται και εισάγεται ως εσωτερική παράμετρος. Το μοντέλο υποθέτει ότι πραγματοποιούνται αντιδράσεις πρώτης τάξεως οι οποίες υπολογίζονται με βάση την εξίσωση:

$$dc / dt = - \lambda C$$

όπου λ , η σταθερά της εξίσωσης (1/s). Το μοντέλο αδυνατεί να προβλέψει τα χημικά χαρακτηριστικά των μεταβολικών προϊόντων και επιπλέον υποθέτει ότι τα μεταβολικά προϊόντα παραμένουν στα φυτικά όργανα που σχηματίστηκαν.

6.2 Σύστημα εξισώσεων που χρησιμοποιούνται από το μοντέλο

Οι διαδικασίες που περιγράφηκαν στις προηγούμενες παραγράφους αποτελούν και τη βάση ανάπτυξης του μοντέλου. Ο συνδυασμός των εξισώσεων αυτών οδηγεί στη δημιουργία του μοντέλου για την πρόσληψη, συσσώρευση και εξάτμιση ξеноβιοτικών ουσιών στα φυτά. Τα φυτά υποδιαιρούνται σε τέσσερα διαμερίσματα, τις ρίζες, τους βλαστούς, τα φύλλα, και τους καρπούς. Τα σύμβολα που, χρησιμοποιούνται στο μοντέλο παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1

Πίνακας 6.1 Τα σύμβολα που χρησιμοποιούνται κατά την εφαρμογή του μοντέλου

A	= επιφάνεια (m ²)
C	= συγκέντρωση της ουσίας (kg/m ³)
D	Συντελεστής διάχυσης (m ² /s)
Deff	= πραγματικός συντελεστής διάχυσης (m ² /s)
E	= εξάτμιση από τα φύλλα (kg m ⁻² s)
g	= αγωγιμότητα (m/s)
h	= σχετική υγρασία
Kow	= συντελεστής συμμετοχής μεταξύ οκτανόλης και νερού
K _{AW}	= συντελεστής συμμετοχής μεταξύ αέρα και νερού
K _{LW}	= συντελεστής συμμετοχής μεταξύ φύλλων και νερού
K _{RW}	= συντελεστής συμμετοχής μεταξύ ρίζας και νερού
K _{BW}	= συντελεστής συμμετοχής μεταξύ εδάφους και νερού
Kstxy	= συντελεστής συμμετοχής μεταξύ βλαστών και ξύλου
MW	= μοριακό βάρος
I	= περιεχόμενο σε λιπίδια
L	= μήκος (m)
N	= ροή μάζας (kg/s)
OC	= περιεχόμενη οργανική ουσία εδάφους
P _A	= συγκέντρωση κορεσμού του νερού στον αέρα (kg/m ³)
P _L	= συγκέντρωση κορεσμού του νερού στα φύλλα (kg/m ³)
Q	= ρυθμός ροής του νερού (m ³ /s)
r	= αντίσταση (s/m)
R	= ακτίνα (m)
t	= χρόνος (s)
T	= θερμοκρασία (K)
TSCF	= Transpiration Stream Concentration Factor
V	= όγκος (m ³)
W	= περιεχόμενο νερό
σ	= (1-TSCF)
λ	= σταθερά μεταβολισμού (1/s)
ΔΕΙΚΤΕΣ	
A = αέρας	T = Ρεύμα διαπνοής
R = ρίζα	W = νερό (εδαφικό διάλυμα)
B = έδαφος	OW = οκτανόλη-νερό
St = Βλαστοί	Xy = Ξύλο
F = Καρποί	P = Ηθμός
	C = Εφυμενίδα

Το σύστημα των εξισώσεων χρησιμοποιεί το μοντέλο παρουσιάζονται παρακάτω:

♦ **PIZES:** Μεταβολής μάζας =

± Διάχυση από το έδαφος προς τις ρίζες (N_{DR} , εξίσωση 6.10)

+ ροή μάζας με το ρεύμα διαπνοής (N_{TR} , εξίσωση 6.15)

- Μεταβολισμός

$$V_R (dC_R / dt) = 2 L \pi / [\ln(R_2/R_1)] (K_{AW} D_{eff} + D_{W_{eff}}) (C_W - C_R/K_{RW}) + Q_W (1-TSCF) C_W - \lambda_R V_R C_R$$

♦ **ΒΛΑΣΤΟΙ:** Μεταβολή μάζας =

+ Ροή μάζας με το ρεύμα διαπνοής από το έδαφος (N_{TSi} εξίσωση 6.17)

- Ροή μάζας με το ρεύμα διαπνοής στα φύλλα (N_{TL} , εξίσωση 6.18)

+ Ροή μάζας με το ρεύμα αφομοίωσης από τα φύλλα (N_{PSi} εξίσωση 6.19)

- Ροή μάζας με ρεύμα αφομοίωσης στους καρπούς (N_{PF} , εξίσωση 6.20)

- Μεταβολισμός

$$V_{st} (dC_{st} / dt) = Q_W (C_W - TSCF - C_{st} / K_{stxy}) + Q_P (C_L/K_{LW} - C_{st}/K_{stxy}) - \lambda V_L C_L$$

- ◆ **ΦΥΛΛΑ** : Μεταβολή μάζας =
 - + Ροή μάζας με το ρεύμα διαπνοής από τους βλαστούς (N_{TL} , εξίσωση 6.18)
 - ± Διάχυση από / προς την ατμόσφαιρα (N_{LA} , εξίσωση 6.32)
 - Ροή μάζας με το ρεύμα αφομοίωσης στους βλαστούς (N_{Pst} , εξίσωση 6.19)
 - Μεταβολισμός

$$V_L (dC_L / dt) = Q_W Cst / Kstxy + A (g_C + g_S) (C_A - K_{AW} C_L / K_{LW}) - Q_P C_L / K_{LW} - \lambda_L V_L C_L$$

- ◆ **ΚΑΡΠΟΙ**: Μεταβολή μάζας =
 - + Ροή μάζας από τους βλαστούς μέσω του ηθμού (N_{PF} , εξίσωση 6.20)
 - Μεταβολισμός

$$V_F (dC_F / dt) = Q_P Cst / Kstxy - \lambda_F V_F C_F$$

- ◆ **ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ**: Η ανάπτυξη του φυτού θεωρείται ότι προκαλεί αραίωση της συγκέντρωσης της ουσίας. Από την αρχή διατήρησης της μάζας θα ισχύει :

$$C_0 V_0 = C_t V_t$$

Όπου: C_0 , V_0 είναι η συγκέντρωση και ο όγκος τη χρονική στιγμή $t = 0$ και C_t , V_t , η συγκέντρωση και ο όγκος τη χρονική στιγμή t .

6.3 Επίλυση του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων

6.3.1 Αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης

Η επίλυση του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα *ModelMaker v 4.0*, της εταιρείας Cherwell Scientific Limited. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η Demo version του συγκεκριμένου πακέτου, η οποία παρείχε όλες τις δυνατότητες επίλυσης του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων, χωρίς όμως τη δυνατότητα αποθήκευσης σε μαγνητικά μέσα και εκτύπωσης των αποτελεσμάτων. Επομένως δεν είναι δυνατή η παράθεση των σχεδιαγραμμάτων που προέκυψαν από την επίλυση του μοντέλου για διάφορες τιμές των παραμέτρων.

Το συγκεκριμένο λογισμικό πακέτο παρέχει τη δυνατότητα επίλυσης του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους ολοκλήρωσης μεταξύ των οποίων : Μέθοδος Euler, Μέθοδος Mid-Point, μέθοδος Runge-Kutta, μέθοδος Bulirsch-Stoer (Press et al., 1989).

6.3.2 Αναλυτική μέθοδος επίλυσης

Το ισοζύγιο μάζας για την πρόσληψη ξενοβιοτικών ουσιών στο φύλλωμα και στους βλαστούς του φυτού, δηλαδή στο υπέργειο τμήμα είναι μια απλή διαφορική εξίσωση, η οποία υπό συνθήκες δυναμικής ισορροπίας μπορεί να επιλυθεί αναλυτικά. Πιο συγκεκριμένα:

Η μεταβολή της μάζας της χημικής ουσίας στο υπέργειο τμήμα =
+ Ροή μάζας από το έδαφος
± ροή μάζας από / προς τον αέρα
- μεταβολισμός

ή

$$dC_L / dt = Q_W TSCF C_W / V_L + A (g_C + g_S) (C_A - K_{AW} C_L / K_{LW}) / V_L - \lambda C_L$$

Υποθέτοντας ότι συγκεντρώσεις στο εδαφικό διάλυμα C_W και στον αέρα C_A είναι σταθερές, η προηγούμενη εξίσωση λαμβάνει τη μορφή :

$$\frac{dy}{dt} + ay = b$$

όπου:

$$y = C_L$$

$$a = A (g_C + g_S) K_{AW} / (K_{LW} V_L) + \lambda$$

$$b = Q_W TSCF C_W / V_L + A (g_C + g_S) C_A / V_L$$

Για δεδομένη αρχική συγκέντρωση $C_L(0)$ και υποθέτοντας ότι δεν έχουμε αύξηση η αναλυτική λύση είναι:

$$C_L(t) = C_L(0) e^{-at} + b / a (1 - e^{-at})$$

Η συγκέντρωση υπό συνθήκες δυναμικής ισορροπίας, δηλαδή για $t \rightarrow \infty$ και $dC_L / dt \rightarrow 0$ δίνεται από τη σχέση:

$$C_L(\infty) = b / a$$

Και ο χρόνος που χρειάζεται το σύστημα για να φτάσει κατά 95%, στην κατάσταση δυναμικής ισορροπίας δίνεται από τη σχέση : $C_L(t) / C_L(\infty)$ και $t(95\%) = -\ln 0,05/a$.

Η χρησιμοποίηση αναλυτικών μεθόδων επίλυσης παρουσιάζει το πλεονέκτημα της αποφυγής αριθμητικών λαθών καθώς και σταθερότητα στις λύσεις. Το μεγάλο μειονέκτημα των αναλυτικών μεθόδων είναι οι λύσεις τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο για συγκεκριμένες συνθήκες, γεγονός το οποίο δεν ισχύει στην περίπτωση των αριθμητικών μεθόδων.

6.4 Περιορισμοί του μοντέλου

Η ανάπτυξη του μοντέλου στηρίχθηκε σε διάφορες υποθέσεις και απλοποιήσεις. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται ότι το μοντέλο παρουσιάζει και περιορισμούς ως προς την εφαρμογή του (Trapp, 1995).

Το μοντέλο αναπτύχθηκε για μη ιονίζουσες οργανικές ενώσεις και δεν αναφέρεται σε ενώσεις οι οποίες ιονίζονται καθώς και για ανόργανα λιπάσματα.

Η ανάπτυξη του φυτού θεωρήθηκε ότι είναι εκθετική, γεγονός το οποίο ισχύει μόνο για φυτά τα οποία συγκομίζονται πριν από την ωρίμανση τους (πχ βιομηχανικά φυτά).

Τα διαμερίσματα από τα οποία αποτελείται το φυτό, δηλαδή ρίζα, βλαστός, φύλλα και καρποί, θεωρήθηκαν ότι είναι ομοιογενή και πλήρως ανανεωμένα. Στην

πράξη υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των ανωτέρων και κατωτέρων φυτικών τμημάτων, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις μεγάλων δέντρων.

Αγνοήθηκε η μεταφορά χημικών ουσιών από το ξύλο στους καρπούς καθώς και οι ανταλλαγές μεταξύ της ατμόσφαιρας και των καρπών. Αγνοήθηκε επίσης η φωτοδιάσπαση της ουσίας και οι επίδραση των μικροοργανισμών της ριζόσφαιρας.

Οι παραπάνω περιορισμοί καθιστούν το μοντέλο γενικού τύπου και παρουσιάζει περιορισμένη εφαρμογή σε πραγματικές συνθήκες. Η εφαρμογή του μοντέλου είναι δυνατόν να οδηγήσει σε υποθέσεις σχετικά με τις βασικές διαδικασίες που περιγράφουν τη συμπεριφορά των ξενοβιοτικών ουσιών στο σύστημα φυτό-έδαφος-ατμόσφαιρα. Οι υποθέσεις αυτές δεν μπορούν να αναπτυχθούν μέσω του μοντέλου και κατά συνέπεια πρέπει να συνδυάζονται με προσεκτικά σχεδιασμένα πειράματα.

6.5 Εφαρμογή της αναλυτικής λύσης του μοντέλου με το λογιστικό φύλλο EXCEL

Οι διοξίνες αποτελούν μια κλάση οργανικών χημικών ουσιών, οι οποίες παρουσιάζουν σημαντική τοξικότητα, εξαιτίας της έντονης λιποφιλικότητας τους και της συσσώρευσης τους στην τροφική αλυσίδα (Doigner and Schlatter, 1983).

Η ένωση 2,3,7,8 TCDD, (2,3,7,8-τετραχλωρο-διβενζο-p-διοξίνη), είναι ευρύτατα διαδεδομένη σε ολόκληρη την Ευρώπη. Μετρήσεις σε αστικές περιοχές της Γερμανίας έδειξαν συγκεντρώσεις της τάξεως των 70 pg / kg (ξηρό βάρος) στο έδαφος, 30 pg / kg (ξηρό βάρος) στα φυτά και περίπου 3,6 fg / m³ στον αέρα (Trapp, 1995).

Ο τρόπος με τον οποίο η ένωση 2,3,7,8 TCDD, εισέρχεται στα φυτά είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί πειραματικά. Οι κύριοι λόγοι είναι η τοξικότητα της ουσίας αυτής και οι δυσκολίες των αναλυτικών τεχνικών που απαιτούνται λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων.

Με τη βοήθεια του μοντέλου που περιγράφηκε είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μια υπόθεση όσον αφορά τον τρόπο εισόδου της 2,3,7,8 TCDD στα φυτά καθώς και των συγκεντρώσεων.

Αρχικά εξετάζουμε την υπόθεση ότι η πρόσληψη της 2,3,7,8 TCDD, γίνεται από το έδαφος. Έστω, ότι η συγκέντρωση στο έδαφος είναι 70 pgr / kg (ξηρό βάρος). Η συγκέντρωση στο εδαφικό διάλυμα, C_W δίνεται από την εξίσωση C_B / K_{BW} εξίσωση (5.7). Ο συντελεστής K_{BW} μπορεί να εκτιμηθεί μέσω της εξίσωσης $K_{BW} = K_{OC} OC \rho$ (εξισώσεις (5.8), (5.9)). Από πειραματικά δεδομένα, (Trapp et al., 1992), έχει βρεθεί για το συντελεστή K_{OW} , η τιμή $2,5 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{gr}$. Θεωρώντας ότι το περιεχόμενο σε οργανική ουσία του εδάφους $OC = 2\%$ και η πυκνότητα $\rho = 1,3 \text{ gr/cm}^3$, βρίσκουμε ότι $K_{WB} = 6,5 \times 10^4$. Επομένως, η συγκέντρωση στο εδαφικό διάλυμα είναι :

$$C_W = C_B / K_{AW} = 90 \text{ ngr/m}^3 / 6,5 \times 10^4 = 1,4 \text{ pgr/m}^3$$

Η συγκέντρωση στο ρεύμα διαπνοής δίνεται από τη σχέση: $C_{xy} = TSCF C_W$. Από πειραματικά δεδομένα έχει βρεθεί ότι η 2,3,7,8 TCDD έχει $\log K_{OW}$ περίπου ίσο με 6,76 και $TSCF = 3 \times 10^{-5}$ (Trapp et al., 1992).

Επομένως,

$$C_{xy} = 3 \times 10^{-5} 1,4 \text{ pgr/m}^3 = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ pg/m}^3$$

Θεωρώντας ένα μέσο φυτό στο οποίο η φυλλική του επιφάνεια έχει:

μάζα 1 kg,

επιφάνεια 4 m^2 ,

πυκνότητα φύλλων $0,5 \text{ kg/l}$

και παροχή Q στο ρεύμα διαπνοής $0,3 \text{ lt/h} = 8,33 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$

τότε η ροή μάζας με το ρεύμα διαπνοής στο υπέργειο τμήμα θα είναι εξίσωση (3.14):

$$N_{Tst} = Q_W C_{xy} = Q_W TSCF C_W = 4,2 \times 10^{-5} \text{ pgr/m}^3 8,33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s} = 3,5 \times 10^{-12} \text{ pgr/s} = 3 \times 10^{-5} \text{ pgr/100day}$$

Κάτω από τις συνθήκες που περιγράφηκαν η υπόθεση ότι η 2,3,7,8 TCDD προσλαμβάνεται από τα φυτά μέσω του εδάφους δεν φαίνεται να είναι λογική. Ο λόγος είναι ότι η ποσότητα των $3 \times 10^{-5} \text{ pgr/100day}$ που φαίνεται ότι φτάνει στο υπέργειο τμήμα δεν είναι σύμφωνη με τις πειραματικές μετρήσεις που δίνουν τιμές της τάξεως των 30 pgr/kg στους υπέργειους φυτικούς ιστούς.

Η δεύτερη υπόθεση αναφέρεται στην πρόσληψη της 2,3,7,8 TCDD μέσω τις ατμόσφαιρας, παρά το γεγονός ότι οι μετρούμενες τιμές στην ατμόσφαιρα είναι πάρα πολύ μικρές, της τάξεως των $2,7 \text{ fg/m}^3$.

Ο συντελεστής K_{LW} δίνεται από τη σχέση [εξίσωση (6.1)] :

$$K_{LW} = (\text{lip } K_{OW}^b) \rho_L / \rho_W = 0,03 K_{OW}^{0,95} 0,5 = 4 \times 10^4$$

Όπου: ρ_L : η πυκνότητα των φύλλων ($0,5 \text{ kg/lt}$)
 ρ_W : η πυκνότητα του νερού (1 kg/lt)
 lip : το περιεχόμενο σε λιπίδια των φύλλων (3%).

Μια ενδεικτική τιμή για το συντελεστή $K_{AW} = 0.0015$, οπότε ο συντελεστής K_{LA} θα είναι:

$$K_{LA} = K_{LW} / K_{AW} = 4 \times 10^4 / 0,0015 = 2,7 \times 10^7$$

Η συγκέντρωση ισορροπίας μεταξύ φύλλων και ατμόσφαιρας είναι, εξίσωση (6.24):

$$C_L = K_{LA} C_A = 2,7 \times 10^7 2,7 \text{ fg/m}^3 = 73 \text{ ng/m}^3 = 146 \text{ pg/kg}$$

Η αγωγιμότητα μέσω των στοματίων των φύλλων, g_S , για την ένωση 2,3,7,8 TCDD καθώς και μέσω της εφυμενίδας g_C έχει εκτιμηθεί (Trapp et al., 1992):

$$g_S + g_C = 0,00036 \text{ m/s} + 0,0047 \text{ m/s}$$

Η ροή μάζας από την ατμόσφαιρα στα φύλλα δίνεται από τη σχέση :

$$N_{LA} = A (g_C + g_A) (C_A - C_L K_{LA})$$

Όπου: A : η φυλλική επιφάνεια (4 m^2).

Στην περίπτωση που $C_L/K_{LA} \ll C_A$, η προηγούμενη εξίσωση είναι δυνατόν να απλοποιηθεί στην

$$N_{LA} = A (g_C + g_A) C_A = \\ 4 \text{ m}^2 (0,0036 \text{ m/s} + 0,0002 \text{ m/s}) 2,7 \times 10^{-3} \text{ pg/m}^3 = \\ 6 \times 10^{-6} \text{ pgr/s} = 0.5 \text{ pgr/day}$$

Αν υπολογίσουμε την πρόσληψη για διάστημα 60 ημερών λαμβάνουμε τιμή κοντά στις πειραματικές μετρήσεις (30 pgr/ kg), γεγονός που υποδεικνύει ότι η πρόσληψη της 2,3,7,8 TCDD γίνεται κυρίως από τα φύλλα.

Το λογιστικό φύλλο EXCEL της εταιρείας Microsoft, αποτελεί ένα πάρα πολύ καλό εργαλείο στον τομέα των περιβαλλοντικών επιστημών. Παρά το γεγονός ότι στερείται τα πλεονεκτήματα των αριθμητικών μεθόδων επίλυσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις θεωρητικών μοντέλων όπου σημασία δίνεται στην κατανόηση των περιγραφόμενων διαδικασιών και όχι στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων (Hardisty et al., 1995).

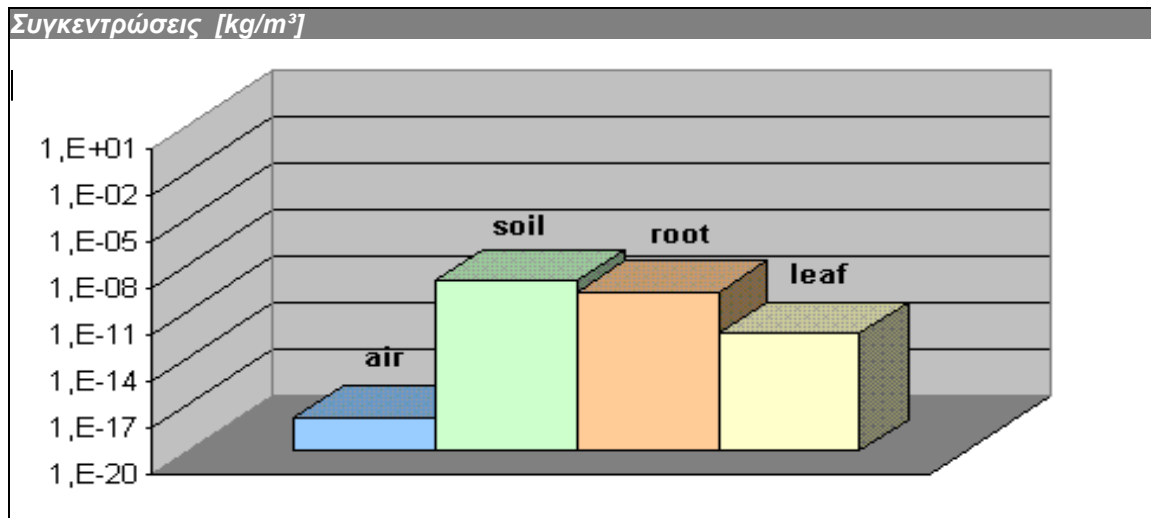
Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις που παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια δημιουργήθηκε ένα πρόγραμμα στο λογιστικό φύλλο EXCEL, προκειμένου να περιγραφεί η συμπεριφορά της 2,3,7,8 TCDD.

Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή του μοντέλου, παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Ο πίνακας αποτελείται από τα παρακάτω επιμέρους τμήματα:

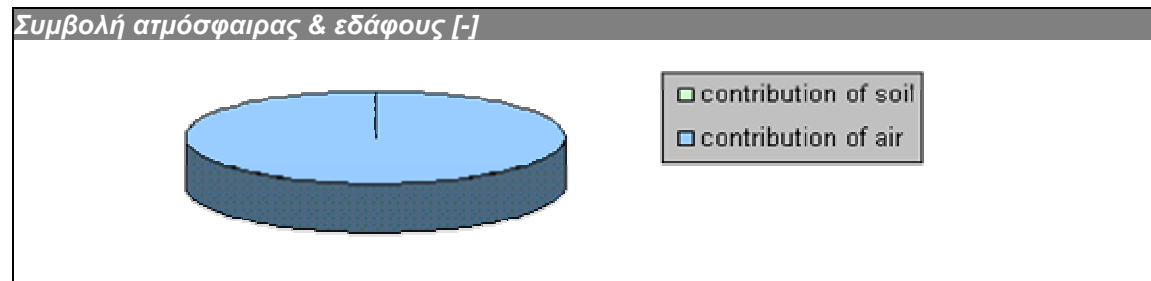
- Το τμήμα με τις ιδιότητες της ένωσης.
- Το τμήμα με τις ιδιότητες του φυτού και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Στο τμήμα αυτό τοποθετούνται αυθαίρετες τιμές, οι οποίες προσομοιάζουν με την πραγματικότητα.
- Το τμήμα με τις παραμέτρους εισαγωγής, οι οποίες είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο έδαφος και την ατμόσφαιρα.
- Δύο τμήματα με γραφικές παραστάσεις. Το πρώτο δείχνει τις συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα, στο έδαφος, τα φύλλα και τις ρίζες. Το δεύτερο τμήμα παρουσιάζει το μονοπάτι εισόδου της ένωσης στο φυτό, δηλαδή αν πραγματοποιείται μέσω του εδάφους ή της ατμόσφαιρας.

Από τον πίνακα που ακολουθεί γίνεται αντιληπτό ότι οι εισόδους των διοξινών στα φυτά πραγματοποιείται μέσω του φυλλώματος. Η υπόθεση αυτή θα πρέπει όμως να επαληθευτεί και πειραματικά.

Ιδιότητες της ένωσης	
Όνομασία	2,3,7,8-TCDD
K_{AW}	1,30E-03[-]
Τάση ατμών	2,00E-07[Pa] 25°C
$\log K_{OW}$	6,8[-]
Σημείο Ζέσεως	578[K]
k μεταβολισμού	0,48[1/d]
TSCF	3,78E-02[-]
KPW	2,88E+04[m ³ /m ³]
KLA	2,22E+07 [m ³ /m ³]
KOC	2,59E+06[l/kg]
K_d	1,04E+05[l/kg]



Ιδιότητες του φυτού και του περιβάλλοντος	
Περιεχόμενο νερό	0,6500[m ³ /m ³]
Περιεχόμενο νερό	0,9286[kg/kg]
Περιεχόμενα λιπίδια	0,0100[m ³ /m ³]
Περιεχόμενα λιπίδια	0,0117[kg/kg]
Περιεχόμενος αέρας	0,3000[m ³ /m ³]
Q	1,00E-03[m ³ /d]
k ανάπτυξης	0,035[1/d]
Επιφάνεια των φύλλων	5[m ²]
Όγκος των φύλλων	0,002[m ³]
Αγωγιμότητα	86,4[m/d]
b (συντελεστής διόρθωσης)	0,9500[-]
OC	0,04[kg/kg]
Πυκνότητα του φυτού	700[kg/m ³] wet
Πυκνότητα εδάφους	1300,00[kg/m ³] dry



Παράμετροι εισαγωγής	
Ατμόσφαιρα	1,4E-12[mg/m ³]
Ατμόσφαιρα	1,4E-18[kg/m ³]
Έδαφος	5,8E-07[mg/kg] wet
Έδαφος	6,5E-07[mg/kg] dry
Έδαφος	8,5E-10[kg/m ³]
Νερό στους πόρους	6,3E-15[kg/m ³]

Αποτελέσματα	
Ρίζα	2,6E-07[mg/kg] wet
Ρίζα	1,8E-10[kg/m ³]
Φύλλα	5,6E-10[mg/kg] wet
Φύλλα	3,9E-13[kg/m ³]
Συμβολή εδάφους	0,00[-]
Συμβολή ατμσ/φαιρας	1,00[-]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Addiscot, C., Smith, J., and Bradbury, N. (1995).** Critical evaluation of models and their parameters. *J. Environ. Qual.* 24, 803-807.
- Alexander, M. (1994).** Biodegradation and Bioremediation: Academic Press Inc.
- Αλεξάνδρου, Ν. Ε. (1984).** Γενική οργανική χημεία. Δομή φάσματα μηχανισμοί: (Αριστοτέλειο Παν/μιο:Θεσσαλονίκη)
- Ashton, F. M., and Crafts, A. S. (1981).** Mode of action of herbicides: (John Wiley and Sons).
- Balis, C. (1992).** General Microbiology: Agricultural University of Athens:Greece.
- Boersma, L., Lindstrom, F. T., McFarlane, C., and McCoy, E. L. (1988).** Uptake of organic chemicals by plants: A theoretical Model. *Soil Science* , 146, 403-417.
- Boyd, R. S. (1998).** Hyperaccumulation as a plant defensive strategy. In Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: their role in Phytoremediation, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining, R. R. Brooks, ed. (New York: CAB International), pp. 181-201.
- Brennan, M. A., and Shelley, M. L. (1999).** A model of uptake, translocation and accumulation of lead by maize for the purpose of phytoextraction. *Ecological Engineering* ,12, 271-297.
- Briggs, G. G. (1984).** Factors affecting the uptake of soil applied chemicals by plants and other organisms. In Proc. BCPC Symp. Soils and Crop protection chemicals, R. Hanuee, ed.: (British Crop Protection Council), pp. 35.
- Briggs, G. G. (1981).** Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, K_{ow} , W_s , bioconcentration factors and the parachol. *J. Agri. Food Chem.* 29, 1050-1060.
- Briggs, G. G., Bromilow, R. H., and Evans, A. A. (1982).** Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Pestic. Sci.* ,13, 495-503.
- Briggs, G. G., Rigitano, R. L. O., and Bromilow, R. H. (1987).** Physicochemical factors affecting uptake by roots and translocation to shoots of weak acids in barley. *Pestic. Sci.*, 19, 101-123.
- Brix, H. (1997).** Do macrophytes play a role in constructed wetlands? *Wat. Sci. Tech.* 35, 11-17.

Bromilow, R. H., and Chamberlain, K. (1995). Principles governing uptake and transport of chemicals. In Plant contamination. Modeling and simulation of organic chemical processes, S. Trapp and J. Craig Mc Farlane, eds. (London: Lewis Publishers), pp. 37-67.

Brooks, R. R. (1998). Phytochemistry of Hyperaccumulators. In Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: their role in Phytoremediation, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining, R. R. Brooks, ed. (New York: CAB International), pp. 15-52.

Brooks, R. R. (1998). Plants that hyperaccumulate heavy metals. Their role in Phytoremediation Microbiology, Archaeology and Phytomining: CAB International).

Brooks, R. R., and Robinson, B. H. (1998). Aquatic phytoremediation by accumulator plants. In Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: their role in Phytoremediation, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining, R. R. Brooks, ed. (New York: CAB International), pp. 203-226.

Bruggemann, R., Trapp, S., and Matthies, M. (1991). Behaviour assessment of a volatile chemical in the Rhine river. *Environ. toxicol. Chem.* ,10, 1097-1103.

Bruno, S., and Stumm, W. (1994). Chemical properties of metals and the process of bioaccumulation in terrestrial plants. In Plants as biomonitors: Indicators for heavy metals in the terrestrial environment, B. Market, ed. (New York: Weinhun), pp. 32-62.

Bugbee, B. G., and Salisbury, F. B. (1988). Exploring the limits of crop productivity. Photosynthetic efficiency of wheat in irradiance environments. *Plant Physiol.* ,88, 869-878.

Cambell, G. S. (1985). Soil Physics with basic transport models for Soil-Plant systems. (Amsterdam, The Netherlands: Elsevier).

Casida, J. E., and Lykken, L. (1969). Metabolism of organic pesticide chemicals in higher plants. annu. rev. *Plant Physiol.* ,20, 607-643.

Cauwenberghe, L., and Roote, D. S. (1998). In situ bioremediation: Ground Water Remediation Technologies Analysis Center, TO-96-03.

Chappell, J. (1997). Phytoremediation of TCE in groundwater using Populus. United States E.P.A. Technology Innovation Office (<http://clu-in.org>).

Crowley, D. E., Alvey, S., and Gilbert, E. S. (1997). Rhizosphere ecology of xenobiotics-degrading microorganisms. In Phytoremediation of Soil and Water contaminants, E. L. Kruger, T. A. Anderson and J. R. Coats, eds.: ACS Symposium Series), pp. 20-36.

- Cunningham, S. D., Anderson, T. A., Schwab, A. P., and Hsu, F. C. (1996).** Phytoremediation of soil contaminated with organic pollutants. *Advances in Agronomy*, 56, 55-114.
- Cunningham, S. D., Shann, J. R., Crowley, D. E., and Anderson, T. A. (1997).** Phytoremediation of contaminated water and soil. In *Phytoremediation of Soil and Water contaminants*, E. L. Kruger, T. A. Anderson and J. R. Coats, eds.: ACS Symposium Series), pp. 3-15.
- Dieter, K., Langebartels, C., and Sandermann, H. (1995).** Metabolic processes for organic chemicals in plants. In *Plant contamination. modeling and simulation of organic chemical processes.*, S. Trapp and J. C. Mc Farlane, eds. (London: Lewis Publishers), pp. 69-103.
- Doigner, J., and Schlatter, G. (1983).** Annual toxicology of chlorinated dibenzo-p-dioxins. *Chemosphere*, 12, 453-462.
- Αροσσόπουλος, Ι. Β. (1992).** Ανόργανη Διατροφή Φυτών: Γεωπονικό Παν/μιο Αθηνών).
- Eweis, J. B., Ergas, S. J., Chang, D. P. Y., and Schroeder, E. D. (1998).** *Bioremediation principles*, E. Munson, ed.: McGraw-Hill).
- Ferrier, J. M., and Christy, A. L. (1975).** Time-dependent behaviour of a mathematical model for Münch translocation. *Plant Physiol.*, 55, 511-514.
- Fiorenza, S., Balshaw, K., Lowe, D. F., Oubre, C. L., and Ward, C. H. (1998).** Innovative bioremediation technologies: The DOD/AATDE contribution. In *Global Environmental Biotechnology*, D. L. Wise, ed.: (Kluwer Academic Publishers), pp. 365-376.
- Flatham, P. E., and Lanza, G. R. (1998).** Phytoremediation: Current reviews on an emerging technology. *Journal of Soil Contamination*, 7, 415-432.
- Gabriel, P. F. (1992).** Innovative technologies for contaminated soil remediation: focus on bioremediation. In *Bioremediation: the state of practise in Hazardous waste remediation operations: AWMA/HWAC*.
- Gates, D. M. (1980).** *Biophysical Ecology* (New York: Springer).
- Gilchrist, W. (1984).** *Statistical Modeling* (Chichester: John Wiley and Sons).
- Hardisty, J., Taylor, D. M., and Metcalfe, S. E. (1995).** *Computerized Environmental Modeling. A practical introduction using Excel.* (New York: John Wiley & Sons).
- Hartman, W. J. (1975).** *An evaluation of land treatment of municipal wastewater and physical sitting facility installations* (Washington D.C.: U.S Department of Army).

- Harvey, D. (1969).** Explanation in Geography (London: Edward Arnold).
- Honders, A., and Meeder, T. A. (1993).** Ex situ soil decontamination in the Netherlands (Stockholm: Workshop on contaminated soils: Risks and remedies).
- Hsu, F. C., Marxmiller, R. L., and Yang, A. Y. S. (1991).** Study of root uptake and xylem translocation of cinmentylin and related compounds in detopped soybean roots using pressure chamber technique. *Plant Physiol.* , 93, 1573.
- Huang, J. W., Chen, J., Betri, W. R., and Cunningham, S. D. (1997).** Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environ. Sci. Technol.* , 31, 800-805.
- Jacquez, J. A. (1972).** Compartmental analysis in biology and medicine (New York: Elsevier Publishing Company).
- Καραμάνος, Α. Ι. (1993).** Τα φυτά και το εναέριο περιβάλλον. Γενική Γεωργία: Γεωπονικό Παν/μιο Αθηνών).
- Καρατζάς, Γ. (1999).** Σημειώσεις από το μάθημα "Μοντέλα διακίνησης ρύπων στο υπέδαφος", Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος: Πολυτεχνείο Κρήτης
- Karickhoff, S. W. (1981).** Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* ,10, 833-846.
- Kavanaugh, M. C. (1996).** An overview of the management of contaminated sites in the US: The conflict between technology and public policy. *Water Science Technology*, 34, 275-283.
- Kerler, F., and Schonherr, J. (1988).** Permeation of lipofilic chemicals in barley shoots following uptake by roots. *Pest. Sci.* , 14, 492-500.
- Lindstrom, F. T., Boersma, L., and McFarlane, C. (1991).** Mathematical Model of plant uptake and translocation of organic chemicals: development of the model. *J. Environ. Qual.* ,20, 129-136.
- Luenberger, D. G. (1979).** Introduction to Dynamic Systems. Theory, Models, Applications (Stanford, California).
- Lynman, W., Reehl, W., and Rosenblatt, D. (1990).** Handbook of Chemical Property Estimation Methods (New York: McGraw-Hill).
- Mackay, D. (1979).** Finding fugacity feasible. *Environmental Science Technology* 13, 1218-1223.
- Matis, J. H., and Wherly, W. T. (1994).** Compartmental Models of ecological and environmental systems. In Environmental Statistics-Hanbook of scientists, G. P. Patil and C. R. Rao, eds. (New York: Elsevier), pp. 583-613.

- Matthies, M., Behrendt, H., and Munzer, B. (1987).** EXCOL-Model for the transport and fate of compounds in soil (Munich-Neuherberg, Germany: GSF Report).
- Mc Crady, J. K., Mc Farlane, C., and Lindstrom, F. T. (1987).** The transport and affinity of substituted Benzenes in soybean stems. *J. Exp. Botany*, 38, 1875-1890.
- Mc Farlane, C., Pfleeger, T., and Fletcher, J. (1990).** Effect, uptake and disposition of nitrobenzene in several terrestrial plants. *Environ. Toxicol. Chem.*, 9, 513.
- Mc Farlane, C. J. (1995).** Anatomy and physiology of plant conductive systems. In Plant contamination. modeling and simulation of organic chemical processes., S. Trapp and J. C. Mc Farlane, eds. (London: Lewis Publishers), pp. 13-33.
- McCraith, S. P. (1998).** Phytoextraction for soil remediation. In Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: their role in Phytoremediation, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining, R. R. Brooks, ed. (New York: CAB International), pp. 261-287.
- Medina, V. F., and McCutcheon, S. C. (1996).** Phytoremediation: Modeling removal of TNT and its breakdown products. *Remediation*, 6, 31-45.
- Miller, P. G. (1996).** Phytoremediation: Ground Water Remediation Technologies Analysis Center), pp. 10.
- Mistra, t. (1992).** Bacterial resistances to inorganic mercury salts and organomercurials. *Plasmid*, 27, 4-16.
- Naylor, a. W. (1976).** Herbicide metabolism in plants. In Herbicides, Physiology, Biochemistry, Ecology, L. J. Audus, ed. (New York: Academic Press), pp. 397-419.
- Newman, L. A., Doty, S. L., Gery, K. L., Heilman, P. E., Muiznicks, I., Shang, Q. T., and Wilson, A. M. (1998).** Phytotemediation of organic contaminants: A review of phytoremediation research at the University of Washington. *Journal of soil Contamination*, 7, 531-542.
- Paterson, S., Mackay, D., Tam, D., and Shiu, W. Y. (1990).** Uptake of organic chemicals by plants: A review of progresses, correlations and models. *Chemosphere*, 21, 297-331.
- Press, W. F., Brian, P., and Tenkolsky, P. S. (1989).** Numerical Recipes (Cambridge: Cambridge University Press).
- Raskin, I., Salt, D., Kramer, U., and Schulman, R. (1998).** Phytoremediation: Green and Clean. *Acta Horticulture*, 457, 329-331.
- Ron, E. Z., Minz, D., Finkelstein, N. P., and Rosenbery, E. (1992).** Interactions of bacterial with Cadmium. *Biodegradation* , 3, 161-170.

Rulkens, W. H., Tichy, R., and Grotenhuis, J. T. C. (1998). Remediation of polluted soil and sediments: perspectives and failures. *Water Science and Technology*, 37, 27-35.

Ryan, J. A., Bell, R. M., Davidson, J. M., and O'Connor, G. A. (1988). Plant uptake of non-ionic organic chemicals from soils. *Chemosphere*, 17, 2299-2313.

Ryan, J. R., Loehr, R. C., and Rucker, E. (1991). Bioremediation of organic contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 28, 159-169.

Salt, D. E., Smith, R. D., and Raskin, I. (1998). Phytoremediation. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Molec. Biol.*, 49, 643-668.

Schnabel, W. E., Dietz, A. C., Burken, J. G., Schnoor, J. L., and Alvarez, P. J. (1997). Uptake and transformation of TCE by edible garden plants. *Wat. Res.*, 31, 816-824.

Schnoor, J. L. (1996). Toxic organic chemicals. In Environmental modeling. Fate and transport of pollutants in water, air and soil, J. L. Schnoor, ed.: Wiley-Interscience Publication), pp. 305-378.

Schnoor, J. L., Licht, L. A., McCutcheon, S. C., Wolfe, N. L., and Carreira, L. H. (1995). Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. *Environ. Sci. & Technol.*, 29, 318A-323A.

Schramm, K. W., and Hutzinger, O. (1990). UNITree: A model to estimate the fate of lipophilic compounds in plants. *Toxicol. Environ. Chem.*, 26, 61-79.

Schroll, R., and Scheunert, I. (1992). A laboratory system to determine separately the uptake of organic chemicals from soil by plant roots and by leaves after vaporization. *Chemosphere*, 24, 97.

Shann, J. R., and Boyle, J. J. (1997). Influence of plant species on in situ rhizosphere degradation. In Bioremediation through rhizosphere technology, T. A. Anderson and J. R. Coats, eds.: ACS Symposium Series), pp. 70-81.

Shannon, M. J. R., and Uterman, R. (1993). Evaluating bioremediation: Distinguishing fact from fiction. *Ann. Rev. Microbiology*, 47, 715-738.

Shape, J. B., Ingham, J., and Prenosil, J. E. (1995). Dynamics of environmental bioprocesses. Modeling and simulation (New York: VCH Publishers Inc.).

Shimp, J. F., Tracy, J. C., Davis, L. C., Lee, E., Huang, W., and Erickson, L. E. (1993). Beneficial effects of plants in the remediation of soil and ground water contaminated with organic materials. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31, 41-77.

- Shone, M. G. T., and Wood, A. V. (1974).** A comparison of the uptake and translocation of some organic herbicides and a systemic fungicide by barley. *J. Exp. Bot.*, 25, 390-412.
- Tinsley, I. (1979).** Chemical concepts in pollutant behaviour (New, York: John Willey and Sons).
- Topp, E., Scheunert, I., Atter, A., and Korte, F. (1986).** Factors affecting the uptake of ¹⁴C-labeled organic chemicals by plants from soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 1, 365-386.
- Trapp, S. (1995).** Model for uptake of xenobiotics into plants. In Plant contamination. modeling and simulation of organic chemical processes., S. Trapp and J. C. Mc Farlane, eds. (London: Lewis Publishers), pp. 107-150.
- Trapp, S., and Matthies, M. (1995).** Generic one Compartment Model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation. *Environmental Science and Technology* ,29, 2333-2338.
- Trapp, S., and Matthies, M. (1998).** Uptake by plants. In Chemodynamics and environmental modeling: Springer), pp. 115-141.
- Trapp, S., Matthies, M., Scheunert, I., and Topp, E. M. (1992).** Modeling the bioconcentration of organic chemicals in plants. *Environ. Sci. Technol.* , 24, 1246-1252.
- Trapp, S., Mc Farlane, C., and Matthies, M. (1994).** Model for uptake of xenobiotics into plants: validation with Bromacil experiments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, 413-422.
- Trenkle, R., and Munzer, B. (1987).** Analytical transport model for the atmospheric mixing layer (GSF-Neuherberg: UBA Research Report).
- Τσέκος,Ι., και Κουκόλη Ε. (1989).** Βοτανική, η οργάνωση του φυτικού σώματος : Αφοι Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη.
- Tyree, M. T., Peterson, C. A., and Edgington, L. V. (1979).** A simple theory regarding ambimobility of xenobiotics with special reference to Nematicide, Oxamyl. *Plan. Physiol.*, 63, 367-374.
- Veerkamp, W., and Wolf, G. (1996).** Developments and validation criteria. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* ,3, 91-95.
- Wagner, J. O., and Matthies, M. (1996).** Guidelines for selection and application of fate and exposure models, ESPS. *Environ. Sci. and Pollut. res.* 3, 47-51.
- Walker, A. (1972).** Availability of Atrazine in different soils. *Pestic. Sci.*, 3, 139-150.

Walton, B. T., Guthrie, E. A., and Hoylman, A. M. (1994). Toxicant degradation in the rizosphere. In *Bioremediation through rhizosphere technology*, T. A. Anderson and J. R. Coats, eds.: (ACS Symposium Series), pp. 11-26.

Watanabe, M. E. (1997). Phytoremediation on the brick of comercialization. *Environmental Science and Technology*, 31, 182A-186A.

Wittig, R. (1995). General aspects of Biomonitoring Hevy Metal by plants. In *Plants as Biomonitors. Indicators for heavy metals in the terrestrial environment.*, B. Market, ed. (Weinheim, Germany: VCH), pp. 4-61.

Woolverton, B. C. (1987). Artificial marches for waste-water treatment. In *Aquatic plants for watewater treatment and resourse recovery*, K. R. Reddy, ed. (Orlando, USA), pp. 123-199.

Worthing, C. E., and Hanse, R. J. (1991). The pesticide manual, 9th edition: The British Crop Protection Council.

Ζαμπετάκης, Α. Α. (1995). Μελέτη της Ανόργανης διατροφής του φυτού *Arium nodiflorum* στα πλαίσια της χρησιμοποίησης του για τον καθαρισμό υδατικών αποβλήτων. Διατριβή επί πτυχίο, Τμήμα Γεωπονικής βιοτεχνολογίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.