



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“Φυτωσυσσώρευση καδμίου από το
αλόφυτο *Limoniasrum Monopetalum*”

Παπαδημητρίου Λαμπρινή

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθηγητής Καλογεράκης Ν. (επιβλέπων)

Καθηγητής Νικολαΐδης Ν.

Λέκτορας Παρανυχιανάκης Ν.

ΧΑΝΙΑ 2012

Στους γονείς μου, Αμαλία και Βασίλη

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα άτομα που συνεισέφεραν, ο καθένας με τον τρόπο του, στην πραγματοποίησή της. Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Καλογεράκη για την τιμή που μου έκανε να μου εμπιστευτεί το θέμα της εργασίας, καθώς και για τις συμβουλές που μου προσέφερε καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησής της. Επίσης ευχαριστώ τους κυρίους Ν. Νικολαΐδη και Ν. Παρανυχιανάκη που δέχτηκαν να είναι στην εξεταστική επιτροπή και να αξιολογήσουν την παρούσα εργασία.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην Ελένη Μανουσάκη για την πολύτιμη βοήθεια, τις συμβουλές και τις γνώσεις που μου προσέφερε καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας καθώς και για την άψογη συνεργασία που είχαμε όλο αυτό το διάστημα. Ακόμα θέλω να ευχαριστήσω την Κοσμούλα Γαλανάκη για την βοήθεια και την καθοδήγηση στα πρώτα στάδια της μελέτης αυτής.

Επίσης, ευχαριστώ το Μεσογειακό Αγρονομικό Ινστιτούτο Χανίων (MAICh) για την φιλοξενία και την παραχώρηση του εργαστηριακού εξοπλισμού του για την πραγματοποίηση μέρους των πειραματικών αναλύσεων που έλαβαν χώρα στα πλαίσια της παρούσας εργασίας καθώς και την Saru Maria-Liliana για τις μετρήσεις των μετάλλων στο ICP-MS.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους γονείς μου για την ηθική και οικονομική υποστήριξη αλλά και στις φίλες και τους φίλους που με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια.

Χανιά, 2012

Παπαδημητρίου Λαμπρινή

Περίληψη

Η φυτοσυσσώρευση είναι μία από τις μεθόδους της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης, και χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από το έδαφος. Σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους είναι ότι πρόκειται για μια πολύ οικονομικότερη αλλά και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο. Η φυτοσυσσώρευση στηρίζεται στην καλλιέργεια φυτών στο ρυπασμένο έδαφος, τα οποία όμως έχουν την ικανότητα να απορροφούν τα μέταλλα από το έδαφος και να τα συσσωρεύουν στους ιστούς τους. Κατόπιν, τα φυτά κόβονται και απομακρύνονται, με αποτέλεσμα την μόνιμη απομάκρυνση και των τοξικών μετάλλων από το έδαφος. Μια άλλη μέθοδος της φυτοεξυγίανσης, η φυτοσταθεροποίηση, δεν απομακρύνει τους ρύπους από το έδαφος, αλλά μειώνει την βιοδιαθεσιμότητά τους και επομένως την επικινδυνότητά τους.

Επιπλέον, πρόσφατα προτάθηκε από το εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής & Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας, του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, του Πολυτεχνείου Κρήτης, μια νέα μέθοδος φυτοεξυγίανσης, η Φυτοέκκριση. Η μέθοδος αυτή στηρίχτηκε στην παρατήρηση ότι ορισμένα φυτικά είδη, ανθεκτικά στην υψηλή αλατότητα (Αλόφυτα) εκκρίνουν από τους αλαταδένες και τις αλατώδεις κύστες τους, εκτός από άλατα, και βαρέα μέταλλα. Η έκκριση των μετάλλων πιθανώς αποτελεί έναν μηχανισμό αποτοξίνωσης των φυτών από αυτά.

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, εξετάζεται η δυνατότητα για φυτοσυσσώρευση καδμίου από το αλόφυτο *Limoniastrum monopetalum*. Πρόκειται για ένα μεσογειακό αυτοφυές φυτό, που διαθέτει αλατώδεις αδένες, γεγονός που μας επιτρέπει να εξετάσουμε και την δυνατότητα φυτοέκκρισης καδμίου από το φυτό ταυτόχρονα με τη φυτοσυσσώρευση. Πρόσφατη μελέτη έδειξε ότι το συγκεκριμένο φυτό ενδέχεται να είναι υπερσυσσωρευτής του καδμίου επομένως στόχος της παρούσας εργασίας ήταν να διερευνηθεί περαιτέρω αυτή η πρόταση.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα διάρκειας 8 εβδομάδων σε ρυπασμένο με κάδμιο έδαφος δύο ειδών, έδαφος της περιοχής και φυτόχωμα. Επίσης, για το έδαφος της περιοχής, προστέθηκε ο παράγοντας της διαφορετικής αλατότητας. Σκοπός ήταν ο χαρακτηρισμός της ανθεκτικότητας του φυτού στα μέταλλα, της ικανότητάς του να τα συσσωρεύει στους ιστούς και να τα εκκρίνει από τα φύλλα του, καθώς και της

επίδρασης της εδαφικής αλατότητας και του διαφορετικού χώματος στην ικανότητά του αυτή.

Συνοπτικά, από τα αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι αν και το *Limoniastrum monopetalum* δεν παρουσίασε σημάδια τοξικότητας από το κάδμιο, δεν κατάφερε να συσσωρεύσει το μέταλλο. Επομένως ο συγκεκριμένος οικότυπος του φυτού δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές της φυτοσυσσώρευσης. Μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές της μεθόδου της φυτοέκκρισης. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δεν επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα πρόσφατης μελέτης που υποδείκνυαν το *Limoniastrum monopetalum* ως πιθανό υπερσυσσωρευτή του καδμίου. Αυτό πιθανώς οφείλεται στους διαφορετικούς οικότυπους των φυτών, τα οποία ήταν ήμερα (καλλιεργημένα) στο παρόν πείραμα και άγρια (αυτοφυή) στην προηγούμενη μελέτη.

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11 -
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	13 -
2.1. ΤΟ ΚΑΔΜΙΟ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	14 -
2.1.1. Πηγές του καδμίου στο περιβάλλον.....	14 -
2.1.2. Επιπτώσεις του καδμίου στο περιβάλλον.....	16 -
2.1.3. Επιπτώσεις του καδμίου στον άνθρωπο	17 -
2.1.4. Μορφές του καδμίου στο έδαφος.....	18 -
2.1.5. Βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων για πρόσληψη από τις ρίζες.....	19 -
2.1.6. Παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη μετάλλων	19 -
2.1.6.1. <i>Εδαφικοί Παράγοντες (αβιοτικοί)</i>	20 -
2.1.6.2. <i>Παράγοντες που σχετίζονται με το φυτό (βιοτικοί)</i>	22 -
2.2. ΟΙ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ.....	23 -
2.2.1. Καταπόνηση των φυτών από Cd και άλλα βαρέα μέταλλα	23 -
2.2.1.1. <i>Επιπτώσεις καταπόνησης των φυτών από κάδμιο και άλλα βαρέα μέταλλα</i>	24 -
2.2.1.2. <i>Στρατηγικές αντιμετώπισης της καταπόνησης από βαρέα μέταλλα</i>	26 -
2.2.1.3. <i>Μηχανισμοί αντιμετώπισης της καταπόνησης από βαρέα μέταλλα</i>	27 -
2.2.2. Καταπόνηση αλατότητας.....	29 -
2.2.2.1. <i>Επιπτώσεις καταπόνησης αλατότητας στα φυτά</i>	29 -
2.2.2.2. <i>Προσαρμογή των φυτών στην καταπόνηση από αλατότητα</i>	30 -
2.2.2.3. <i>Μηχανισμοί αντιμετώπισης της αλατότητας από τα φυτά</i>	31 -
2.2.2.4. <i>Έκκριση βαρέων μετάλλων από τους αλαταδένες και τις κύστες των φυτών</i>	34 -
2.3. ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ.....	35 -
2.3.1. Εξέλιξη της μεθόδου	35 -
2.3.2. Περιγραφή της μεθόδου.....	36 -
2.3.3. Τεχνικές και μορφές της φυτοεξυγίανσης.....	37 -
2.3.4. Μηχανισμοί πρόσληψης μετάλλων από τα φυτά	39 -
2.3.5. Φυτοσυσσώρευση	40 -
2.3.7. Φυτοέκκριση (Phytoexcretion).....	44 -

2.4.	ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΥΠΟ ΕΞΕΤΑΣΗ ΦΥΤΟΥ	44 -
3.	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	49 -
3.1.	ΕΠΙΛΟΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ.....	50 -
3.2.	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ.....	50 -
3.3.	ΚΥΡΙΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	52 -
3.3.1.	Πειραματικός σχεδιασμός	52 -
3.3.2.	Έκθεση των φυτών στα μέταλλα	54 -
3.3.3.	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης Cd στο έδαφος.....	54 -
3.3.4.	Μετρήσεις στα φυτά	55 -
3.3.4.1.	Προσδιορισμός της ποσότητας Cd που εκκρίνεται στην επιφάνεια των φύλλων.....	55 -
3.3.4.2.	Προσδιορισμός των παραμέτρων αύξησης.....	55 -
3.3.4.3.	Προσδιορισμός της χλωροφύλλης.....	56 -
3.3.4.4.	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης Cd στο φυτικό ιστό.....	56 -
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	58 -
4.1.	ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΦΥΤΙΚΟ ΙΣΤΟ.....	59 -
4.2.	ΕΚΚΡΙΣΗ ΚΑΔΜΙΟΥ ΑΠΟ ΤΟΝ ΥΠΕΡΓΕΙΟ ΦΥΤΙΚΟ ΙΣΤΟ	63 -
4.3.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΔΑΦΙΚΗΣ ΑΛΑΤΟΤΗΤΑΣ ΣΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΑ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ	66 -
4.4.	ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	71 -
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	75 -
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	77 -

Περιεχόμενα Σχημάτων

Κεφάλαιο 4°

Σχήμα 4.1.1. Συγκέντρωση καδμίου (mg/kg ξηρού βάρους) στα υπέργεια μέρη και στις ρίζες του φυτού *L. monopetalum* που καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές.....- 61 -

Σχήμα 4.1.2. Συνολική συσσώρευση καδμίου (μg) στα υπέργεια μέρη και στις ρίζες του φυτού *L. monopetalum* που καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές.....- 62 -

Σχήμα 4.2.1. Ποσό καδμίου (μg/g) που εκκρίνεται από τα φύλλα του *L. monopetalum*, το οποίο καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές.....- 65 -

Σχήμα 4.2.2. Συνολική ποσότητα καδμίου (μg) που εκκρίνεται από τα φύλλα του φυτού *L. monopetalum*, το οποίο καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές.....- 65 -

Σχήμα 4.3.1. Περιεχόμενη χλωροφύλλη (mg/g νωπού βάρους) στα φύλλα του *L. monopetalum* που καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές.....- 67 -

Σχήμα 4.3.2. Περιεχόμενο σε νερό (%) του *L. monopetalum* που καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές.....- 68 -

Σχήμα 4.3.3. Περιεχόμενη βιομάζα επί του ξηρού βάρους του *L. monopetalum* που καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές.....- 69 -

Σχήμα 4.3.4. Εβδομαδιαία αύξηση ύψους του *L. monopetalum* που καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές.....- 70 -

Περιεχόμενα Πινάκων

Κεφάλαιο 2°

Πίνακας 1. Εύρος συγκεντρώσεων στο έδαφος και επιτρεπόμενα όρια για βαρέα μέταλλα (Lasat, 2000).....- 15 -

Πίνακας 2. Οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος στο έδαφος (mg/kg ξηράς ουσίας αντιπροσωπευτικού δείγματος του εδάφους με pH 6 έως 7).....- 16 -

Πίνακας 3. Παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά και την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος (Naidu et al., 2003).....- 20 -

Πίνακας 4. Σημαντικοί παράγοντες που περιορίζουν την επιτυχία και την εφαρμοσιμότητα της φυτοσυσσώρευσης (Lasat,2000).....- 42 -

Κεφάλαιο 3°

Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά που κανονικού εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στις γλάστρες του πειράματος. Φαίνονται τα αποτελέσματα για τα 2 διαφορετικά δείγματα.....- 51 -

Πίνακας 6. Χαρακτηριστικά του φυτοχώματος εμπορίου που χρησιμοποιήθηκε στις γλάστρες του πειράματος.....- 52 -

Πίνακας 7. Οι μέσες τιμές της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές του που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος.....- 52 -

Πίνακας 8. Πειραματικός Σχεδιασμός: Ομάδες του φυτού *Limoniastrum monopetalum* και οι επεμβάσεις που πραγματοποιήθηκαν.....- 53 -

Κεφάλαιο 4°

Πίνακας 9. Ολική συγκέντρωση του καδμίου στο έδαφος (mg/kg ξηρού βάρους εδάφους), μετά τη λήξη του πειράματος.....- 59 -

Περιεχόμενα Εικόνων

Κεφάλαιο 2°

- Εικόνα 1.** Στρατηγικές των φυτών για την αντιμετώπιση των υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων στο έδαφος (Orcutt & Nilsen, 2000, Ghosh & Singh, 2005).....- 27 -
- Εικόνα 2.** (Α) Αλατώδης αδένας στα φύλλα των δέντρων *Tamarix*. (Β) Εγκάρσια τομή φύλλου του φυτού *Atriplex spongiosa* με τις αλατώδεις κύστες (Orcutt & Nilsen, 2000).....- 33 -
- Εικόνα 3.** *Limoniastrum monopetalum* σε άνθιση στο φυσικό περιβάλλον.....- 45 -
- Εικόνα 4.** Άνθη του φυτού *Limoniastrum monopetalum*.....- 46 -
- Εικόνα 5.** *Limoniastrum monopetalum* σε γλάστρα του πειράματος.....- 46 -
- Εικόνα 6.** Φύλλο του *L. monopetalum*, πριν από την έναρξη του πειράματος, στο οποίο διακρίνονται αλατώδεις αδένες του.....- 47 -
- Εικόνες 7,8,9.** Φύλλα του *L. monopetalum* κατά την διάρκεια του πειράματος, στα οποία διακρίνονται οι αλατώδεις αδένες και οι εκκρίσεις τους.....- 48 -

Κεφάλαιο 3°

- Εικόνα 10.** Τα φυτά του πειράματος στο θερμοκήπιο.....- 54 -

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση με βαρέα μέταλλα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα σύγχρονα περιβαλλοντικά προβλήματα και χρίζει άμεσης προσοχής. Ως αποτέλεσμα της παγκόσμια βιομηχανοποίησης, έχει επιταχυνθεί δραματικά η ρύπανση του εδάφους με τοξικά μέταλλα, όπως το κάδμιο. Καθώς όμως, σε αντίθεση με τους οργανικούς ρύπους, τα βαρέα μέταλλα δεν αποικοδομούνται, προκειμένου να απορυπανθεί το έδαφος, πρέπει τα τοξικά μέταλλα να απομακρυνθούν από αυτό. Οι συμβατικές μέθοδοι που εφαρμόζονται για τον καθαρισμό του εδάφους, όπως η απομόνωση, ο μηχανικός διαχωρισμός, η χημική επεξεργασία και η έκπλυση του εδάφους είναι τεχνικές *ex-situ*, που έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικές μόνο σε μικρή κλίμακα ενώ απαιτούν ειδικό εξοπλισμό και εντατική εργασία. Επιπλέον, εκτός του ότι οι τεχνικές αυτές είναι δαπανηρές, προκαλούν ζημιές στα χαρακτηριστικά του εδάφους και σε γενικές γραμμές δεν είναι αποδεκτές από το ευρύ κοινό.

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναπτυχθεί μια εναλλακτική, οικονομικά αποδοτική "πράσινη" τεχνολογία, η "Φυτοεξυγίανση". Η μέθοδος στηρίζεται στην ικανότητα κάποιων φυτών να προσλαμβάνουν από το έδαφος και να συσσωρεύουν στους ιστούς τοξικά μέταλλα. Θεωρείται μια ελπιδοφόρα μέθοδος δεδομένου του χαμηλού της κόστους ενώ ταυτόχρονα προσφέρει τα οφέλη μια τεχνικής *in-situ*. Επιπλέον είναι περιβαλλοντικά βιώσιμη καθώς το έδαφος που προκύπτει δεν χαρακτηρίζεται από μείωση της εδαφολογικής του γονιμότητας όπως στις παραδοσιακές τεχνικές.

Μια κατηγορία φυτών που έχει προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, όσον αφορά στην μελέτη της φυτοεξυγίανσης, αποτελούν τα *αλόφυτα*. Πρόκειται για φυτά ανθεκτικά στην αλατότητα που όμως φαίνεται να είναι ανθεκτικά και σε άλλες αβιοτικές καταπονήσεις, όπως οι υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Μπορούν, επομένως να χρησιμοποιηθούν είτε για την απομάκρυνση των μετάλλων από το έδαφος (φυτοσυσσώρευση) είτε για την μείωση της κινητικότητάς τους και της βιοδιαθεσιμότητάς τους στο έδαφος (φυτοσταθεροποίηση). Πολλά αλόφυτα έχουν επίσης την δυνατότητα να εκκρίνουν από τους αδένες τους, μαζί με τα περίσσεια άλατα και μέταλλα, γεγονός που ανοίγει ένα νέο πεδίο στην φυτοεξυγίαση, την μέθοδο της φυτοέκκρισης.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. ΤΟ ΚΑΔΜΙΟ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

2.1.1. Πηγές του καδμίου στο περιβάλλον

Ως βαρέα μέταλλα ορίζονται τα στοιχεία που έχουν μεταλλικές ιδιότητες (ολκιμότητα, αγωγιμότητα, σταθερότητα ως κατίοντα, ικανότητα να λειτουργούν ως υποκαταστάτες, κτλ.) και έχουν ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από 20. Οι πιο κοινοί ρυπαντές στην οικογένεια των βαρέων μετάλλων είναι: Cd, Cr, Cu, Hg, Pb και Zn (Lasat, 2000).

Τα μέταλλα που βρίσκονται στο έδαφος προέρχονται από φυσικές και από ανθρωπογενείς πηγές (Alloway, 1995, Orcutt & Nilsen, 2000). Μία από τις σημαντικότερες φυσικές πηγές των μετάλλων είναι το μητρικό πέτρωμα. Για παράδειγμα, τα πυριγενή πετρώματα περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των μετάλλων: Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Hg, Pb από ότι τα ιζηματογενή πετρώματα. Στη φύση επίσης παράγονται βαρέα μέταλλα κατά τις εκρήξεις των ηφαιστειών και τις πυρκαγιές των δασών καθώς και κατά τις αποθέσεις των μαζών σκόνης που μεταφέρονται από την Σαχάρα σε άλλες περιοχές (Γαλανάκη, 2011). Το κάδμιο συναντάται στη φύση σε συγκεντρώσεις που στο έδαφος και στα ιζήματα γενικώς υπερβαίνουν το 1 mg/kg (Peterson & Alloway, 1979) ενώ σε μη ρυπασμένο θαλασσινό νερό, όπου κυρίως εμφανίζεται ως σύμπλοκα του χλωρίου, η συγκέντρωσή του είναι συνήθως μικρότερη από 1 µg/kg (Mohlenberg & Jensen, 1980).

Κάθε μέταλλο (ή μεταλλοειδές) μπορεί να θεωρηθεί “ρύπος” αν εμφανίζεται εκεί που είναι ανεπιθύμητο ή σε μια μορφή ή συγκέντρωση που έχει επιβλαβή επίδραση στον άνθρωπο ή στο περιβάλλον (McIntyre, 2003). Το εύρος των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο έδαφος κινείται από λιγότερο από 1 μέχρι 100000 mg/kg (Long et al., 2002). Η ρύπανση του εδάφους με βαρέα μέταλλα εξαιτίας των ανθρωπογενών εκπομπών, αυξήθηκε δραματικά με την αρχή της βιομηχανικής επανάστασης. Από τις αρχές του 20ου αιώνα οι μεταλλευτικές δραστηριότητες, η βιομηχανική παραγωγή, η εντατική γεωργία και οι αστικές δραστηριότητες έχουν προκαλέσει σημαντική ρύπανση των εδαφών με βαρέα μέταλλα (Cunningham et al., 1995, Laughlin et al., 1996). Βασική συνιστώσα της ανθρωπογενούς ρύπανσης, οι μεταλλευτικές δραστηριότητες, μεταφέρουν μέταλλα στο περιβάλλον: α) κατά τη διαδικασία της επεξεργασίας των μεταλλευμάτων, β) λόγω της διάβρωσης και της απορροής των

υπολειμμάτων των μεταλλίων που ρυπαίνουν το νερό και το έδαφος, και γ) με την μεταφορά της παραγόμενης σκόνης. Όσον αφορά στη βιομηχανική παραγωγή, πηγές βαρέων μετάλλων αποτελούν η παραγωγή και επεξεργασία πλαστικού και υφασμάτων, τα ηλεκτρονικά συστήματα, τα φωτοβολταϊκά συστήματα, η συντήρηση της ξυλείας, η επεξεργασία του χαρτιού και τα διυλιστήρια. Επίσης βαρέα μέταλλα εκπέμπονται κατά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα, από τα καυσαέρια των οχημάτων, κατά την αποτέφρωση των στερεών απορριμμάτων, από την τριβή των λάστιχων των οχημάτων, από τη διάβρωση γαλβανισμένων μετάλλων, από τους μεταλλικούς πυλώνες καθώς και από τα καλώδια που χρησιμοποιούνται για την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας. Κατά τις αγροτικές δραστηριότητες επίσης πηγάζουν βαρέα μέταλλα, είτε λόγω της χρήσης λιπασμάτων και ιδιαίτερα των φωσφορικών λιπασμάτων ή εδαφοβελτιωτικών, είτε κατά τη χρήση λυματολάσπης ως λίπασμα. Επίσης σημαντική πηγή ρύπανσης είναι η χρήση νερού άρδευσης ρυπασμένου με βαρέα μέταλλα και η χρήση εντομοκτόνων και μυκητοκτόνων (Alloway, 1995, Orcutt & Nilsen, 2000, Kirkham, 2006, Γαλανάκη, 2011).

Το εύρος των συγκεντρώσεων στο έδαφος και τα επιτρεπόμενα όρια για διάφορα βαρέα μέταλλα φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 1 ενώ στον Πίνακα 2 παρατίθενται οι οριακές επιτρεπτές τιμές συγκεντρώσεων κάποιων βαρέων μετάλλων σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία.

Πίνακας 1. Εύρος συγκεντρώσεων στο έδαφος και επιτρεπόμενα όρια για βαρέα μέταλλα (Lasat, 2000)

Μέταλλο	Εύρος συγκέντρωσης στο έδαφος (mg/kg)	Επιτρεπόμενα όρια (mg/kg)
Pb	1-6900	600
Cd	0,10-345	100
Cr	0,05-3950	100
Hg	<0,01-1800	270
Zn	150-5000	1500

Πίνακας 2. Οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος στο έδαφος (mg/kg ξηράς ουσίας αντιπροσωπευτικού δείγματος του εδάφους με pH 6 έως 7)

Παράμετροι	Οριακές τιμές στο έδαφος (mg/kg)
Cd	1-3
Cu(II)	50-140
Ni(II)	30-75
Pb	50-300
Zn(II)	150-300
Hg	1-1,5
Cr	-

Πηγή: Υπουργική απόφαση 80568/4225/91

Συγκεκριμένα όσον αφορά στο κάδμιο, η έκλυσή του στο περιβάλλον σχετίζεται με βιομηχανικές διεργασίες όπως η επίστρωση με κάδμιο (metal plating) και η παραγωγή μπαταριών νικελίου-καδμίου, βαφών, πλαστικών και άλλων συνθετικών. Το κάδμιο είναι ένας πιθανός περιβαλλοντικός κίνδυνος και ένα από τα πιο επικίνδυνα βαρέα μέταλλα που υπάρχουν στα ρυπασμένα πεδία (Stingu et al., 2012). Οι υψηλές τιμές συγκεντρώσεων του καδμίου που παρατηρούνται σε πολλά γεωργικών χρήσεων εδάφη οφείλονται στην μακροχρόνια χρήση φωσφορικών λιπασμάτων και την απόθεση ιλύος επεξεργασμένων λυμάτων (Irtelli & Navari-Izzo, 2006, Shamsi et al., 2008). Έχει υπολογιστεί ότι περίπου 660 τόνοι καδμίου τον χρόνο αποτίθενται στο έδαφος σε όλο τον κόσμο μέσω της χρήσης φωσφορικών λιπασμάτων (Orcutt & Nilsen, 2000).

2.1.2. Επιπτώσεις του καδμίου στο περιβάλλον

Ανεξάρτητα από την προέλευσή τους στο χώμα, τα υπερβολικά υψηλά επίπεδα μετάλλων μπορεί να προκαλέσουν την υποβάθμιση της ποιότητας του εδάφους, την μείωση της απόδοσης των καλλιεργειών και την χαμηλή ποιότητα των γεωργικών προϊόντων (Long et al., 2002). Ακόμα ενδέχεται να έχουν σημαντικούς κινδύνους για την υγεία των ανθρώπων, των ζώων καθώς και των οικοσυστημάτων (Blaylock & Huang, 2000). Οι Hüttermann et al. (1999), για παράδειγμα, έδειξαν ότι η συσσώρευση καδμίου στα ανώτερα στρώματα δασικών εδαφών, ακόμα και σε

σχετικά μικρές συγκεντρώσεις, καταστρέφει τη φυσική αναγέννηση των δασικών ειδών, συμβάλλοντας στην υποβάθμιση των δασών. Συχνά στα ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα εδάφη εμποδίζεται η αποσύνθεση των περιττών για το χώμα στοιχείων καθώς και η εδαφική αναπνοή. Άλλες μελέτες υποδεικνύουν ότι τα βαρέα μέταλλα έχουν τοξικές επιδράσεις στα εδαφικά μιτοχόνδρια καθώς και στα εξωκυτταρικά ένζυμα του εδάφους (Tyler et al., 1989).

Το κάδμιο θεωρείται ως ένας εξαιρετικά σημαντικός ρύπος εξαιτίας της υψηλής του τοξικότητας και της μεγάλης του διαλυτότητας στο νερό, κάτι που προκαλεί την μεγάλη του διασπορά στα υδατικά οικοσυστήματα. Άλλες μελέτες έχουν δείξει έμμεσες επιδράσεις του καδμίου στο φυσικό περιβάλλον, όπως διατάραξη της τιμής του pH και της συγκέντρωσης οξυγόνου στο νερό, φαινόμενα που προκαλούνται από την τοξική επίδραση του μετάλλου στην διαδικασία της φωτοσύνθεσης (Ravera, 1974, 1984) ενώ επίσης το συγκεκριμένο μέταλλο λειτουργεί ως ισχυρός ενζυμικός αναστολέας (Lockwood, 1976).

Η απειλή των βαρέων μετάλλων για την ανθρώπινη υγεία αλλά και την υγεία της πανίδας και της χλωρίδας, επιδεινώνεται από την μακροπρόθεσμη παρουσία τους στο περιβάλλον (Gisbert et al., 2003), καθώς τα βαρέα μέταλλα δεν μπορούν να διασπαστούν ούτε με μικροβιακές ούτε με χημικές διεργασίες. Τείνουν, επομένως, να συσσωρεύονται στο έδαφος ή να μεταφέρονται από το ρεύμα του νερού ρυπαίνοντας τόσο τα επιφανειακά όσο και τα υπόγεια ύδατα (US Environmental Protection Agency, 2000).

Για παράδειγμα ο μόλυβδος, ένα από τα πιο επίμονα μέταλλα, υπολογίστηκε ότι έχει χρόνο κατακράτησης στο χώμα 150-5000 χρόνια. Μάλιστα διατηρεί υψηλή την συγκέντρωσή του για 150 χρόνια μετά από την απόθεσή του στο έδαφος (NandaKumar et al., 1995). Επίσης, ο μέσος βιολογικός χρόνος ημι-ζωής του καδμίου έχει υπολογιστεί περίπου στα 18 χρόνια (Forstner, 1995) και στα 10 χρόνια όταν πρόκειται για κάδμιο που βρίσκεται στο ανθρώπινο σώμα (Salt et al., 1995).

2.1.3. Επιπτώσεις του καδμίου στον άνθρωπο

Ένας ακόμη λόγος για τον οποίο τα βαρέα μέταλλα προκαλούν ανησυχία είναι ότι μπορούν να μεταφερθούν και να συσσωρευτούν στο σώμα των ζώων και συνεπώς, μέσω της τροφικής αλυσίδας, στο ανθρώπινο σώμα, κάτι που ενδέχεται να

προκαλέσει καταστροφή του DNA και καρκινογενέσεις καθώς τα βαρέα μέταλλα είναι έντονα μεταλλαξιογόνα (Knasmüller et al., 1998). Παραδείγματος χάρη, κάποιες μορφές Cd, Cr και Cu έχουν συσχετιστεί με επιπτώσεις στην υγεία που ποικίλουν από δερματίτιδα μέχρι διάφορα είδη καρκίνου (Das et al., 1997, McLaughlin et al., 1999). Επιπλέον, η πρόσληψη βαρέων μετάλλων μέσω της τροφής, λόγω κατανάλωσης βρώσιμων ρυπασμένων σοδειών, επηρεάζει μακροπρόθεσμα την ανθρώπινη υγεία καταστρέφοντας το νευρικό, πνευμονικό και νεφρικό σύστημα (Aoshima et al., 2003).

Οι άνθρωποι προσλαμβάνουν το 70% της συνολικής ποσότητας καδμίου μέσω της τροφής τους (Wahid et al., 2009) καθώς το συγκεκριμένο μέταλλο συσσωρεύεται σε πολλά βρώσιμα είδη όπως σιτηρά, πατάτες, λαχανικά και φρούτα (Prasad, 1995, Wahid et al., 2009, Γαλανάκη, 2011). Το κάδμιο στο σώμα συσσωρεύεται κυρίως στα νεφρά, στο συκώτι και στα αναπαραγωγικά όργανα και σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει νεφρική ανεπάρκεια. Άλλες ασθένειες που σχετίζονται με το κάδμιο είναι το πνευμονικό εμφύσημα και η ασθένεια Itai-itai, ενώ επίσης το κάδμιο προκαλεί οστεοπόρωση καθώς αντικαθιστά το ασβέστιο στα οστά (Γαλανάκη, 2011).

2.1.4. Μορφές του καδμίου στο έδαφος

Τα μέταλλα στο έδαφος εμφανίζονται σε διαφορετικές μορφές:

1. στο διάλυμα του εδάφους, ως ελεύθερα μεταλλικά ιόντα και διαλυτά σύμπλοκα μετάλλων
2. προσροφημένα σε ανόργανα συστατικά του εδάφους στις θέσεις ανταλλαγής ιόντων
3. δεσμευμένα στην οργανική ύλη του εδάφους
4. κατακρημνισμένα ως οξείδια, υδροξείδια, ανθρακικά άλατα, και
5. ενσωματωμένα στη δομή των πυριτικών ορυκτών (Tessier et al., 1979, Lasat, 2000).

Προκειμένου να συμβεί η φυτοσυσσώρευση, οι ρύποι πρέπει να είναι βιοδιαθέσιμοι (έτοιμοι να απορροφηθούν από τις ρίζες). Η βιοδιαθεσιμότητα αυτή εξαρτάται από την διαλυτότητα του μετάλλου στο εδαφικό διάλυμα. Μόνο τα μέταλλα που σχετίζονται με τις μορφές 1. και 2., όπως ορίζονται παραπάνω, είναι άμεσα διαθέσιμα για πρόσληψη από τα φυτά. Κάποια μέταλλα, όπως ο Zn και το Cd,

εμφανίζονται κυρίως σε βιοδιαθέσιμη μορφή ενώ άλλα, όπως ο Pb, εμφανίζονται ως σύμπλοκα του εδάφους, μια σημαντικά λιγότερο βιοδιαθέσιμη μορφή (Lasat, 2000).

Ο όρος βιοδιαθεσιμότητα, λοιπόν, αναφέρεται στο κλάσμα της ολικής μάζας του μετάλλου στο έδαφος το οποίο είναι πραγματικά διαθέσιμο στους οργανισμούς (π.χ. σε μορφή διαθέσιμη για απορρόφηση από τα φυτά) (Adriano et al., 2004, Γαλανάκη, 2011).

2.1.5. Βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων για πρόσληψη από τις ρίζες

Δύο μηχανισμοί είναι υπεύθυνοι για την μεταφορά των μετάλλων από το στρώμα του εδάφους στις ρίζες του φυτού:

- 1) συμμεταφορά ή ροή μάζας και
- 2) διάχυση (Corey et al., 1981, Barber, 1984).

Εξαιτίας της συμμεταφοράς, τα διαλυτά μεταλλικά ιόντα κινούνται από τα υγρά του εδάφους στην επιφάνεια των ριζών. Οι ρίζες απορροφούν νερό από την περιοχή της ριζόσφαιρας ώστε να αντικαταστήσουν το νερό που χάνεται από την διαπνοή των φύλλων. Κάποια ιόντα απορροφούνται από τις ρίζες ταχύτερα από τον ρυθμό που προμηθεύονται από την ροή της μάζας. Έτσι δημιουργείται μια ζώνη απεμπλουτισμού, παρακείμενη στις ρίζες. Αυτό δημιουργεί μια κλίση συγκέντρωσης που κατευθύνεται από το εδαφικό διάλυμα και τα εδαφικά σωματίδια που κρατούν τα προσροφημένα στοιχεία, στο διάλυμα που βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια των ριζών. Αυτή η κλίση συγκέντρωσης καθοδηγεί την διάχυση των ιόντων προς την ζώνη απεμπλουτισμού που περικλείει τις ρίζες (Lasat, 2000).

2.1.6. Παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη μετάλλων

Η πρόσληψη του καδμίου και των άλλων μετάλλων από τα φυτά, σχετίζεται με την βιοδιαθεσιμότητά τους η οποία επηρεάζεται από εδαφικούς παράγοντες αλλά και από παράγοντες που σχετίζονται με τα ίδια τα φυτά. Οι παράγοντες αυτοί συνοψίζονται στον Πίνακα 3 που ακολουθεί.

Πίνακας 3. Παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά και την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος (Naidu et al., 2003)

Εδαφικά χαρακτηριστικά	Φυτικά χαρακτηριστικά	Περιβαλλοντικοί και άλλοι παράγοντες
pH	Είδος φυτού	Κλιματικές συνθήκες
Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων	Ηλικία και τμήμα φυτού	Καλλιεργητικές πρακτικές
Οξειδοαναγωγικό δυναμικό	Εκκρίσεις της ρίζας	Πρακτικές άρδευσης
Σύσταση εδαφικού διαλύματος		Νερό άρδευσης/ Αλατότητα
Οργανική ουσία		Τοπογραφία
Περιεχόμενο αργίλου		
Μικροοργανισμοί του εδάφους		

2.1.6.1. Εδαφικοί Παράγοντες (αβιοτικοί)

- **Η ολική συγκέντρωση του μετάλλου στο έδαφος**

Είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη από τα φυτά. Σύμφωνα με τον Alloway (1995) το ολικό κάδμιο στο έδαφος σχετίζεται στενά με τη συγκέντρωση του καδμίου στα βρώσιμα μέρη διάφορων λαχανικών.

- **Το εδαφικό pH**

Ο σημαντικότερος παράγοντας που ελέγχει την πρόσληψη των μετάλλων από τα φυτά. Το pH επιδρά σε όλους τους μηχανισμούς προσρόφησης του καδμίου στο έδαφος. Η αύξηση του pH οδηγεί σε μεγαλύτερη συγκράτηση και μικρότερη διαλυτότητα των μεταλλικών ιόντων. Επομένως χαμηλές τιμές pH αυξάνουν την διαθεσιμότητα των μετάλλων, ενώ υψηλές τιμές επιδρούν αρνητικά στην φυτοδιαθεσιμότητα. Αυτό συμβαίνει γιατί σε όξινα εδάφη ευνοείται η εκρόφηση των μετάλλων από τις θέσεις πρόσδεσης λόγω του ανταγωνισμού τους με τα υδρογονοκατίοντα για τις θέσεις ανταλλαγής ιόντων (Lasat, 2000, Adriano et al., 2004, Yang et al., 2006, Wei et al., 2009).

- **Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους**

Με αύξηση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους (Cation Exchange Capacity, CEC) μειώνεται η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων, καθώς αυξάνονται οι δυνάμεις συγκράτησης των κατιόντων στα σωματίδια του εδάφους (Alloway, 1995, Das et al., 1997, Lasat, 2000, Wahid et al., 2009).

- **Η οργανική ουσία του εδάφους**

Το περιεχόμενο του εδάφους σε οργανική ουσία αφενός συνεισφέρει στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και αφετέρου δημιουργεί σύμπλοκα με τα μέταλλα. Άρα η οργανική ουσία προκαλεί μείωση της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων (Alloway, 1995, Adriano et al., 2004). Ακόμα και για το κάδμιο, που δεν συνδέεται με την διαλυμένη οργανική ουσία τόσο ισχυρά όσο άλλα μέταλλα, η παρουσία οργανικής ουσίας τείνει να μειώνει την βιοδιαθεσιμότητά του (Prasad, 1995).

- **Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του εδάφους**

Επηρεάζει την ισορροπία μεταξύ των διαφόρων κλασμάτων του καδμίου στο έδαφος (Alloway, 1995, Prasad, 1995, Ghosh & Singh, 2005). Η αύξηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού μειώνει το ανταλλάξιμο κλάσμα του καδμίου και αυξάνει την ανηγμένη μορφή του (Prasad, 1995).

- **Η παρουσία άλλων κατιόντων**

Σε εδάφη ρυπασμένα με περισσότερα από ένα βαρέα μέταλλα, η βιοδιαθεσιμότητα του ενός μετάλλου μπορεί να επηρεαστεί από την παρουσία των άλλων, δηλαδή η μεταξύ τους αλληλεπίδραση και ο μεταξύ τους ανταγωνισμός οδηγούν είτε σε αύξηση είτε σε μείωση της βιοδιαθεσιμότητάς τους στο έδαφος και άρα της πρόσληψής τους από τα φυτά (Ghosh & Singh, 2005, Μανουσάκη, 2008).

- **Η αλατότητα του εδάφους**

Αύξηση της αλατότητας οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας των μετάλλων και του καδμίου στο έδαφος. Αυτό συμβαίνει λόγω: 1) αντικατάστασης των μετάλλων από το Na^+ στις θέσεις ανταλλαγής με συνέπεια την απελευθέρωσή τους στο εδαφικό διάλυμα (Wahla & Kirkham, 2009), 2) της διαλυτοποίησης της οργανικής ουσίας στην οποία είναι προσροφημένα τα μέταλλα (Wahla &

Kirkham, 2009), 3) του σχηματισμού διαλυτών συμπλόκων CdCl_2 , όσον αφορά στο Cd (Kirkham, 2006, Wahla & Kirkham, 2009). Επίσης φαίνεται πως το NaCl αποτελεί “κλειδί” στη μεταφορά των μετάλλων από τις ρίζες στα υπέργεια τμήμα των φυτών (Manousaki et al., 2008).

- **Ποσότητα και είδος αργίλου του εδάφους**

Τα ανόργανα κολλοειδή του εδάφους (άργιλος) είναι συνήθως αρνητικά φορτισμένα και συγκρατούν τα κατιόντα που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα. Ακόμα, όσο πιο αργιλώδες είναι ένα έδαφος τόσο πιο μεγάλη θα είναι η ικανότητα εναλλαγής (ή ανταλλαγής) κατιόντων, επομένως τόσο μικρότερη η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων (Bingham et al., 1983, Παπαμίχος, 1996, Γαλανάκη, 2011).

2.1.6.2. Παράγοντες που σχετίζονται με το φυτό (βιοτικοί)

- **Είδος, τμήμα, ηλικία και στάδιο ανάπτυξης του φυτού**

Τα είδη των φυτών αλλά και οι διάφορες ποικιλίες διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ως προς την ικανότητά τους να συσσωρεύουν βαρέα μέταλλα και ως προς την αντοχή τους σε αυτά. Επιπλέον έχει παρατηρηθεί ότι τα μέταλλα δεν συσσωρεύονται το ίδιο σε όλα τα μέρη των φυτών αλλά ότι η ηλικία και το είδος των διάφορων φυτικών ιστών παίζει σημαντικό ρόλο (Orcutt & Nilsen, 2000, Wahid et al., 2009).

- **Εκκρίσεις της ρίζας**

Η έκκριση κυρίως χαμηλού μοριακού βάρους οργανικών οξέων από τις ρίζες απελευθερώνει τα μέταλλα και συντελεί στην πρόσληψή τους, είτε με τον σχηματισμό συμπλόκων με τα μεταλλικά ιόντα είτε μειώνοντας το pH γύρω από τις ρίζες και αλλάζοντας τα χαρακτηριστικά του εδάφους. Οι εκκρίσεις αυτές, πιθανώς επιδρούν έμμεσα και στην μικροβιακή δραστηριότητα της ριζόσφαιρας επηρεάζοντας την διαλυτότητα των μετάλλων και την πρόσληψή τους (Raskin et al., 1994, Γαλάτης και λοιποί, 2003, Nascimento & Xing, 2006, Γαλανάκη, 2011).

▪ **Οι μικροοργανισμοί του εδάφους**

Συντελούν στην πρόσληψη των μετάλλων καθιστώντας τα βιοδιαθέσιμα για τα φυτά. Για παράδειγμα, τα μυκόρριζα αυξάνουν την πρόσληψη του καδμίου από τα φασόλια και το καλαμπόκι έως και κατά 41 %, αλλά αυτό εξαρτάται επίσης από το εδαφικό pH και τη συγκέντρωση του καδμίου (Wahid et al., 2009, Γαλανάκη, 2011).

2.2. ΟΙ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ

Ο όρος καταπόνηση αναφέρεται στην επίδραση δυσμενών παραγόντων του περιβάλλοντος, οι οποίοι τείνουν να παρεμποδίσουν την εύρυθμη λειτουργία φυσιολογικών μηχανισμών. Οι καταπονήσεις που υφίστανται τα φυτά είναι:

- Η υδατική καταπόνηση, που οφείλεται στη περιορισμένη διαθεσιμότητα νερού από το περιβάλλον σε συνδυασμό με τις διαπνευστικές ανάγκες των φυτών
- Η αλατότητα, που προκύπτει από την ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων ιόντων (κατά κανόνα Na^+ και Cl^-) κυρίως στο περιβάλλον της ρίζας
- Οι ακραίες θερμοκρασίες, χαμηλές ή υψηλές
- Η ακτινοβολία, από χαμηλές ή υψηλές εντάσεις ορατής ακτινοβολίας ή από υψηλές εντάσεις υπεριώδους ακτινοβολίας
- Η ανεπάρκεια οξυγόνου
- Οι μηχανικές καταπονήσεις, λόγω ανέμου, βροχής κ.α.
- Η οξειδωτική καταπόνηση
- Η ατμοσφαιρική ρύπανση
- Η παρουσία βαρέων μετάλλων (Καραμπουρνιώτης & Λιακόπουλος, 2011).

2.2.1. Καταπόνηση των φυτών από Cd και άλλα βαρέα μέταλλα

Κάποια βαρέα μέταλλα, όπως Fe, Mn, Zn και Mo, είναι απαραίτητα μικροθρεπτικά και παίζουν σημαντικό ρόλο στην φυσιολογία των φυτών. Όμως, σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να γίνουν τοξικά και να προκαλέσουν σοβαρή αναστολή της ανάπτυξης. Τέτοια μέταλλα είναι π.χ. το μολυβδαίνιο (Mo) και το μαγγάνιο (Mn) (Ghnaya et al., 2005). Άλλα μέταλλα όπως το Cd και ο Pb, δεν έχουν αναγνωρισμένο ρόλο στη φυσιολογία των φυτών, είναι δηλαδή μη-αναγκαία, και μπορούν να γίνουν φυτοτοξικά ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις (Vazquez et al., 1992).

Ο μηχανισμός με τον οποίο τα φυτά προσλαμβάνουν το κάδμιο δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως. Φαίνεται όμως πως, ως ένα μη-απαραίτητο στοιχείο, το κάδμιο προσλαμβάνεται με τη βοήθεια των πρωτεϊνών-μεταφορέων των αναγκαίων στοιχείων όπως ο Zn (Pence et al., 2000), ο Fe (Cohen et al., 1998, Connolly et al., 2002) και το Ca (Besson-Bard et al., 2009), καθώς δεν υπάρχουν εξειδικευμένες για το κάδμιο πρωτεΐνες-μεταφορείς και τα φυτά δεν είναι ικανά να διαχωρίσουν το κάδμιο από τα άλλα ιόντα. Ωστόσο μέχρι σήμερα δεν είναι ξεκάθαρο αν αυτός ο μηχανισμός της πρόσληψης καδμίου μέσω των συστημάτων πρόσληψης απαραίτητων στοιχείων ισχύει και για τα αλόφυτα. Μελέτη των Lianzhen Li et al. (2012) αποδεικνύει ότι η πρόσληψη του Cd από το φυτό *Suaeda salsa* ρυθμίζεται από τους μεταφορείς Ca ή από κανάλια στις πλασματικές μεμβράνες των ριζικών κυττάρων. Προτείνουν επομένως ότι τα αλόφυτα και τα μη-αλόφυτα έχουν αναπτύξει έναν παρόμοιο μηχανισμό για την πρόσληψη του Cd.

2.2.1.1. Επιπτώσεις καταπόνησης των φυτών από κάδμιο και άλλα βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα γενικά περιορίζουν την ανάπτυξη των φυτών τροποποιώντας διάφορες όψεις της φυσιολογίας τους. Αυτό έρχεται ως αποτέλεσμα των μεταβολικών δυσλειτουργιών που δημιουργούνται στα φυτά, τα συμπτώματα των οποίων παρουσιάζονται μέσα σε λίγα λεπτά αφότου το φυτό εκτεθεί στις υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Τα συμπτώματα αυτά περιλαμβάνουν:

1. Δυσλειτουργίες στην μεταφορά ιόντων όπως Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- και K^- μέσω των μεμβρανών
2. Παρεμπόδιση της μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά την φωτοσύνθεση και την αναπνοή
3. Μη αντιστρεπτή παρεμπόδιση της λειτουργίας των ενζύμων (Καραμπουρνιώτης και Λιακόπουλος, 2011)
4. Σημαντική πτώση της παραγωγής ενέργειας (Καραμπουρνιώτης, 2003).

Αναλυτικότερα, η έκθεση των φυτών στα μέταλλα περιστελλεί την φωτοσύνθεση, μειώνει το περιεχόμενο σε χλωροφύλλη και προκαλεί οξειδωτικές στρες (Olmos et al., 2003, Schill et al., 2003, Ederli et al., 2004, Chaoui & Ferjani, 2005). Επίσης μελέτες έχουν δείξει ότι τα βαρέα μέταλλα διαταράσσουν το

περιεχόμενο του φυτού σε νερό (Barcelo & Poschenrieder, 1990, Perfus-Barbeoch et al., 2002). Η μείωση της ανάπτυξης που παρατηρείται σε φυτά εκτεθειμένα σε βαρέα μέταλλα συχνά προκύπτει από άμεσες επιδράσεις (τοξικότητα των βαρέων μετάλλων που συσσωρεύονται στους βλαστούς) και/ή από έμμεσες επιδράσεις (περιορισμός των μεταλλικών και υδατικών αποθεμάτων) (Ghnaya et al., 2007).

Το κάδμιο αποτελεί ένα από τα πιο τοξικά μέταλλα στο έδαφος γιατί τα άλατά του είναι εύκολα υδατοδιαλυτά, είναι πολύ ευκίνητο μέσα στο φλοιώμα και επομένως μεταφέρεται εύκολα στα διάφορα μέρη των φυτών (Wahid et al., 2009, Γαλανάκη, 2011). Τοξικές θεωρούνται οι τιμές του Cd στα φύλλα των φυτών που κυμαίνονται από 5-30 mg/kg ξηρής ουσίας (Orcutt & Nilsen, 2000). Τα συμπτώματα της τοξικότητας του καδμίου είναι εύκολα αναγνωρίσιμα. Στα φυτά, τα πιο κοινά συμπτώματα είναι η χλώρωση και η μείωση της ανάπτυξής τους. Η χλώρωση πιθανώς οφείλεται στην ανεπάρκεια Fe που προκαλείται από το κάδμιο, εξαιτίας μια άμεσης ή έμμεσης αλληλεπίδρασης με το περιεχόμενο Fe του φυλλώματος. Επίσης το κάδμιο παρεμβαίνει στην πρόσληψη, μεταφορά και χρήση διάφορων στοιχείων (Ca, Mg, P και K) καθώς και του νερού από τα φυτά (Das et al., 1997). Άλλα συμπτώματα τοξικότητας που μπορούν να παρατηρηθούν είναι η αναστολή της ανάπτυξης των ριζών, η μείωση της βιομάζας και τελικά η θανάτωση του φυτού. Η εμφάνιση και η έκταση των συμπτωμάτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ηλικία του φυτού, τα επίπεδα καδμίου και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μέσου στο οποίο αναπτύσσεται το φυτό (Wahid et al., 2009).

Σύμφωνα με τους Clemens et al. (1998) το κάδμιο ανταγωνίζεται με το ασβέστιο και άλλα κατιόντα για την είσοδο στα φυτικά κύτταρα. Οι Kim et al. (2002) επιβεβαίωσαν την παραπάνω θέση, καθώς έδειξαν την ύπαρξη ανταγωνισμού μεταξύ καδμίου και ασβεστίου για την μεταφορά στα κύτταρα των ριζών. Σε μεγαλύτερα φυτά, υποτέθηκε ότι το κάδμιο εισέρχεται στα κύτταρα των ριζών είτε μέσω του υψηλής συγγένειας συστήματος πρόσληψης του Fe είτε μέσω του χαμηλής συγγένειας συστήματος πρόσληψης Ca (Lombi et al., 2002, Zhao et al., 2002, Roosens et al., 2003). Μελέτη του Suzuki (2005) έδειξε ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις Ca στο μέσο καλλιέργειας μπορούν να μετριάσουν κατά πολύ την τοξικότητα του Cd στο φυτό *Arabidopsis* ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις Cd (200 μ M), κάτι που συγκλίνει με την θεωρία του ανταγωνισμού των δύο κατιόντων. Ο περιορισμός της μεταφοράς Ca στα φύλλα μπορεί ακόμα να οφείλεται στην κατάσχεση του ιόντος Ca, με τη μορφή οξαλικών κρυστάλλων, στα ξυλώδη αγγεία των φυτών που υφίστανται

επέμβαση με Cd (Barcelo et al., 1988). Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι τα φυτά που υπόκεινται σε καταπόνηση με κάδμιο παρουσιάζουν μειωμένη πρόσληψη καλίου από τις ρίζες και επομένως μειωμένη συγκέντρωση καλίου στους βλαστούς (Sandalio et al., 2001, Zornoza et al., 2002, Kim et al., 2003, Ghnaya et al., 2005, Ghnaya et al., 2007). Το γεγονός αυτό σχετίζεται με την τοξικότητα που προκαλεί το κάδμιο καθώς το κάλιο είναι ένα στοιχείο απαραίτητο για την ανάπτυξη των φυτών. Σημειώνεται ωστόσο ότι, αντίθετα με τα γλυκόφυτα, τα αλόφυτα χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να αντικαθιστούν το κάλιο με το νάτριο για κάποιες λειτουργίες, όπως η ωσμωτική ισορροπία των κενотоπιών (Muhling and Lauchli, 2002).

2.2.1.2. Στρατηγικές αντιμετώπισης της καταπόνησης από βαρέα μέταλλα

Οι αντίξοες συνθήκες τις οποίες δημιουργεί η υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο εδαφικό περιβάλλον, αντιμετωπίζονται από τα φυτά μέσω δύο στρατηγικών, την αποφυγή και την ανθεκτικότητα.

I) Αποφυγή: Τα φυτά τα οποία έχουν επιλέξει τη στρατηγική της αποφυγής διαθέτουν κατάλληλους αμυντικούς μηχανισμούς μέσω των οποίων αποκλείουν τα βαρέα μέταλλα στο εξωτερικό τους περιβάλλον. Τα κύτταρα των φυτών αυτών ουσιαστικά είναι το ίδιο ευάλωτα με εκείνα των ευαίσθητων φυτών. Τα τοξικά μεταλλικά ιόντα είτε δεσμεύονται και εξουδετερώνονται στο περιβάλλον της ριζόσφαιρας από χηλικές ενώσεις (κυρίως οργανικά οξέα) οι οποίες εκκρίνονται από τα κύτταρα της ρίζας, είτε αποκλείονται στο εξωτερικό περιβάλλον λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας που παρουσιάζουν οι μεμβράνες των κυττάρων της ρίζας. Εναλλακτικά, σε κάποια φυτά τα μέταλλα καθιλώνονται στο κυτταρικό τοίχωμα των κυττάρων της ρίζας (Καραμπουρνιώτης, 2003, Καραμπουρνιώτης και Λιακόπουλος, 2011).

II) Ανθεκτικότητα: Τα φυτά τα οποία έχουν επιλέξει τη στρατηγική της ανθεκτικότητας είναι ικανά να προσλαμβάνουν τα τοξικά μέταλλα από το περιβάλλον και να τα συσσωρεύουν στους ιστούς τους σε εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες θα προκαλούσαν τον κυτταρικό θάνατο στα ευαίσθητα είδη. Τα φυτά αυτά χαρακτηρίζονται ως συσσωρευτές μετάλλων ή μεταλλόφυτα, με χαρακτηριστικούς εκπροσώπους είδη του γένους *Astragalus*, *Silene*, *Agrostis* και *Minuartia* (Καραμπουρνιώτης, 2003). Τα μεταλλόφυτα μπορούν να διακριθούν σε τρεις

κατηγορίες με βάση τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στα υπέργεια τμήματά τους σε σχέση με τις αυξανόμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έδαφος. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τους συσσωρευτές (accumulators), οι οποίοι προσλαμβάνουν υψηλά επίπεδα ιόντων, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες και από αυτές που εμφανίζονται στο έδαφος. Άλλος τύπος μεταλλόφυτων είναι οι δείκτες (indicators), για τους οποίους η σχέση της συγκέντρωσης των μετάλλων που προσλαμβάνουν και των μετάλλων που βρίσκονται στο έδαφος είναι γραμμική. Η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει τους απαγορευτές (excluders), οι οποίοι αν και προσλαμβάνουν μέταλλα περιορίζουν την αύξηση της συγκέντρωσής τους στους βλαστούς. Αυτό συμβαίνει μέχρι ένα κρίσιμο επίπεδο, μετά από το οποίο η συγκέντρωση των μετάλλων στα υπέργεια τμήματα αρχίζει να αυξάνει (Orcutt & Nilsen).



Εικόνα 1. Στρατηγικές των φυτών για την αντιμετώπιση των υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων στο έδαφος (Orcutt & Nilsen, 2000, Ghosh & Singh, 2005).

2.2.1.3. Μηχανισμοί αντιμετώπισης της καταπόνησης από βαρέα μέταλλα

Τα φυτά έχουν αναπτύξει ποικίλους μηχανισμούς για να αντεπεξέλθουν στην καταπόνηση που τους προκαλούν οι υψηλές συγκεντρώσεις των τοξικών μετάλλων. Οι βασικότεροι από αυτούς είναι (Briat & Lebrum, 1999, Orcutt & Nilsen, 2000, Hall, 2002, Μανουσάκη, 2008, Γαλανάκη, 2011):

1) Η καθήλωση των μεταλλικών ιόντων στο κυτταρικό τοίχωμα

Ένα σημαντικό μέρος των μετάλλων προσροφάται στις εξωκυτταρικές αρνητικά φορτισμένες θέσεις (COO^-) του τοιχώματος των ριζικών κυττάρων (Prasad, 1995, Orcutt & Nilsen, 2000, Hall, 2002, Καραμπουρνιώτης, 2003, Wahid et al., 2009, Γαλανάκη, 2011).

2) Η μείωση της μεταφοράς διαμέσου της πλασματικής μεμβράνης

Μέσω της αναστολής της δραστηριότητας των μεταφορέων και της ενεργού μεταφοράς των ιόντων των μετάλλων από το κυτόπλασμα στον αποπλάστη, επιτυγχάνεται η μείωση της εισροής των μεταλλικών ιόντων διαμέσου της πλασματικής μεμβράνης (Lasat, 2000, Hall, 2002, Γαλάτης και λοιποί, 2003, Καραμπουρνιώτης, 2003, Clemens, 2006). Στον μηχανισμό της ανθεκτικότητας εμπλέκεται και η προστασία της ακεραιότητας της πλασματικής μεμβράνης έναντι της βλάβης από τα βαρέα μέταλλα, η οποία θα οδηγούσε σε αύξηση της εκχύλισης των διαλυμένων ουσιών από το κύτταρο, αλλά και η επανόρθωση της μεμβράνης μετά την προκαλούμενη από τα μέταλλα βλάβη (Hall, 2002, Μανουσάκη, 2008).

3) Η ενεργός μεταφορά και η απομόνωσή τους στο χυμοτόπιο

Τα χυμοτόπια των κυττάρων παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση και συσσώρευση των βαρέων μετάλλων. Μέσα στο χυμοτόπιο τα ιόντα των μετάλλων συμπλοκοποιούνται είτε με οργανικά οξέα όπως το μηλικό και το κιτρικό είτε και με αμινοξέα, γεγονός που συμβάλλει στην διαμερισματοποίηση και αποθήκευσή τους (Raskin et al., 1994, Salt et al., 1998, Hall, 2002, Γαλάτης και λοιποί, 2003, Yang et al., 2005, Nascimento and Xing, 2006, Μανουσάκη, 2008).

4) Η συμπλοκοποίηση των μετάλλων στο κυτόπλασμα

Αποτελεί ίσως τον σημαντικότερο μηχανισμό αποτοξίνωσης και ανθεκτικότητας. Τα μέταλλα συμπλοκοποιούνται στο κυτόπλασμα από υψηλής συγγενείας υποκαταστάτες (ligands). Πιθανοί υποκαταστάτες είναι οργανικά οξέα, αμινοξέα και δύο κατηγορίες πεπτιδίων, οι φυτοχηλατίνες και οι μεταλλοθειονίνες (Hall, 2002, Γαλάτης και λοιποί, 2003).

5) Τα μυκόρριζα

Τα μυκόρριζα απορροφούν τα μέταλλα, μειώνουν την πρόσβασή τους στον αποπλάστη λόγω της υδροφοβικότητας που παρουσιάζουν οι υφές τους, συμπλοκοποιούν τα μέταλλα από τις εκκρίσεις τους και τα προσροφούν στο εξωτερικό μηκύλιο. Με αυτούς τους τρόπους περιορίζουν τη μετακίνηση των μετάλλων στις ρίζες του φυτού-ξενιστή (Orcutt & Nilsen, 2000, Hall, 2002, Γαλανάκη, 2011).

Ως μηχανισμοί αποτοξίνωσης των φυτών μπορούν, ακόμα, να θεωρηθούν η **απομάκρυνση των μετάλλων** μέσω της έκπλυσης με τη βροχή ή μέσω της απόρριψης των φύλλων ή των τριχωμάτων στα οποία είχαν συσσωρευτεί τα μέταλλα (Alloway, 1995, Orcutt & Nilsen, 2000, Γαλανάκη, 2011) καθώς και η **έκλυση στην ατμόσφαιρα** μετάλλων μέσω των στομάτων των φύλλων (Salt et al., 1998, Orcutt & Nilsen, 2000, Peer et al., 2005, Γαλάτης και λοιποί, 2009, Γαλανάκη, 2011).

2.2.2. Καταπόνηση αλατότητας

Ο όρος αλατότητα αναφέρεται στην ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων ιόντων Na^+ και Cl^- κυρίως στο περιβάλλον της ρίζας. Στην περίπτωση αυτή, ακόμα και αν το νερό στην περιοχή της ριζόσφαιρας βρίσκεται σε αφθονία, η υψηλή συγκέντρωση ιόντων στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα το νερό αυτό να μην είναι διαθέσιμο, λόγω του χαμηλού υδατικού δυναμικού.

Εκταταμένες περιοχές του πλανήτη υφίστανται την καταπόνηση της αλατότητας στο έδαφος. Πρόκειται για:

- Περιοχές που διαβρέχονται από θαλασσινό νερό (αλίπεδα ή υφάλμυρα έλη)
- Ερημικές περιοχές στα εδάφη των οποίων συσσωρεύονται άλατα λόγω ρυθμού εξάτμισης του νερού μεγαλύτερου από τον ρυθμό βροχόπτωσης
- Υπερβολικά αρδευόμενες γεωργικές εκτάσεις στις οποίες παρατηρείται συσσώρευση ιόντων στο έδαφος λόγω έντονης εξατμισοδιαπνοής.

2.2.2.1. Επιπτώσεις καταπόνησης αλατότητας στα φυτά

Η καταπόνηση λόγω αλατότητας επιδρά δυσμενώς σε τρία διαφορετικά επίπεδα. Καταρχάς, αλλοιώνονται τα χαρακτηριστικά του εδάφους. Πιο συγκεκριμένα,

επηρεάζεται δυσμενώς το πορώδες και κατά συνέπεια ο αερισμός και η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Κατά δεύτερον, οι υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων δημιουργούν χαμηλά δυναμικά νερού στο έδαφος και ως εκ τούτου εμφανίζεται μια μορφή υδατικής καταπόνησης (οσμωτική καταπόνηση), εξαιτίας της οποίας δυσχεραίνεται η πρόσληψη νερού και θρεπτικών συστατικών. Τέλος, τα ιόντα Na^+ και Cl^- αυτά καθ'αυτά παρουσιάζουν τοξικότητα για τα φυτά (Καραμπουρνιώτης, 2003).

Οι άμεσες επιπτώσεις της αλατότητας παρατηρούνται σε επίπεδο ενζυμικής δραστηριότητας, έλλειψης σε θρεπτικά, λειτουργίας των μεμβρανών και σε αρκετές σημαντικές μεταβολικές διεργασίες όπως η αναπνοή και η φωτοσύνθεση. Οι έμμεσες αρνητικές επιδράσεις περιλαμβάνουν την μείωση της πρόσληψης και μεταφοράς του νερού λόγω μείωσης της διαθεσιμότητάς του στο έδαφος, παράπλευρους περιορισμούς σε θρεπτικά, ακόμα και όταν υπάρχουν στο έδαφος, λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς τους στα αλατούχα εδάφη ή της παρεμπόδισης από το νάτριο και οξειδωτική καταπόνηση λόγω της δημιουργίας ενεργών μορφών οξυγόνου (Orcutt & Nilsen, 2000). Πιο αναλυτικά, παρουσία υψηλής συγκέντρωσης Na^+ παρουσιάζονται ανωμαλίες στην περατότητα των μεμβρανών, αδρανοποίηση ενζύμων και παρεμπόδιση της πρωτεϊνικής σύνθεσης, δυσλειτουργίες στην αφομοίωση του άνθρακα, παρεμπόδιση της φωτοσυνθετικής λειτουργίας, επιτάχυνση της αναπνευστικής δραστηριότητας ώστε να αντισταθμιστεί το ενεργειακό κόστος αποκλεισμού των ιόντων ή σύνθεσης νέων μεταβολιτών, οξειδωτική καταπόνηση, μείωση της βλάστησης του σπόρου, μείωση της διείδυσης της ρίζας στο έδαφος και μείωση της αύξησης της βιομάζας (Aslam et al., 1993, Glenn et al., 1998, Singh et al., 2003, Καραμπουρνιώτης 2003, Μανουσάκη, 2008).

2.2.2.2. Προσαρμογή των φυτών στην καταπόνηση από αλατότητα

Η παρουσία αλατιού στα εδάφη, όπως προαναφέρθηκε, καταπονεί τα φυτά. Κάποια φυτά επηρεάζονται δυσμενώς από αυτήν την καταπόνηση και δεν καταφέρνουν να επιβιώσουν. Υπάρχουν όμως είδη που μπορούν να επιζήσουν ή ακόμα και να ευδοκιμήσουν στα αλατούχα εδάφη. Η ομάδα των φυτών αυτών παρουσιάζει διαβαθμίσεις στην αντοχή που παρουσιάζει στην αλατότητα.

Ο όρος αλόφυτα, κατά τους Orcutt & Nilsen (2000) αναφέρεται σε είδη τα οποία αναπτύσσονται σε αλατούχα εδάφη και εμφανίζουν ανθεκτικότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις αλατότητας. Κατ'άλλους (Ungar, 1991) τα αλόφυτα είναι τα είδη που

είναι ανθεκτικά στην υψηλή εδαφική αλατότητα και ικανά να συσσωρεύουν σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις Na^+ και Cl^- . Τα φυτά αυτά μπορούν να επιβιώνουν και να αναπαράγονται σε περιβάλλοντα όπου η συγκέντρωση αλατιού είναι περίπου 200 mM NaCl ή περισσότερο (Flowers & Colmer, 2008). Τα υποχρεωτικώς αλόφυτα (obligate halophytes) αναπτύσσονται βέλτιστα υπό συνθήκες αλατότητας και παρουσιάζουν μειωμένη ανάπτυξη σε συνθήκες χαμηλής αλατότητας. Τα δυνητικώς αλόφυτα (facultative halophytes) εμφανίζουν τις μεταβολικές διεργασίες των αλοφύτων αφού εκτεθούν σε μέτριες συγκεντρώσεις αλάτων (Orcutt & Nilsen, 2000). Από την άλλη, τα γλυκόφυτα (glycophytes) περιλαμβάνουν είδη που εμφανίζουν χαμηλή αντοχή στην καταπόνηση της αλατότητας και δεν συσσωρεύουν ιόντα στους ιστούς τους (Orcutt & Nilsen, 2000). Ωστόσο, και τα μη-αλόφυτα έχουν ενεργούς κάποιους από τους μηχανισμούς αντιμετώπισης της αλατότητας (Breckle, 2002).

Τα αλόφυτα έχουν προταθεί ως καλύτερα προσαρμοζόμενα στην αντιμετώπιση και άλλων περιβαλλοντικών καταπονήσεων, όπως τα βαρέα μέταλλα, σε σχέση με τα ευαίσθητα στο αλάτι φυτά που συχνά επιλέγονται για σκοπούς φυτοεξυγίανσης. Επομένως τα αλόφυτα προσφέρουν μια μεγαλύτερη δυνατότητα από ότι τα συνήθως μελετούμενα φυτά για έρευνα στην φυτοεξυγίανση, όσον αφορά στην μείωση των τοξικών μετάλλων από αλατούχα εδάφη (Manousaki & Kalogerakis, 2011).

2.2.2.3. Μηχανισμοί αντιμετώπισης της αλατότητας από τα φυτά

Οι αντίξοες συνθήκες τις οποίες δημιουργεί το περιβάλλον υψηλής αλατότητας αντιμετωπίζονται μέσω δύο στρατηγικών: την αποφυγή και την ανθεκτικότητα.

I) Αποφυγή: Τα φυτά τα οποία έχουν επιλέξει τη στρατηγική αυτή, (ρυθμιστές αλατότητας), δεν επιτρέπουν την είσοδο των ιόντων στο εσωτερικό των ευαίσθητων κυττάρων. Η στρατηγική αυτή παρουσιάζεται με τρεις παραλλαγές:

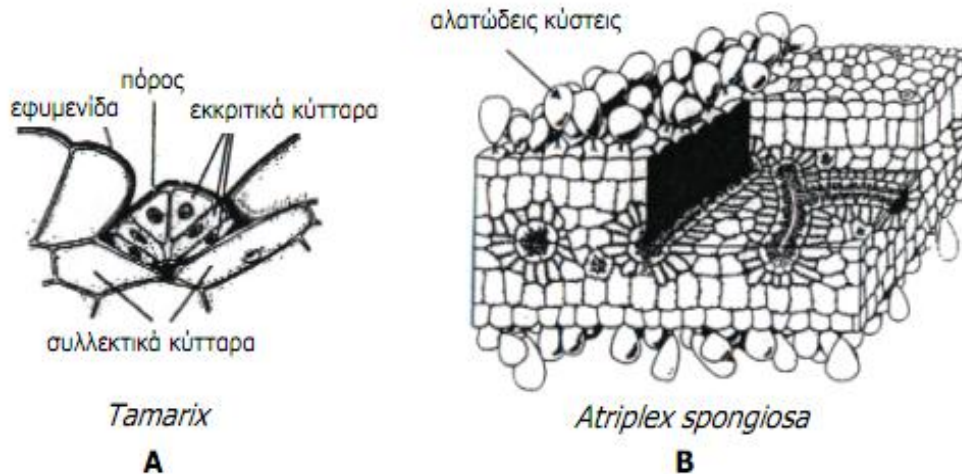
- i) *Ρύθμιση της αλατότητας με ενεργό αποκλεισμό:*
Ορισμένα φυτικά είδη δεν απορροφούν το αλάτι, αλλά το αποκλείουν ενεργητικά στο εξωτερικό περιβάλλον των ριζών (π.χ. το είδος *Rhizophora mangle*)
- ii) *Ρύθμιση της αλατότητας με απομάκρυνση από εξειδικευμένα κύτταρα:*
Ορισμένα φυτικά είδη επιτρέπουν την είσοδο του αλατιού, το οποίο

οδηγείται προς και εκκρίνεται από εξειδικευμένους αλατώδεις αδένες των φύλλων (π.χ. είδη του γενών *Tamarix* και *Limonium*)

iii) *Ρύθμιση της αλατότητας με ρύθμιση κατανομής:*

Σε αρκετά είδη, τα ιόντα Na^+ υπόκεινται σε ανακυκλοφορία μεταξύ υπόγειου και υπέργειου μέρους. Επιτυγχάνεται έτσι ο δυναμικός έλεγχος της κατανομής των ιόντων σε επίπεδο φυτού. Ορισμένα αγρωστώδη, όπως το σιτάρι (*Triticum turgidum* spp. *durum*), προκειμένου να ρυθμίσουν την αλατότητα, επιτρέπουν μεν την είσοδο του αλατιού, κατόπιν όμως αυτό περιορίζεται στα χυμοτόπια σε συγκεκριμένους ιστούς της ρίζας (Καραμπουρνιώτης και Λιακόπουλος, 2011).

Όπως προαναφέρθηκε, πολλά φυτά που έχουν επιλέξει τη στρατηγική της αποφυγής έχουν αναπτύξει διάφορους εκκριτικούς μηχανισμούς ώστε να απομακρύνουν το περιττό αλάτι από τα κύτταρά τους. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες εκκριτικών δομών: οι αλατώδεις αδένες, οι αλατώδεις κύστες και οι εξειδικευμένοι αλατώδεις αδένες που υπάρχουν σε ορισμένα εντομοφάγα φυτά και οι οποίοι χρησιμεύουν όχι μόνο για έκκριση αλάτων αλλά και για έκκριση ενζύμων πέψης (Orcutt & Nilsen, 2000). Οι αλατώδεις αδένες και οι αλατώδεις κύστες έχουν παρόμοια λειτουργία αλλά είναι διαφορετικοί ανατομικά. Οι αλατώδεις αδένες (salt gland) είναι ενσωματωμένοι στην επιφάνεια των φύλλων και αποτελούνται από 4-10 κύτταρα που καλύπτονται από εφυμενίδα, όπως στην περίπτωση των φυτών *Tamarix* και *Limonium* ή μόνο από δύο κύτταρα όπως στα φυτά *Spartina*. Το αλάτι και το νερό εκκρίνονται στην επιφάνεια των φύλλων μέσω των μικρών οπών στην εφυμενίδα που καλύπτει τον αδέν (Orcutt & Nilsen, 2000, Μανουσάκη, 2008). Οι αλατώδεις κύστες (salt bladders) αποτελούνται από δύο κύτταρα, το μισχοειδές κύτταρο και το κυστικό κύτταρο. Το Na^+ και το Cl^- από το εσωτερικό του φύλλου διοχετεύονται μέσω του μισχοειδούς κυττάρου στο μπαλονοειδές κυστικό κύτταρο όπου και συσσωρεύονται. Όταν η συγκέντρωση των ιόντων αυξηθεί υπερβολικά, το κύτταρο θραύεται ή σπάζει ο μίσχος και το χλωριούχο νάτριο κρυσταλλώνεται στην επιφάνεια των φύλλων ή επιστρέφει στο έδαφος (Orcutt & Nilsen, 2000, Μανουσάκη, 2008).



Εικόνα 2. (Α) Αλατώδης αδένας στα φύλλα των δέντρων *Tamarix*. (Β) Εγκάρσια τομή φύλλου του φυτού *Atriplex spongiosa* με τις αλατώδεις κύστες (Orcutt & Nilsen, 2000).

II) Ανθεκτικότητα: Τα φυτά αυτά στηρίζονται στην πρόσληψη και συσσώρευση αλάτων εντός των κυττάρων τους, ώστε να αντισταθμιστεί το χαμηλό δυναμικό νερού του εδάφους και να επιτυγχάνονται ικανοποιητικές πιέσεις σπαργής (Orcutt & Nilsen, 2000, Καραμπουρνιώτης, 2003, Γαλάτης και λοιποί, 2009, Γαλανάκη, 2011). Ειδικότερα, αντιμετωπίζουν την τοξικότητα των υψηλών συγκεντρώσεων των ιόντων μέσα στα κύτταρα τους είτε προσλαμβάνοντας μεγαλύτερη αναλογία νερού ως προς την ξηρή τους βιομάζα (succulence) (Orcutt & Nilsen, 2000, Breckle, 2002, Dajic, 2006) είτε μεταφέροντας τα ιόντα Na^+ και Cl^- στα χυμοτόπια (salt compartmentation) (Glenn et al., 1999, Orcutt & Nilsen, 2000, Καραμπουρνιώτης, 2003, Dajic, 2006, Γαλάτης και λοιποί, 2003, Manousaki & Kalogerakis, 2010). Έπειτα, το δυναμικό του νερού του κυτοπλάσματος εξισορροπείται με αυτό του χυμοτοπίου με μηχανισμούς οσμωρύθμισης ή οσμωτικής εξισορρόπησης. Η οσμωρύθμιση στο κυτόπλασμα επιτυγχάνεται με τη σύνθεση συμβατών οσμωλυτών χαμηλού μοριακού βάρους (Orcutt & Nilsen, 2000, Καραμπουρνιώτης, 2003, Dajic, 2006, Γαλάτης και λοιποί, 2009, Manousaki & Kalogerakis, 2010), οι οποίοι συνήθως είναι σάκχαρα, πολυαμίνες, μεθυλιωμένες ινοσιτόλες, πολυόλες-πολυυδατωμένες αλκοόλες ή φορτισμένοι μεταβολίτες (Γαλάτης και λοιποί, 2009, Γαλανάκη, 2011). Είναι πιθανό πως οι οσμωλύτες λειτουργούν επίσης προστατευτικά στην έλλειψη νερού επειδή είναι υδρόφιλοι και μπορούν να υποκαταστήσουν το ελλειπόν νερό στο πρωτεϊνικό κέλυφος ή στις μεμβράνες (Καραμπουρνιώτης, 2003, Γαλάτης και λοιποί, 2009).

Οι μηχανισμοί αυτοί στα αλόφυτα στοχεύουν στην διατήρηση ενός σταθερού επιπέδου συγκέντρωσης νατρίου στους ιστούς του φυτού (Breckle, 2002). Δεν χρησιμοποιούν όλα τα φυτά τους ίδιους μηχανισμούς ελέγχου, ούτε όλους τους μηχανισμούς. Κάποιες λειτουργίες μπορεί να είναι ενεργές σε μια ομάδα φυτών ενώ άλλοι μηχανισμοί να επικρατούν σε μια άλλη ομάδα. Αυτό οδήγησε στην κατηγοριοποίηση των αλοφύτων σε *αλο-αποκλειστές* (salt-excluders), *αλο-περιέκτες* (salt-includers), που συχνά έχουν μέσα για έκκριση αλατιού, και *αλο-συσσωρευτές* (salt-accumulators) (Breckle, 2002).

Η ανθεκτικότητα ενός φυτού δεν καθορίζεται από την δράση συγκεκριμένων γονιδίων, από την ρύθμιση καθενός από αυτά ή από μια συγκεκριμένη μεταβολική διαδικασία αλλά πρόκειται για μια συνολική απόκριση του φυτού (Breckle, 2002). Επομένως, στην μελέτη των επιδράσεων της αλατότητας στα φυτά ή ακόμα και στα οικοσυστήματα, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όλα τα επίπεδα πολυπλοκότητας.

2.2.2.4. Έκκριση βαρέων μετάλλων από τους αλαταδένες και τις κύστες των φυτών

Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι οι εκκριτικοί μηχανισμοί των φυτών δεν είναι πάντα επιλεκτικοί για τα ιόντα Na^+ και Cl^- . Αντίθετα, στους αλαταδένες και τις κύστες κάποιων φυτών συσσωρεύονται και εκκρίνονται επίσης και άλλα τοξικά ιόντα, όπως τα Zn, Cd, Pb και Cu. Φαίνεται πως η έκκριση αυτή αποτελεί έναν σημαντικό μηχανισμό αντιμετώπισης των υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων (Manousaki & Kalogerakis, 2010).

Έχει παρατηρηθεί ότι τα φυτά του γένους *Atriplex* έχουν την ικανότητα έκκρισης βαρέων μετάλλων για τα μέταλλα Cd, Zn, Se, B, Mo, Cu, Pb (Lutts et al., 2004, Reboreda & Caçador, 2007, Lefèvre et al., 2009, Manousaki & Kalogerakis, 2010), το *Tamarix aphylla* για το Cd και το Li (Hagemeyer & Waisel, 1988, Manousaki & Kalogerakis, 2010), το *Tamarix smyrnensis* για Cd και Pb (Kadukova et al., 2008, Manousaki et al., 2008). Ακόμα έκκριση μετάλλων μέσω των αλατωδών αδένων παρατηρείται στα αλόφυτα του γένους *Spartina*, για τα μέταλλα Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Ni, Pb, Cd (Rozema et al., 1991, Burke et al., 2000, Weis & Weis, 2004, Mahon & Carman, 2008).

Ωστόσο, έχουν αναφερθεί και εκκρίσεις βαρέων μετάλλων από τριχώματα φυτών που δεν ανήκουν στην κατηγορία των Αλοφύτων, όπως για παράδειγμα η έκκριση Cd σε φυτά του είδους *Brassica juncea* (Salt et al., 1995, Manousaki & Kalogerakis, 2010) και η έκκριση Cd, Zn, Pb σε φυτά καπνού (*Nicotiana tabacum*), τα οποία μπορούν να εκκρίνουν μέχρι και 16 µg Cd ανά g φρέσκια φυτικής ουσίας από τους αδένες τους (Choi et al., 2001).

2.3. ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ

2.3.1. Εξέλιξη της μεθόδου

Η φυτοεξυγίανση ορίζεται ως η χρήση φυτών προκειμένου να απομακρύνουν ρυπαντές από το περιβάλλον ή προκειμένου να τους καταστήσουν αβλαβείς (Salt et al., 1998). Ο όρος φυτοεξυγίανση ή φυτοαποκατάσταση (phytoremediation) περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνολογιών αιχμής οι οποίες, χρησιμοποιώντας φυτά που διαθέτουν το γενετικό δυναμικό για να απομακρύνουν, να αποδομήσουν, να μεταβολίσουν ή να ακινητοποιήσουν ένα μεγάλο αριθμό ρύπων, αποκαθιστούν ρυπασμένα εδάφη, ιζήματα, επιφανειακά και υπόγεια ύδατα αλλά και την ατμόσφαιρα.

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). Στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, τα *Thlaspi caerulescens* και *Viola calaminaria* υπήρξαν τα πρώτα φυτά που αναφέρθηκαν να συσσωρεύουν υψηλά επίπεδα μετάλλων στα φύλλα τους (Lasat, 2000, Μανουσάκη, 2008). Ακολούθησε, το 1935, η αναφορά του Byers σχετικά με συσσώρευση σεληνίου στα φυτά του γένους *Astragalus*, έως και 0,6% επί της ξηρής υπέργειας βιομάζας. Δέκα χρόνια αργότερα, αναγνωρίστηκε από τους Ιταλούς ερευνητές Minguzzi και Vergnano ως υπερσυσσωρευτής νικελίου το φυτό *Alussum bertolonii*. Παρόμοια ευρήματα ανέφερε και ο επιστήμονας Robert Brooks του πανεπιστημίου Massey της Νέας Ζηλανδίας το 1977 (Lasat, 2000, Μανουσάκη, 2008). Επανεισαγωγή και ανάπτυξη της ιδέας της χρήσης των φυτών για την απομάκρυνση μετάλλων από τα ρυπασμένα εδάφη έγινε από τους Utsunamya το 1980 και Chaney το 1983. Η πρώτη εφαρμογή

πεδίου της φυτοσυσσώρευσης καδμίου και ψευδαργύρου πραγματοποιήθηκε το 1991 οπότε και επινοήθηκε η ονομασία «Φυτοεξυγίανση» ή «Φυτοαποκατάσταση» (Lasat, 2000, Μανουσάκη, 2008).

Τα τελευταία 20 χρόνια η μέθοδος απασχολεί και τον επιχειρηματικό κόσμο, αφού έχουν δημιουργηθεί πολλές μικρομεσαίες εταιρίες (ιδιαίτερα στις Η.Π.Α. και στην Ευρώπη) που ασχολούνται αποκλειστικά με την εμπορευματοποίηση της φυτοαποκατάστασης, προσφέροντας αφενός τις γνώσεις τους στην μελέτη και εφαρμογή της τεχνολογίας και αφετέρου στην παροχή γενετικά τροποποιημένων φυτών με υψηλές βιοαποικοδομητικές ικανότητες για συγκεκριμένους ρύπους (Μανουσάκη, 2008, Καλογεράκης, 2010).

2.3.2. Περιγραφή της μεθόδου

Οι καθιερωμένες συμβατικές τεχνικές για την απορρύπανση των εδαφών από τα βαρέα μέταλλα (π.χ. θερμικές διεργασίες, φυσικός διαχωρισμός, ηλεκτροχημικές μέθοδοι, έπλυση, σταθεροποίηση/στερεοποίηση και ταφή) είναι υπερβολικά ακριβές και συχνά βλαβερές για την μικροβιακή ποικιλία του εδάφους (Dermont et al., 2008, Ma et al., 1993, McGrath et al., 1995, Mulligan et al., 2001, Pulford & Watson, 2003). Επιπλέον οι τεχνικές αυτές χρειάζονται εντατική εργασία (Cen et al., 2000) και συχνά είναι κατάλληλες μόνο για μικρές περιοχές όπου χρειάζεται γρήγορη και πλήρης απορρύπανση (BIO-WISE, 2000).

Η φυτοεξυγίανση έχει προταθεί σαν μια εναλλακτική μέθοδος για την απομάκρυνση των ρυπαντών από τον αέρα, το χώμα και το νερό ή για να καταστούν οι ρύποι αβλαβείς. Η φυτοεξυγίανση εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι ένα ζωντανό φυτό δρα ως μια ηλιακή αντλία, που μπορεί να εξάγει και να συγκεντρώσει συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα από το περιβάλλον (Raskin et al., 1997). Ένα από τα πλεονεκτήματα της καινοτόμου αυτής μεθόδου είναι ότι δεν επηρεάζει την βιολογική δραστηριότητα του εδάφους, την δομή του και την γονιμότητά του (Raskin et al., 1997, Salt et al., 1998). Η in-situ προσέγγιση της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης καθίσταται ακόμα ελκυστικότερη αν συνυπολογίσουμε ότι προσφέρει αποκατάσταση του τοπίου, τοπική απορρύπανση, είναι οπτικά διακριτική και παρέχει την δυνατότητα της ανάκτησης των μετάλλων (Baker et al, 1994). Άλλο σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι το χαμηλό της κόστος, καθώς, για κάποιες εφαρμογές τις

φυτοεξυγίανσης, είναι 50-80% μικρότερο από αυτό των συμβατικών μεθόδων αποκατάστασης εδαφών (EPA, 2000).

2.3.3. Τεχνικές και μορφές της φυτοεξυγίανσης

Οι μέθοδοι που ακολουθούνται στην φυτοεξυγίανση μπορούν να οδηγήσουν σε αποδόμηση, απομάκρυνση (μέσω συσσώρευσης ή διασκόρπισης) ή ακινητοποίηση του ρύπου. Η επίτευξη της αποδόμησης ή της απομάκρυνσης σημαίνει ότι η συγκέντρωση του ρυπαντή στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα μειώνεται σε αποδεκτά επίπεδα. Από την άλλη, οι μέθοδοι που βασίζονται στην ακινητοποίηση, στοχεύουν στην αδρανοποίηση και απομόνωση του ρυπαντή ώστε να παρεμποδιστεί η μετανάστευση του (migration) από το έδαφος στο υπόγειο νερό ή στην ατμόσφαιρα.

Οι μέθοδοι που αποδομούν τους ρύπους είναι η Ριζοαποδόμηση και η Φυτοαποδόμηση. Συσσώρευση των ρύπων συμβαίνει με τις μεθόδους της Φυτοσυσσώρευσης και της Ριζοδιήθησης ενώ διασκόρπιση (για απομάκρυνση οργανικών και/ή ανόργανων ρύπων στην ατμόσφαιρα πραγματοποιείται μέσω της φυτοεξάτμισης. Τέλος, στις μεθόδους που ακινητοποιούν τους οργανικούς και/ή ανόργανους ρύπους συγκαταλέγονται η Φυτοσταθεροποίηση και ο Υδραυλικός έλεγχος. Αναλυτικότερα, οι μέθοδοι περιγράφονται ως εξής:

- *Ριζοαποδόμηση ή Ενισχυμένη βιοαποδόμηση στην ριζόσφαιρα (Rhizodegradation or Enhanced rhizosphere biodegradation):*

Ενισχύεται η βιοαποδόμηση του ρύπου 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.

- *Φυτοαποδόμηση (Phytodegradation):*

Περιλαμβάνει διαδικασίες οι οποίες οδηγούν στη διάσπαση/αποδόμηση του ρυπαντή. Η διάσπαση πραγματοποιείται είτε εντός του φυτού, μέσω

μεταβολικών διεργασιών, είτε εξωτερικά στην περιοχή της ρίζας μέσω της παραγωγής ενζύμων. Κατόπιν συντελείται ενσωμάτωση του αποδομημένου ρύπου 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. Ο μηχανισμός της φυτοδιάσπασης χρησιμοποιείται σε ρυπασμένα εδάφη, επιφανειακά και υπόγεια ύδατα.

- *Φυτοεκχύλιση ή Φυτοσυσσώρευση (Phytoextraction ή Phytoaccumulation):*
Εφαρμόζεται σε περιπτώσεις εδαφών ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα. Τα μέταλλα προσλαμβάνονται και συσσωρεύονται στα υπέργεια τμήματα του φυτού από όπου και απομακρύνονται.
- *Ριζοδιήθηση (Rhizofiltration):*
Ο ρύπος προσροφάται στις ρίζες με αποτέλεσμα την συγκράτηση και/ή την απομάκρυνσή του. Τα φυτά αναπτύσσονται σε θερμοκήπια με τη μέθοδο της υδροπονίας, δηλαδή οι ρίζες τους βρίσκονται εντός υδατικού διαλύματος αντί του εδάφους.
- *Φυτοεξάτμιση (Phytovolatilization):*
Περιλαμβάνει πρόσληψη και εξάτμιση του ρύπου. Τα μέταλλα και οι 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.
- *Φυτοσταθεροποίηση (Phytostabilization):*
Ο ρύπος ακινητοποιείται στο έδαφος αφού καθίσταται λιγότερο βιοδιαθέσιμος. Βασίζεται στην ικανότητα των φυτών να εκκρίνουν μέσω των ριζών τους ουσίες οι οποίες ευνοούν μηχανισμούς όπως η χουμοποίηση (humification), δέσμευση δηλαδή του ρυπαντή στα χουμικά συστατικά του εδάφους, η λιγνιτοποίηση (lignification), που περιλαμβάνει δέσμευση στα κυτταρικά τοιχώματα των ριζών, και τέλος η δέσμευση στα εδαφικά σωματίδια (soil sequestration).

- *Υδραυλικός έλεγχος (Hydraulic Control):*

Η ροή των υπογείων υδάτων ελέγχεται μέσω της πρόσληψης νερού από τα φυτά (Ζαμπετάκης, 2000, Lasat, 2000, US EPA, 2001, Pulford & Watson, 2003, Μανουσάκη, 2008, Καλογεράκης, 2010).

2.3.4. Μηχανισμοί πρόσληψης μετάλλων από τα φυτά

Τα μεταλλικά ιόντα, εξαιτίας του φορτίου τους, δεν μπορούν να κινούνται ελεύθερα μέσω των κυτταρικών μεμβρανών, που είναι λιποφιλικές δομές. Επομένως, προκειμένου να μεταφερθούν τα ιόντα μέσα στα κύτταρα πρέπει να μεσολαβήσουν πρωτεΐνες-μεμβράνες (membrane-proteins) με μεταφορικές λειτουργίες, γενικώς γνωστές ως μεταφορείς. Οι διαμεμβρανικοί μεταφορείς έχουν μια εξωκυτταρική θέση πρόσδεσης με την οποία συνδέονται τα ιόντα ακριβώς πριν τη μεταφορά, και μια διαμεμβρανική δομή η οποία ενώνει το εξωκυτταρικό και με το ενδοκυτταρικό μέσο. Η θέση πρόσδεσης είναι δεκτική μόνο σε συγκεκριμένα ιόντα, κάτι που ευθύνεται για την επιλεκτικότητα που χαρακτηρίζει τη μεταφορά. Η διαμεμβρανική δομή διευκολύνει την μεταφορά των προσδεμένων ιόντων από τον εξωκυτταρικό χώρο, και διαμέσου του υδροφοβικού περιβάλλοντος της μεμβράνης, μέσα στο κύτταρο (Lasat, 2000).

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι από την συνολική ποσότητα ιόντων που σχετίζονται με τις ρίζες, μόνο ένα μέρος απορροφάται στα κύτταρα. Μεγάλο μέρος των ιόντων απορροφάται φυσικά στις εξωκυτταρικές αρνητικά φορτισμένες περιοχές (COO⁻) των κυτταρικών τοιχωμάτων των ριζών. Το προσδεμένο στο κυτταρικό τοίχωμα κλάσμα δεν μπορεί να μεταφερθεί στους βλαστούς και, συνεπώς, δεν μπορεί να απομακρυνθεί με τον θερισμό της βιομάζας των βλαστών (φυτοεκχύλιση). Έτσι, είναι πιθανό ένα φυτό που παρουσιάζει σημαντική συσσώρευση μετάλλων στις ρίζες να έχει μειωμένη ικανότητα για φυτοεκχύλιση. Για παράδειγμα, πολλά φυτά συσσωρεύουν Pb στις ρίζες, αλλά η μεταφορά του Pb στους βλαστούς είναι πολύ χαμηλή (Lasat, 2000).

Οι κύριες διεργασίες που εμπλέκονται στην υπερσυσσώρευση μετάλλων από το χώμα στους βλαστούς από τους υπερσυσσωρευτές περιλαμβάνουν: α) βιοενεργοποίηση των μετάλλων στην ριζόσφαιρα μέσω της αλληλεπίδρασης ριζών-μικροβίων, β) ενίσχυση της πρόσληψης από μεταφορείς μετάλλων (metal transporters) στις πλασματικές μεμβράνες, γ) αποτοξίνωση των μετάλλων με την

διανομή τους στους αποπλάστες, όπως με την δέσμευση στα κυτταρικά τοιχώματα και την συμπλοκοποίηση (chelation) των μετάλλων στο κυτόπλασμα με διάφορους υποκαταστάτες, όπως οι φυτοχηλατίνες (phytochelatins), οι μεταλλοθειονίνες (metallothioneins) και οι πρωτεΐνες δέσμευσης μετάλλων (metal-binding proteins), δ) κατάσχεση των μετάλλων στα κυτταρικά κενά από ειδικούς μεταφορείς (tonoplast-located transporters) (Yang et al., 2005).

2.3.5. Φυτοσυσσώρευση

Η φυτοσυσσώρευση είναι μία από τις διαδικασίες “κλειδιά” της φυτοεξυγίανσης και είναι η μέθοδος που συνήθως χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το έδαφος (Kirkham, 2006). Τα φυτά που συσσωρεύουν τα μέταλλα φυτεύονται στο ρυπασμένο χώμα και καλλιεργούνται σύμφωνα με τις συμβατικές καλλιεργητικές τεχνικές. Οι ρίζες των φυτών απορροφούν τα μέταλλα από το έδαφος και τα μεταφέρουν στο υπέργειο τμήμα τους όπου και συσσωρεύονται. Όταν τα φυτά αναπτυχθούν επαρκώς, τα υπέργεια μέρη τους κόβονται και απομακρύνονται, κάτι που συνεπάγεται και την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το έδαφος (Kirkham, 2006, Chaney et al., 2007, Wei et al., 2008, Γαλανάκη, 2011). Τα ρυπασμένα μέρη των φυτών που συλλέγονται, διατίθενται ασφαλώς ή αποτεφρώνονται (Rajkumar et al., 2012), ενώ για κάποια βαρέα μέταλλα υπάρχει και η δυνατότητα ανάκτησης (Kirkham, 2006, Chaney et al., 2007, Mench et al., 2011).

Η μέθοδος της φυτοσυσσώρευσης βασίζεται στα φυτά-υπερσυσσωρευτές. Ως υπερσυσσωρευτές ορίζονται τα είδη που είναι ικανά να συσσωρεύσουν μέταλλα σε επίπεδα 100 φορές μεγαλύτερα από αυτά που τυπικά μετρώνται στα κοινά, μη συσσωρευτικά φυτά. Επομένως, ένας υπερσυσσωρευτής θα συγκεντρώσει πάνω από: 10 ppm Hg, 100 ppm Cd, 1000 ppm Co, Cr, Cu και Pb, 10000 ppm Ni και Zn (Lasat, 2000). Η ιδιαιτερότητα των φυτών αυτών είναι ότι έχουν μηχανισμούς δέσμευσης των μετάλλων ενώ κάποιες φορές έχουν και μεγαλύτερες εσωτερικές απαιτήσεις για συγκεκριμένα μέταλλα. Επίσης κάποια είδη μπορεί να είναι ικανά να ακινητοποιούν μέταλλα από λιγότερο διαλυτά εδαφικά κλάσματα σε σχέση με τα είδη που δεν είναι υπερσυσσωρευτές (Pulford & Watson, 2003). Έχει προταθεί ότι η υπερσυσσώρευση μετάλλων έχει τον οικολογικό ρόλο της παροχής προστασίας ενάντια στις επιθέσεις μυκήτων και εντόμων (Chaney et al., 1997). Παραδείγματα υπερσυσσωρευτών αποτελούν τα είδη *Thlaspi* (*Brassicaceae*), τα οποία μπορούν να συσσωρεύσουν

περισσότερο από 3% Zn, 0,5% Pb και 0,1% Cd στους βλαστούς τους (Baker et al., 1991, Brown et al., 1994) και *Alyssum* (*Brassicaceae*), κάποια είδη του οποίου μπορούν να συσσωρεύσουν πάνω από 1% Ni (Brooks et al., 1979). Μάλιστα το φυτό *Thlaspi caerulescens* αποτελεί τον μοναδικό αναγνωρισμένο υπερσυσσωρευτή του καδμίου.

Το ιδανικό φυτό για εφαρμογές της φυτοσυσσώρευσης πρέπει να διαθέτει τα εξής χαρακτηριστικά (Pulford et al., 2003, Yang et al., 2005, Kirkham, 2006, Μανουσάκη, 2008, Γαλανάκη, 2011):

- να είναι ανθεκτικό σε υψηλά επίπεδα μετάλλων
- να συσσωρεύει μεγάλα ποσά μετάλλων στους υπέργειους ιστούς
- να συσσωρεύει πολλά μέταλλα
- να αναπτύσσει εκτεταμένο ριζικό σύστημα
- να έχει ταχύ ρυθμό αύξησης
- να παρουσιάζει μεγάλη παραγωγή βιομάζας
- να μπορεί εύκολα να θεριστεί με τις συμβατικές γεωργικές μεθόδους
- να έχει μικρές θρεπτικές απαιτήσεις
- να είναι ανθεκτικό στις ασθένειες και στα παράσιτα
- να είναι ανθεκτικό σε διάφορες περιβαλλοντικές καταπονήσεις όπως ξηρασία και παγετό και
- να μην αποτελεί τροφή για τα φυτοφάγα ζώα.

Οι δύο κύριοι παράγοντες που καθορίζουν την συνολική ποσότητα των εξαγόμενων από τα φυτά μετάλλων είναι: α) οι συγκεντρώσεις μετάλλου στην ξηρή βιομάζα και β) η συνολική βιομάζα που παράγεται από το φυτό (Ghosh & Singh, 2005). Αυτός ο συνδυασμός μπορεί να μην είναι δυνατός και να πρέπει να γίνει ένας συμβιβασμός ανάμεσα στην υπερσυσσώρευση και στην χαμηλότερη βιομάζα και αντίστροφα.

Η μέθοδος της φυτοσυσσώρευσης περιλαμβάνει δύο τεχνικές: την **Συνεχή ή Φυσική φυτοσυσσώρευση** (Continuous phytoextraction or Natural phytoextraction) και την **Παρακινούμενη ή Χημικά υποβοηθούμενη φυτοσυσσώρευση** (Induced phytoextraction or Chemical assisted phytoextraction). Η Συνεχής φυτοσυσσώρευση είναι η μέθοδος που έχει ήδη αναλυθεί και βασίζεται στην γενετική και φυσιολογική ικανότητα των υπερσυσσωρευτών να προσλαμβάνουν, να μεταφέρουν και να συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες μετάλλων

καθ'όλη την διάρκεια του βιολογικού τους κύκλου (Salt et al., 1998, Ghosh and Singh, 2005). Η διαφοροποίηση της Παρακινούμενης φυτοσυσσώρευσης έγκειται στη χρήση χηλικών αντιδραστηρίων τα οποία δύνανται να αυξήσουν την διαθεσιμότητα των μετάλλων για πρόσληψη από τα φυτά και επιπλέον προάγουν την μεταφορά τους από την ρίζα στο υπέργειο τμήμα (Salt et al., 1998, Μανουσάκη 2008). Ωστόσο στην περίπτωση του καδμίου συνήθως δεν προτείνεται η Παρακινούμενη μέθοδος, γιατί το μέταλλο είναι πολύ διαλυτό στο εδαφικό διάλυμα και επομένως βιοδιαθέσιμο. Επομένως η προσθήκη χηλικών αντιδραστηρίων ελλοχεύει τον κίνδυνο της διήθησης του μετάλλου στα υπόγεια και επιφανειακά νερά (Μανουσάκη, 2008).

Αν και η φυτοεξυγίανση είναι μια μέθοδος με πολλά πλεονεκτήματα ωστόσο υπάρχουν επίσης κάποια μειονέκτηματα και περιορισμοί που δυσκολεύουν την εφαρμοσιμότητα της φυτοεκχύλισης και τα οποία συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Σημαντικοί παράγοντες που περιορίζουν την επιτυχία και την εφαρμοσιμότητα της φυτοσυσσώρευσης (Lasat,2000)

Περιορισμοί λόγω της βιολογίας του φυτού	Ρυθμιστικοί περιορισμοί	Άλλοι περιορισμοί
Χαμηλή αντοχή του φυτού	Έλλειψη δεδομένων κόστους και επίδοσης	Ζώνη ρύπανσης κάτω από την περιοχή των ριζών
Έλλειψη μεταφορά τους ρύπου από τις ρίζες στους βλαστούς	Διάθεση των ρυπασμένων αποβλήτων των φυτών	Χρονοβόρα διαδικασία
Μικρό μέγεθος των χρησιμοποιούμενων φυτών	Κίνδυνος ρύπανσης της τροφικής αλυσίδας	Ρύπος σε βιολογικά μη διαθέσιμη μορφή Έλλειψη ειδών κατάλληλων για φυτοεξυγίανση

2.3.6. Φυτοσταθεροποίηση

Η φυτοσταθεροποίηση στοχεύει στην μείωση της κινητικότητας των τοξικών μετάλλων στο έδαφος. Η ακινητοποίηση των μετάλλων επιτυγχάνεται με την μείωση της μεταφερόμενης από τον αέρα σκόνης, με την ελαχιστοποίηση της εδαφικής

διάβρωσης και με την μείωση της διαλυτότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των ρυπαντών. Η κινητικότητα των ρυπαντών μειώνεται λόγω της συσσώρευσής τους από τις ρίζες των φυτών, της απορρόφησης στις ρίζες ή της κατακρήμνισής τους στην ριζόσφαιρα (Miller, 1996).

Η τεχνολογία της φυτοσταθεροποίησης επηρεάζει την κινητικότητα των τοξικών μετάλλων με τους ακόλουθους τέσσερις τρόπους:

- i) Προστίθεται στο έδαφος συστατικά που αλλάζουν τους εδαφικούς παράγοντες που καθορίζουν την κινητικότητα των μετάλλων (π.χ. όξινες ή αλκαλικές συνθήκες, οργανική ουσία του εδάφους). Τέτοια συστατικά μπορεί να είναι η οργανική ύλη, τα φωσφορικά άλατα, οι αλκαλοποιητικοί παράγοντες και τα βιοστερεά.
- ii) Οι ρίζες απελευθερώνουν πρωτεΐνες και ένζυμα στο έδαφος, τα οποία οδηγούν στην δέσμευση και ακινητοποίηση των τοξικών μετάλλων, είτε στο έδαφος είτε στην επιφάνεια των ριζών.
- iii) Οι ρυπαντές προσλαμβάνονται από τα φυτά και δεσμεύονται στο ριζικό σύστημα.
- iv) Η βλάστηση που καλύπτει την επιφάνεια του εδάφους λειτουργεί σαν ένα φράγμα που δεν επιτρέπει την φυσική επαφή με τα τοξικά μέταλλα και ταυτόχρονα ελαχιστοποιεί την διάβρωση από τον αέρα και το νερό (Brookhaven National Laboratory, Phytostabilization).

Πλεονέκτημα, λοιπόν, της μεθόδου είναι ότι μειώνει την επικινδυνότητα των τοξικών μετάλλων χωρίς να τα απομακρύνει από το έδαφος, και επομένως δεν παράγει δευτερεύοντα απόβλητα που χρειάζονται επεξεργασία. Συνίσταται για εδάφη με αβαθή ρύπανση, στα οποία η συγκέντρωση των τοξικών μετάλλων είναι σχετικά χαμηλή (Blaylock et al., 1995). Από την άλλη πλευρά, καθώς οι ρυπαντές δεν απομακρύνονται, είναι απαραίτητος ο μακροπρόθεσμος έλεγχος του πεδίου ώστε να εξασφαλίζεται ότι τα τοξικά μέταλλα παραμένουν ακινητοποιημένα. Η μέθοδος της φυτοσταθεροποίησης δύσκολα εφαρμόζεται σε πεδία με υψηλά επίπεδα ρύπανσης μετάλλων εξαιτίας της τοξικότητας που παρουσιάζει το έδαφος για τα φυτά. Τα κατάλληλα φυτά για την συγκεκριμένη μέθοδο πρέπει να είναι ανθεκτικά σε υψηλές συγκεντρώσεις ρυπαντών, να έχουν υψηλή παραγωγή ριζικής βιομάζας καθώς και την

ικανότητα να ακινητοποιούν τους ρύπους αλλά και να τους “κρατούν” στις ρίζες (Miller, 1996).

2.3.7. Φυτοέκκριση (Phytoexcretion)

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 2.2.2.4., ορισμένα φυτά ανθεκτικά στην αλατότητα εκκρίνουν από τους αλαταδένες και τις αλατώδεις κύστες τους, εκτός από τα ιόντα Na^+ και Cl^- , και μέταλλα. Η δυνατότητα αυτή των φυτών, ανοίγει ένα νέο πεδίο στον τομέα της φυτοεξυγίανσης καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών. Η πολλά υποσχόμενη αυτή μέθοδος φυτοεξυγίανσης περιγράφεται με τον όρο “φυτοέκκριση” (phytoexcretion) (Kadukova et al., 2008, Manousaki et al., 2008). Στην φυτοέκκριση, τα φυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως “βιολογικές αντλίες” που θα εκκρίνουν τα μέταλλα στην επιφάνεια των φύλλων τους. Επίσης ενδιαφέρον είναι ότι τα μέταλλα μπορούν να συλλέγονται μετά την έκκρισή τους και πριν επιστρέψουν στο έδαφος. Ακόμα η μέθοδος μπορεί να συνδυαστεί με τη μέθοδο της φυτοσυσσώρευσης, ώστε να μειωθεί η συχνότητα κοπής και απομάκρυνσης των φυτών συνεπάγοντας έτσι χαμηλότερο κόστος και μικρότερο χρόνο αποκατάστασης του εδάφους (Kadukova et al., 2008, Manousaki et al., 2008, Manousaki & Kalogerakis, 2010, Manousaki & Kalogerakis, 2011, Γαλανάκη, 2011).

Επιπλέον, η μέθοδος της φυτοέκκρισης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την αποκατάσταση των αλατούχων εδαφών με τη συλλογή των αλάτων που εκκρίνονται πριν αυτά επιστρέψουν στο έδαφος (Manousaki & Kalogerakis, 2011). Αυτό μπορεί να γίνει με τη χρήση των ανθεκτικών στην αλατότητα αλοφύτων. Παραδείγματος χάριν, έχει παρατηρηθεί ότι περισσότερο από το 50% των αλάτων που εισέρχονται στα φύλλα κάποιων φυτών όπως αυτά του γένους *Atriplex*, εκκρίνεται από τις αλατώδεις κύστες τους (Breckle, 2002).

2.4. ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΥΠΟ ΕΞΕΤΑΣΗ ΦΥΤΟΥ

Το φυτό που επιλέχθηκε ώστε να εξεταστεί η δυνατότητά του για φυτοσυσσώρευση του καδμίου είναι το *Limoniastrum monopetalum* (L.) Boiss.



Εικόνα 3. *Limoniastrum monopetalum* σε άνθιση στο φυσικό περιβάλλον.

Το είδος αυτό είναι ένα μικρός πολυετής θάμνος με πολλούς διακλαδισμένους βλαστούς. Ανήκει στην οικογένεια *Plumbaginaceae*. Το ύψος του μπορεί να φτάσει τα 1,2 μέτρα και το πλάτος του τα 2,4 μέτρα. Τα φύλλα του είναι ελαφρώς σαρκώδη, με ασημί-κυανοπράσινο χρώμα, επιμήκη-σπατουλοειδή και αγκαλιάζουν το βλαστό στην βάση τους. Το μήκος τους κυμαίνεται μεταξύ 2 και 8 cm και το φάρδος μεταξύ 0,5 και 1,5 cm. Τα άνθη του φυτού είναι έντονα ροζ-μωβ 14-16 mm με 5 ορειδή πέταλα και αναπτύσσονται από Ιούνιο έως Αύγουστο. Το *L. monopetalum* απαντάται σε αμμώδεις παραλίες και αλατούχα έλη από την Ιβηρική χερσόνησο και την Βόρεια Αφρική μέχρι ανατολικά της Ιταλίας, στην Σικελία και στην Κρήτη. Στην Κρήτη συναντάται αυτοφυές μόνο στη νήσο Χρυσή (Tutin et al., 1981, Turland et al., 1993, Blamey & Grey-Wilson, 1998), τα τελευταία χρόνια όμως χρησιμοποιείται ως καλλωπιστικό και απαντάται και σε άλλες περιοχές (Γαλανάκη, 2011).



Εικόνα 4. (Αριστερά) Άνθη του φυτού *Limoniastrum monopetalum*.

Εικόνα 5. (Δεξιά) *Limoniastrum monopetalum* σε γλάστρα του πειράματος.

Η μέση ετήσια παραγόμενη νωπή βιομάζα του υπέργειου τμήματος του φυτού υπολογίστηκε σε 2516 g/m^2 ενώ η μέγιστη παραγόμενη βιομάζα του υπέργειου τμήματός του, που παρατηρείται την άνοιξη, είναι 3502 g/m^2 (Neves et al., 2007). Η μέση ετήσια παραγόμενη νωπή βιομάζα των ριζών του υπολογίστηκε στα 2752 g/m^2 . Η αναλογία παραγωγής βιομάζας βλαστοί : ρίζες υπολογίστηκε πάνω από 1, κάτι που δείχνει ότι αυτό το είδος αναπτύσσει περισσότερο τους βλαστούς και τα φύλλα από ότι τις ρίζες. Όπως και άλλα μέλη της οικογένειας *Plumbaginaceae* έχει στα φύλλα του πολυκύτταρους αδένες από τους οποίους εκκρίνει τα περίσσεια άλατα (Wahid, 2003, Σπέντζα, 2010, Γαλανάκη, 2011).

Το συγκεκριμένο φυτό επιλέχθηκε γιατί είναι ένα αυτοφυές είδος της Κρήτης, επομένως μπορεί να αποκτηθεί με χαμηλότερο κόστος και είναι εγκλιματισμένο στις τοπικές περιβαλλοντικές συνθήκες ενώ επιπλέον είναι ένα ανθεκτικό φυτό που δεν απαιτεί ιδιαίτερες καλλιεργητικές τεχνικές. Επίσης επιλέχθηκε γιατί είναι αλόφυτο, επομένως, όπως αναλύθηκε σε προηγούμενες παραγράφους, παρουσιάζει ανθεκτικότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων και αναμένεται να παρουσιάζει ανθεκτικότητα και σε υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.

Ακόμα, το *L. monopetalum* επιλέχθηκε γιατί έχει εκκριτικούς μηχανισμούς στην επιφάνεια των φύλλων του, γεγονός που επιτρέπει την έρευνα της μεθόδου της

“φυτοέκκρισης” κατά την διάρκεια του πειράματος. Η επιλογή του βασίστηκε και στην διαπίστωση ότι επενδύει περισσότερο στους βλαστούς απ’ ότι στις ρίζες σε βιομάζα, οπότε ενδεχομένως να συσσωρεύει και μεγαλύτερη ποσότητα βαρέων μετάλλων στα υπέργεια τμήματά του. Επίσης έχει βρεθεί να συσσωρεύει Al, Ni, Pb και V στους βλαστούς του (Hussein et al., 2002) και να φύεται σε ρυπασμένες περιοχές (Hussein et al., 2002, Σπέντζα, 2010). Η Γαλανάκη (2011), διαπίστωσε ότι το συγκεκριμένο φυτό πιθανότατα είναι ένας υπερσυσσωρευτής καδμίου, διότι οι συγκεντρώσεις του Cd στα υπέργεια μέρη του ξεπερνούσαν, κατά μέσο όρο, τη συγκέντρωση των 100 ppm. Επομένως κρίθηκε ως ιδιαιτέρως σημαντικό να εξεταστεί περαιτέρω το *L. monopetalum* ως προς την ικανότητά του να εκκρίνει και να συσσωρεύει κάδμιο.



Εικόνα 6. Φύλλο του *L. monopetalum*, πριν από την έναρξη του πειράματος, στο οποίο διακρίνονται αλατώδεις αδένες του.



Εικόνες 7,8,9. Φύλλα του *L. monopetalum* κατά την διάρκεια του πειράματος, στα οποία διακρίνονται οι αλατώδεις αδένες και οι εκκρίσεις τους.

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1. ΕΠΙΛΟΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά είδη χώματος. Το πρώτο πρόκειται για έδαφος που συλλέχθηκε από ένα εγκαταλελειμμένο αγροτεμάχιο του νομού Χανίων, ώστε να μην περιέχει ήδη μέταλλα και ρύπους εξαιτίας των καλλιεργητικών μεθόδων. Η χρήση του εδάφους αυτού στοχεύει στην προσομοίωση των συνθηκών και κατ'επέκταση των αποτελεσμάτων του πειράματος με αυτά που θα είχαμε αν η μέθοδος της φυτοεξυγίανσης εφαρμόζονταν σε οποιαδήποτε έδαφος της περιοχής. Το δεύτερο είδος ήταν φυτόχωμα του εμπορίου. Το φυτόχωμα περιέχει μεγάλη συγκέντρωση οργανικής ουσίας και επιλέχθηκε ώστε να διευρυνθεί κατά το πείραμα η επιρροή του οργανικού υποστρώματος στην βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων και συνεπώς στην πρόσληψή τους από τα φυτά.

Στα φυτά έγινε εφαρμογή ενός βαρέος μετάλλου, του καδμίου, ώστε να μη επηρεαστούν τα αποτελέσματα του πειράματος από την συνύπαρξη μετάλλων που μπορεί να αλληλεπιδράσουν επηρεάζοντας την πρόσληψή τους από τα φυτά.

Ακόμα στο πείραμα μελετήθηκε η επίδραση της εδαφικής αλατότητας στη συσσώρευση των μετάλλων στους φυτικούς ιστούς αλλά και στην έκκρισή τους από τους αλαταδένες των φυτών. Η επέμβαση της αλατότητας ήταν με διάλυμα NaCl 0,5% καθώς αυτή τη συγκέντρωση συναντάται συχνά στο νερό άρδευσης (Γαλανάκη, 2011).

3.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ

Τα φυτά του είδους *Limoniastrum monopetalum* αγοράστηκαν από γεωπονικό κατάστημα των Χανίων και μεταφέρθηκαν στις γλάστρες του πειράματος. Το κανονικό έδαφος, το οποίο επιλέχθηκε τυχαία από την έκταση εγκαταλελειμένου αγροτεμαχίου, αναμίχθηκε ώστε η σύστασή του να είναι ομοιόμορφη. Πριν την ανάμιξη αφαιρέθηκαν χειρονακτικά όσες περισσότερες πέτρες ήταν εφικτό. Το κανονικό έδαφος αλλά και το φυτόχωμα, τοποθετήθηκαν σε γλάστρες ύψους 20 cm και διαμέτρου 20,5 cm έτσι ώστε η κάθε γλάστρα να έχει την ίδια ποσότητα εδάφους του κάθε είδους. Στις γλάστρες στις οποίες τοποθετήθηκε έδαφος της περιοχής ο μέσος όρος του συνολικού (ξηρού) βάρους του χώματος που τοποθετήθηκε σε κάθε γλάστρα ήταν 4934 g. Από το κανονικό χώμα, δηλαδή το έδαφος της περιοχής,

κρατήθηκαν δύο δείγματα εδάφους τα οποία αναλύθηκαν στο εργαστήριο εδαφολογίας και φυλλοδιαγνωστικής του Μεσογειακού Αγρονομικού Ινστιτούτου Χανίων. Τα χαρακτηριστικά του εδάφους φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά του εδάφους της περιοχής που χρησιμοποιήθηκε στις γλάστρες του πειράματος. Φαίνονται τα αποτελέσματα για τα 2 διαφορετικά δείγματα

Χαρακτηριστικά εδάφους	Δείγμα 1ο	Δείγμα 2ο
pH (1:2 H ₂ O)	6,13	6,45
CEC (NaA ₀ C, pH 8,2) (me/100g)	2,52	2,51
Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)	0,51	0,8
Οργανική ουσία (%)	4,01	3,7
Ολικό CaCO ₃ (%)	0	0
Άμμος (%)	50	52
Ιλύς (%)	32	32
Άργιλος (%)	18	16
Χαρακτηρισμός εδάφους	Πηλώδες/Αμμοπηλώδες	

Σε κάθε γλάστρα φυτεύτηκε ένα φυτό. Τα φυτά παρέμειναν για μια περίοδο προσαρμογής και ανάπτυξης τεσσάρων μηνών σε εξωτερικό χώρο. Παράλληλα αρδεύονταν κάθε 3-5 μέρες, όποτε ήταν απαραίτητο και ανάλογα με τις απαιτήσεις τους σε νερό.

Για τις γλάστρες που περιείχαν φυτόχωμα ο μέσος όρος του συνολικού (ξηρού) βάρους του χώματος σε κάθε γλάστρα ήταν 569 g. Τα χαρακτηριστικά του φυτοχώματος του εμπορίου καταγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 6. Χαρακτηριστικά του φυτοχώματος εμπορίου που χρησιμοποιήθηκε στις γλάστρες του πειράματος

Χαρακτηριστικά εδάφους	Τιμές
Σύνθεση	Μαύρη τύρφη 94-99%
Πυκνότητα ξηράς τύρφης	120-160 gr/m ³
Δομή	Λεπτή (0 -10 mm)
pH	5,5
Επίπεδο λιπασμάτων	1,5 gr/L
Άζωτο(mgN/L)	210
Φωσφόρος (mg P ₂ O ₅ /L)	240
Κάλιο (mg K ₂ O /L)	270
Μαγνήσιο (Mg mg /L)	100

3.3. ΚΥΡΙΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.3.1. Πειραματικός σχεδιασμός

Μετά το πέρας της περιόδους προσαρμογής τα φυτά τοποθετήθηκαν μέσα σε γυάλινο θερμοκήπιο για 8 εβδομάδες (Δεκέμβριος-Φεβρουάριος). Καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος λαμβάνονταν μετρήσεις της θερμοκρασίας και της υγρασίας μέσω της συσκευής data logger (Log32) που είχε τοποθετηθεί στον χώρο του θερμοκηπίου. Σύμφωνα με τις ώρες της ηλιοφάνειας που επικρατούσαν κατά την διάρκεια του πειράματος, για την επεξεργασία των δεδομένων θεωρήθηκαν ως «Ημέρα» οι ώρες από 7.30 πμ έως 17.30 μμ και ως «Νύχτα» οι ώρες 17.20 μμ έως 7.40 πμ. Η μέση θερμοκρασία, η σχετική υγρασία (%) και το εύρος των τιμών τους για την ημέρα και τη νύχτα φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 7. Οι μέσες τιμές της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές του που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος

	Θερμοκρασία (°C)		Σχετική Υγρασία (%)	
	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή
Ημέρα	2,7-19,6	11,45	41-93	74,28
Νύχτα	2,8-17,4	9,33	51-96	78,65

Ακόμα ελήφθησαν μετεωρολογικά δεδομένα για την ηλιακή ακτινοβολία και την βροχόπτωση κατά την περίοδο διεκπεραίωσης του πειράματος από τον μετεωρολογικό σταθμό του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η μέση ημερήσια ηλιακή ακτινοβολία την περίοδο του πειράματος ήταν $185,54 \text{ W/m}^2$ και η μέση βροχόπτωση $0,032 \text{ mm}$.

Επίσης μέρος του πειράματος αποτέλεσε η μέτρηση του ύψους ανά δύο εβδομάδες και η οπτική παρατήρηση και καταγραφή των μορφολογικών χαρακτηριστικών των φυτών έτσι ώστε να εντοπιστούν πιθανά συμπτώματα τοξικότητας από το κάδμιο ή την αλατότητα.

Τα φυτά του είδους *Limoniastrum monopetalum* χωρίστηκαν σε 6 ομάδες αφού πρώτα μετρήθηκε το ύψος του κάθε φυτού ώστε να διαμορφωθούν ομάδες με παρόμοια τιμή μέσης συνολικής βιομάζας. Από τις 6 ομάδες οι 3 (Group A,B,C) περιελάμβαναν 3 μέλη και αποτέλεσαν τις επεμβάσεις ελέγχου (μάρτυρες). Στις υπόλοιπες 3 ομάδες (Group D,E,F) οι οποίες αριθμούσαν 5 μέλη, έγινε επέμβαση με κάδμιο. Μια ομάδα ελέγχου και μία επέμβασης με κάδμιο ποτίζονταν με νερό από το δίκτυο (μηδενική αλατότητα) ενώ το χώμα τους ήταν κανονικό, δηλαδή έδαφος της περιοχής. Μια ομάδα ελέγχου και μια επέμβασης με κάδμιο είχαν επίσης κανονικό χώμα αλλά αρδεύονταν με νερό αλατότητας 0,5%. Το διάλυμα NaCl 0,5 % παρασκευαζόταν επιτόπου με την προσθήκη μαγειρικού αλατιού του εμπορίου στο νερό του δικτύου. Οι τελευταίες ομάδες ελέγχου και επέμβασης με κάδμιο αρδεύονταν με νερό δικτύου αλλά το χώμα τους ήταν το πλούσιο σε οργανικές ουσίες φυτόχωμα. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι ομάδες των φυτών και η επέμβαση που ακολουθήθηκε.

Πίνακας 8. Πειραματικός Σχεδιασμός: Ομάδες του φυτού *Limoniastrum monopetalum* και οι επεμβάσεις που πραγματοποιήθηκαν

Ονομασία Ομάδας-επέμβασης	Συγκέντρωση Cd (ppm)	Συγκέντρωση NaCl	Είδος εδάφους
A: 0/0/reg	0	0	Κανονικό
B: 0/0,5/reg	0	0,5	Κανονικό
C: 0/0/org	0	0	Φυτόχωμα
D: Cd/0/reg	30	0	Κανονικό
E: Cd/0,5/reg	30	0,5	Κανονικό
F: Cd/0/org	30	0	Φυτόχωμα



Εικόνα 10. Τα φυτά του πειράματος στο θερμοκήπιο.

3.3.2. Έκθεση των φυτών στα μέταλλα

Η συγκέντρωση του καδμίου που επιλέχθηκε για την επέμβαση ήταν 30 mg Cd/kg ξηρού βάρους εδάφους. Η συγκέντρωση αυτή είναι 10 φορές μεγαλύτερη από την ανώτερη οριακή τιμή του καδμίου για το έδαφος σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία. Η οριακή τιμή συγκέντρωσης του καδμίου στο έδαφος είναι 1-3 mg/kg (Εφημερίδα της Κυβέρνησης 641/Β). Η προσθήκη του καδμίου έγινε σε μια δόση στην αρχή του πειράματος, με τεχνητή προσθήκη υδατικού διαλύματος $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ στην ριζόσφαιρα. Τα φυτά ποτίζονταν όλα με την ίδια ποσότητα νερού (200 mL) κάθε 3-4 μέρες. Το πότισμα γινόταν με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφεύγεται η εκροή του νερού και η έκπλυση του βαρέος μετάλλου από το χώμα. Γι'αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκαν και πλαστικά πιατάκια κάτω από τις γλάστρες.

3.3.3. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης Cd στο έδαφος

Για λόγους επαλήθευσης μετρήθηκε η συγκέντρωση του καδμίου σε κάποια δείγματα εδαφών από τις επεμβάσεις ελέγχου και τις επεμβάσεις με κάδμιο. Πριν την μέτρηση, τα δείγματα ξηράνθηκαν σε φούρνο στους 60 °C. Η μέτρηση της ολικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο έδαφος πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο EPA

3051a. Η χώνευση του χώματος έγινε σε συσκευή μικροκυμάτων Multiwave 3000 της Antoon Paar και ο προσδιορισμός του Cd με τη χρήση φασματοσκοπίας ICP-MS (Agilent Technologies 7500 series CX) με αυτόματο δειγματολήπτη ASX-500 Series.

3.3.4. Μετρήσεις στα φυτά

3.3.4.1. Προσδιορισμός της ποσότητας Cd που εκκρίνεται στην επιφάνεια των φύλλων

Η ποσότητα του μετάλλου που εκκρίνεται στην επιφάνεια των φύλλων κάθε φυτού έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο Hagemeyer & Waisel (1988). Με την λήξη της περιόδου του πειράματος, αποκόπηκαν τα υπέργεια τμήματα των φυτών και εμβαπτίστηκαν σε 100 mL διαλύματος HNO_3 0,1% v/v για δύο λεπτά. Με αυτόν τον τρόπο διαλύονται οι ενώσεις που βρίσκονται στην επιφάνεια αλλά και μέσα στις κρύπτες των φύλλων. Το διάλυμα που προέκυψε μετά την εμβάπτιση του υπέργειου τμήματος διηθήθηκε με τη χρήση ηθμών Whatman 125 mm. Τα διηθήματα που προέκυψαν τοποθέτηθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια Falcon και αποθηκεύτηκαν εν ψυχρώ μέχρι τον προσδιορισμό του Cd με τη χρήση φασματοσκοπίας ICP-MS (Agilent Technologies 7500 series CX) με αυτόματο δειγματολήπτη ASX-500 Series.

3.3.4.2. Προσδιορισμός των παραμέτρων αύξησης

Τα υπέργεια τμήματα των φυτών που αποκόπηκαν με τη λήξη του πειράματος πλύθηκαν με νερό βρύσης και εις διπλούν με απιονισμένο νερό. Επίσης οι ρίζες των φυτών αφαιρέθηκαν με προσοχή από το έδαφος και πλύθηκαν δύο φορές με νερό βρύσης και απιονισμένο. Το πλύσιμο των υπέργειων τμημάτων αλλά και των ριζών αποσκοπεί στην απομάκρυνση όλων των σωματιδίων σκόνης και χώματος από αυτά. Στη συνέχεια μετρήθηκε το νωπό βάρος κάθε δείγματος και, μετά από ξήρανσή τους σε φούρνο στους 70 °C για 48 ώρες, ακολούθησε η μέτρηση του ξηρού βάρους. Έχοντας ως δεδομένο το ξηρό και νωπό βάρος κάθε φυτικού τμήματος, προσδιορίστηκε στη συνέχεια το περιεχόμενό τους σε νερό και η βιομάζα τους. Ο υπολογισμός του περιεχομένου τους σε νερό γίνεται με την εξίσωση:

Περιεχόμενο σε νερό (%) = $[(\text{νωπό βάρος} - \text{ξηρό βάρος}) / \text{νωπό βάρος}] * 100$

Κατόπιν, τα ξηρά πλέον δείγματα αλέστηκαν σε μύλο και αποθηκεύτηκαν σε ξηρό περιβάλλον μέχρι τη μέτρηση του περιεχομένου τους σε μέταλλα με χρήση φασματοσκοπίας.

3.3.4.3. Προσδιορισμός της χλωροφύλλης

Για τον προσδιορισμό της χλωροφύλλης ακολουθήθηκε η μέθοδος του Harborne (1984). Την τελευταία μέρα του πειράματος συλλέχθηκε δείγμα νωπών φύλλων βάρους 0,4 g τυχαία από κάθε φυτό. Τα δείγματα πλήθηκαν με νερό βρύσης και αποιονισμένο και κατόπιν στεγνώθηκαν. Σύμφωνα με τη μέθοδο, τα φύλλα τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινο ιγδίο και ομογενοποιήθηκαν με 10 mL υδατικού διαλύματος ακετόνης 80% v/v μέχρι πλήρους ομογενοποίησης των κυττάρων. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δύο φυγοκεντρίσεις για το κάθε εκχύλισμα. Η διάρκεια της κάθε φυγοκέντρωσης ήταν 1 λεπτό στις 16000 rcf. Το καθαρό εκχύλισμα συμπληρώθηκε με διάλυμα ακετόνης 80% μέχρι τελικού όγκου 8 mL. Τέλος μετρήθηκε η απορρόφηση στα 663 και στα 646 nm σε φασματοφωτόμετρο UV (UV mini 1240 SHIMADZU) στις κατάλληλες ωριαώσεις ώστε να βρίσκεται μέσα στο εύρος γραμμικότητας του οργάνου. Ως τυφλό διάλυμα για τον μηδενισμό του οργάνου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα ακετόνης 80%. Η συγκέντρωση της a, b και ολικής χλωροφύλλης υπολογίζεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\text{Ολική χλωροφύλλη (mg/L)} = 17,3 A_{646} + 7,18 A_{663}$$

$$\text{Χλωροφύλλη a (mg/L)} = 12,21 A_{663} - 2,81 A_{646}$$

$$\text{Χλωροφύλλη b (mg/L)} = 20,13 A_{646} - 5,03 A_{663}$$

Όπου A_{663} και A_{646} η απορρόφηση στα 663 και 646 nm αντίστοιχα ενώ οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν για 1 g νωπού φύλλου.

3.3.4.4. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης Cd στο φυτικό ιστό

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του καδμίου στο φυτικό ιστό έγινε σύμφωνα με μια τροποποίηση της μεθόδου του Soon (1998). Σύμφωνα με τη μέθοδο, 0,5 g δείγματος ξηρού και κονιορτοποιημένου φυτικού ιστού τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινη κάψα και αποτεφρώθηκαν σε πυραντήριο στους 600 °C για 4,5 ώρες. Στη συνέχεια τα δείγματα απομακρύνθηκαν από τον κλίβανο και αφέθηκαν να

κρυώσουν. Ακολούθησε η προσθήκη 10 mL διαλύματος HCl 2N με ταυτόχρονη θέρμανση σε θερμαινόμενη πλάκα περίπου στους 100 °C ώστε να διαλυθεί η τέφρα. Το διάλυμα που προέκυψε διηθήθηκε και αραιώθηκε με υπερκάρθρο νερό έως τα 50 mL. Το τελικό διάλυμα αποθηκεύτηκε σε ψυγείο, σε θερμοκρασία μικρότερη από τους 10 °C για όχι περισσότερο από μια εβδομάδα και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του Cd με χρήση φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, ICP-MS (Agilent Technologies 7500 series CX) με αυτόματο δειγματολήπτη ASX-500 Series.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΦΥΤΙΚΟ ΙΣΤΟ

Για λόγους επαλήθευσης, μετά τη λήξη του πειράματος μετρήθηκε η συγκέντρωση του καδμίου σε κάποια δείγματα εδαφών από τις επεμβάσεις ελέγχου και τις επεμβάσεις με κάδμιο, ώστε να διαπιστωθεί η συγκέντρωση του μετάλλου που είχε απομείνει στο έδαφος. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 9. Ολική συγκέντρωση του καδμίου στο έδαφος (mg/kg ξηρού βάρους εδάφους), μετά τη λήξη του πειράματος

Ονομασία Ομάδας-επέμβασης	Ολική συγκέντρωση του Cd στο έδαφος (mg/kg ξηρού βάρους εδάφους)	Αριθμός δειγμάτων
0/0/reg	< ο.α. *	v=1
0/0,5/reg	< ο.α. *	v=1
0/0/org	< ο.α. *	v=1
Cd/0/reg	41,06	v=3
Cd/0,5/reg	36,10	v=3
Cd/0/org	24,69	v=3

* < του ορίου ανίχνευσης

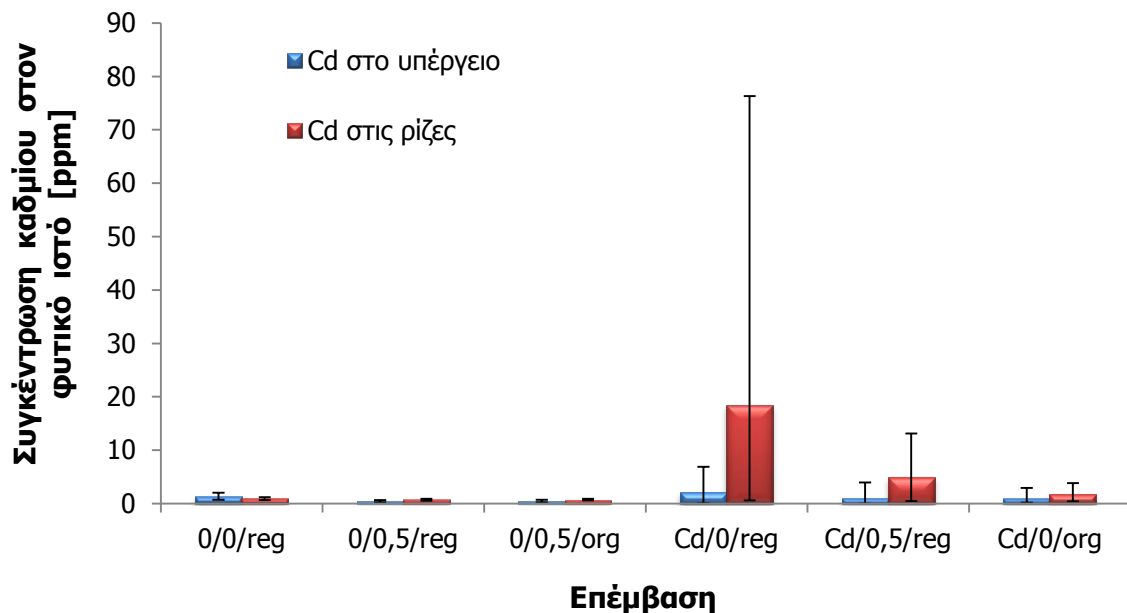
Όπως ήταν αναμενόμενο, οι συγκεντρώσεις του καδμίου στο έδαφος των επεμβάσεων ελέγχου ήταν μικρότερες από το όριο ανίχνευσης, καθώς στο έδαφος δεν είχε προστεθεί κάδμιο. Στις επεμβάσεις με κάδμιο η εδαφική συγκέντρωση του καδμίου, κατά μέσο όρο, κυμαίνεται από 24,69 έως 41,06 mg/kg ξηρού βάρους εδάφους. Αυτή η απόκλιση από τα 30 ppm με τα οποία επιμολύνθηκε το έδαφος ήταν αναμενόμενη και οφείλεται στην επιφανειακή επιμόλυνση του εδάφους με υδατικό διάλυμα καδμίου, όταν τα φυτά είχαν ήδη φυτευτεί και αναπτυχθεί, γεγονός που δεν επέτρεψε την ανάμιξη του εδάφους. Σαν αποτέλεσμα, δεν υπήρχε η ίδια συγκέντρωση καδμίου σε όλο τον όγκο εδάφους της γλάστρας.

Οι συγκεντρώσεις του καδμίου στα υπέργεια τμήματα των φυτών που καλλιεργήθηκαν σε ρυπασμένο έδαφος είναι κάτω από τα όρια των συγκεντρώσεων που θεωρούνται τοξικές για τα φυτά (5-30 ppm ξηρού βάρους σύμφωνα με τους Orcutt & Nilsen, 2000). Συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις του καδμίου στα υπέργεια μέρη του φυτού κυμαίνονται από 0,97 έως 2,21 ppm ξηρού βάρους κατά μέσο όρο, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση που μετρήθηκε ήταν 6,89 ppm. Οι τιμές αυτές είναι ελάχιστα υψηλότερες αλλά της ίδιας τάξης μεγέθους με τις τιμές της συγκέντρωσης

του καδμίου στα υπέργεια μέρη των φυτών-μαρτύρων, στα οποία δεν είχε γίνει προσθήκη καδμίου. Στους μάρτυρες, οι τιμές της συγκέντρωσης καδμίου, κατά μέσο όρο, κυμαίνονται από 0,51 έως 1,3 ppm ξηρού βάρους. Σε αυτήν την περίπτωση, η μέγιστη συγκέντρωση που μετρήθηκε ήταν 2,04 ppm. Στις ρίζες, οι συγκεντρώσεις του καδμίου βρέθηκαν επίσης μικρές και συγκεκριμένα κυμαίνονταν από 1,81 έως 18,49 ppm, με την εξαίρεση μιας σημαντικά μεγαλύτερης τιμής η οποία ήταν και η μέγιστη μέτρηση, τα 76,34 ppm. Από τα αποτελέσματα φαίνεται πως το φυτό συγκεντρώνει μεγαλύτερες ποσότητες καδμίου στις ρίζες του σε σχέση με τα εναέρια τμήματα. Ο λόγος της συγκέντρωσης υπέργειο : ρίζες για τις επεμβάσεις με κάδμιο και τις δύο από τις τρεις ομάδες ελέγχου υπολογίστηκε μεταξύ 0,12 και 0,70 ενώ μόνο μια ομάδα, ομάδα ελέγχου σε κανονικό χώμα, εμφάνισε λόγο συγκέντρωσης υπέργειο : ρίζες 1,34.

Όπως μπορούμε να δούμε και στο σχήμα 4.1.1., η αύξηση της εδαφικής αλατότητας επιδρά αρνητικά στην συσσώρευση του καδμίου, τόσο στο υπέργειο μέρος όσο και στις ρίζες. Η συγκέντρωση του καδμίου μειώνεται από 2,21 ppm που μετρήθηκε στα φυτά με μηδενική εδαφική αλατότητα, σε 1,06 ppm στα φυτά της επέμβασης με 0,5 % αλατότητα. Η ίδια τάση εμφανίζεται και στην συγκέντρωση του καδμίου στις ρίζες, όπου έχουμε μείωση από τα 18,49 στα 4,98 ppm. Ωστόσο, ο λόγος συγκέντρωσης υπέργειο : ρίζες παρουσίασε αύξηση με την ύπαρξη της αλατότητας, από 0,12 στα φυτά με μηδενική αλατότητα σε 0,21 στα φυτά με επέμβαση αλατότητας. Αυτό όμως οφείλεται στο ότι η συγκέντρωση στις ρίζες ήταν πολύ μικρότερη στα φυτά με επέμβαση αλατότητας, χωρίς να υπάρχει μια αύξηση στην συγκέντρωση στο υπέργειο. Τα αποτελέσματα αυτά, αντιτίθενται σε αποτελέσματα προηγούμενων μελετών που υποστηρίζουν ότι η αύξηση της εδαφικής αλατότητας επιδρά θετικά στη συσσώρευση των μετάλλων στους φυτικούς ιστούς λόγω της αύξησης της διαλυτότητας των μετάλλων στο εδαφικό διάλυμα (Bingham et al., 1983, Greger et al., 1995, Kirkham, 2006, Ghnaya et al., 2007, Wahla & Kirkham, 2009) και λόγω της αυξημένης πρόσληψης νερού εξαιτίας της αυξημένης διαπνοής (Bingham et al., 1983, Wahla & Kirkham, 2009). Επίσης η αύξηση της αλατότητας παρατηρήθηκε να έχει θετική επίδραση στην απορρόφηση του καδμίου από το *L. monopetalum* (Γαλανάκη, 2011) αλλά και από άλλα αλόφυτα, όπως το *Atriplex halimus* (Manousaki & Kalogerakis, 2009), το *Tamarix smyrnensis* (Manousaki et al., 2008, Manousaki et al., 2009), το *Halimione portulacoides* και το *Tamarix parviflora* (Γαλανάκη, 2011).

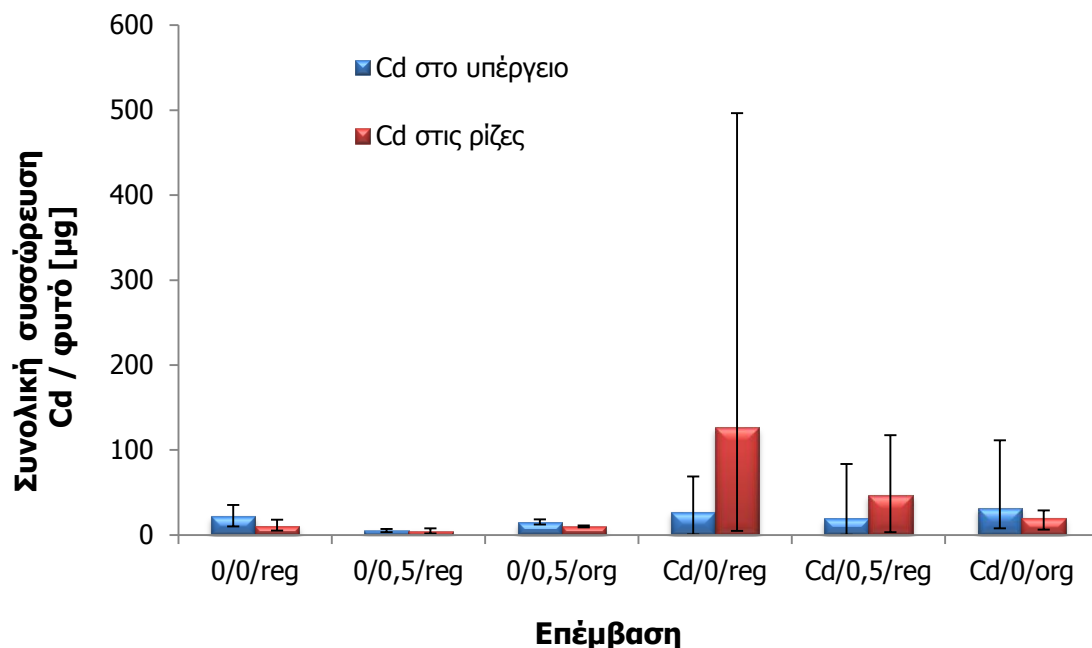
Στο φυτόχωμα, οι συγκεντρώσεις του καδμίου στο υπέργειο είναι μικρότερες από ότι στο κανονικό έδαφος. Επιπλέον, για τις ρίζες είναι εμφανής η μείωση που προκάλεσε το οργανικό υπόστρωμα στην πρόσληψη του καδμίου. Συγκεκριμένα, από τα 18,49 ppm που ήταν για το κανονικό έδαφος, η τιμή της συγκέντρωσης του καδμίου στις ρίζες μειώθηκε στα 1,81 ppm για το φυτόχωμα. Ήταν ανεμενόμενη η μειωμένη πρόσληψη του καδμίου από τις ομάδες των φυτών που φυτεύτηκαν σε φυτόχωμα, γιατί το φυτόχωμα είναι ένα έδαφος πολύ πλούσιο σε οργανικά στοιχεία. Όπως έχει προαναφερθεί στην παράγραφο 2.1.7.1., η παρουσία οργανικής ουσίας προκαλεί μείωση της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων (Alloway, 1995, Adriano et al., 2004), ακόμα και στην περίπτωση του καδμίου, που δεν συνδέεται με την διαλυμένη οργανική ουσία τόσο ισχυρά όσο άλλα μέταλλα (Prasad, 1995).



Σχήμα 4.1.1. Συγκέντρωση καδμίου (mg/kg ξηρού βάρους) στα υπέργεια μέρη και στις ρίζες του φυτού *L. monopetalum* που καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές (επεμβάσεις ελέγχου: $n=3$, επεμβάσεις με Cd: $n=5$).

Τα αποτελέσματα για τη συνολική απομάκρυνση του καδμίου από το έδαφος φαίνονται στο Σχήμα 4.1.2. και είναι ανάλογα με τα προηγούμενα. Το συνολικό κάδμιο που συσσωρεύτηκε στα υπέργεια μέρη του φυτού μετρήθηκε από 19,44 έως 31,87 μg , κατά μέσο όρο, και η μέγιστη συγκέντρωση που μετρήθηκε ήταν 83,73 μg .

Στη συνολική συσσώρευση καδμίου, τα φυτά της ομάδας του οργανικού υποστρώματος φαίνονται να ξεπερνούν αυτά του κανονικού εδάφους, μια τάση διαφορετική από αυτή που φάνηκε στο διάγραμμα της συγκέντρωσης του καδμίου στον φυτικό ιστό. Αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη βιομάζα που γενικώς παρουσίασε η ομάδα του οργανικού υποστρώματος σε σχέση με τις υπόλοιπες ήδη πριν από την έναρξη του πειράματος. Έτσι, αν και τα φυτά της ομάδας αυτής είχαν την χαμηλότερη συσσώρευση καδμίου στον φυτικό τους ιστό, στην συνολική συσσώρευση ξεπερνούν τα φυτά του εδάφους της περιοχής. Ακόμα, στο φυτόχωμα, παρατηρείται μια αντιστροφή του λόγου συγκέντρωσης υπέργειο : ρίζες στα δύο διαγράμματα. Εξετάζοντας την συγκέντρωση του καδμίου ως $\mu\text{g/g}$ ξηρού βάρους ο λόγος ήταν 0,53 ενώ εξετάζοντας την συνολική συσσώρευση σε μg ο λόγος είναι 1,53, δηλαδή υπάρχει μεγαλύτερη συσσώρευση στο υπέργειο από ότι στις ρίζες. Αυτό επίσης οφείλεται στην μεγαλύτερη βιομάζα που είχαν τα υπέργεια τμήματα των φυτών που φυτεύτηκαν στο φυτόχωμα, σε σχέση με τις ρίζες τους.



Σχήμα 4.1.2. Συνολική συσσώρευση καδμίου (μg) στα υπέργεια μέρη και στις ρίζες του φυτού *L. monopetalum* που καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές (επεμβάσεις ελέγχου: $n=3$, επεμβάσεις με Cd: $n=5$).

Τα αποτελέσματα αυτά είναι πολύ διαφορετικά από αυτά της μελέτης της Γαλανάκη για το ίδιο φυτό (2011). Σύμφωνα με την μελέτη αυτή, το *L. monopetalum*, στις επεμβάσεις με προσθήκη μετάλλων συγκέντρωσε πολύ μεγάλες ποσότητες καδμίου στα υπέργεια μέρη του. Συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις κυμαίνονταν από 101,23 έως 112,77 ppm, κατά μέσο όρο. Δηλαδή οι μέσες συγκεντρώσεις ξεπερνούσαν το όριο των 100 ppm πάνω από το οποίο ένα φυτό μπορεί να χαρακτηριστεί ως “υπερσυσσωρευτής” του καδμίου. Ακόμα, στην δική μας περίπτωση η αύξηση της αλατότητας επέδρασε αρνητικά στην ήδη μικρή συσσώρευση του καδμίου. Αντίθετα, η Γαλανάκη αναφέρει ότι η αυξημένη εδαφική αλατότητα οδήγησε σε μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του Cd στα υπέργεια μέρη των φυτών, ενώ συγχρόνως σε μείωση της συγκέντρωσής του στις ρίζες των φυτών. Επομένως η αλατότητα βοήθησε στην μετακίνηση του μετάλλου από τις ρίζες προς τα υπέργεια μέρη των φυτών. Αναφέρει ακόμα ότι η συνολική ποσότητα Cd που συσσώρευσαν τα φυτά ήταν μεγαλύτερη στα υπέργεια μέρη των φυτών σε σχέση με τις ρίζες, κάτι με το οποίο η δική μας μελέτη δεν συμφωνεί παρά μόνο στην περίπτωση του οργανικού υποστρώματος.

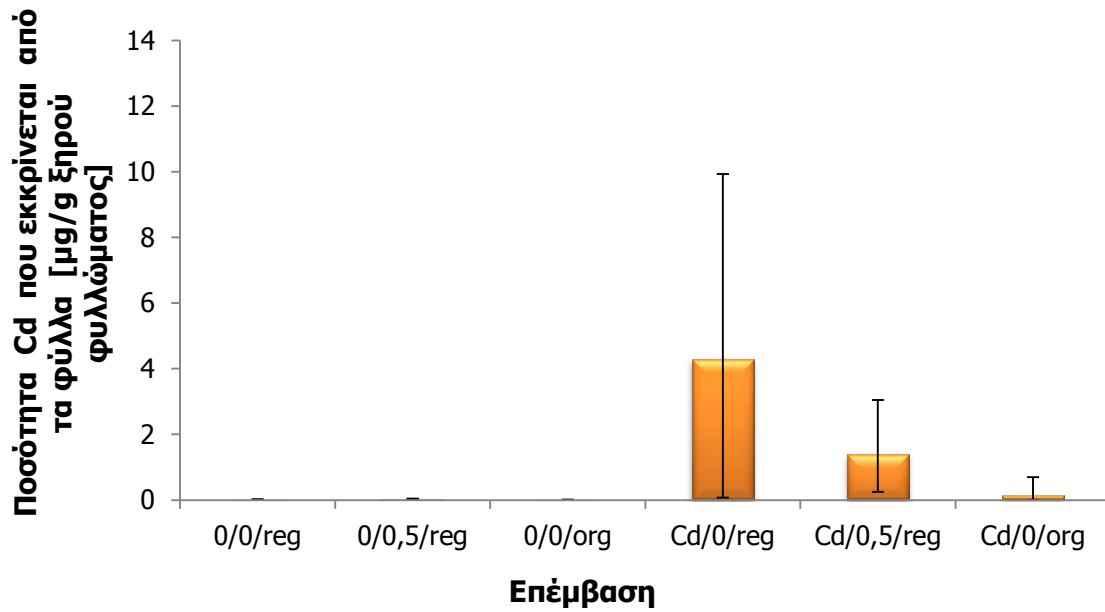
4.2. ΕΚΚΡΙΣΗ ΚΑΔΜΙΟΥ ΑΠΟ ΤΟΝ ΥΠΕΡΓΕΙΟ ΦΥΤΙΚΟ ΙΣΤΟ

Τα αποτελέσματα του πειράματος δείχνουν ότι οι αλαταδένες του είδους *Limoniastrum monopetalum* εκκρίνουν, μαζί με τα άλατα, και κάδμιο. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.2.1., η ποσότητα του καδμίου που εκκρίθηκε από της επεμβάσεις ελέγχου είναι μηδαμινή, ενώ στις επεμβάσεις όπου προστέθηκαν μέταλλα είναι πολύ μεγαλύτερη. Συγκρίνοντας το Σχήμα 4.2.1 με το Σχήμα 4.1.1. παρατηρούμε ότι η ποσότητα καδμίου που εκκρίνεται ακολουθεί την ίδια τάση με τη συγκέντρωση του καδμίου στον φυτικό ιστό. Επομένως, συμπεραίνεται ότι οι εκκριτικοί αδένες του φυτού αυτού δεν είναι εκλεκτικοί αλλά η σύσταση των αλάτων που εκκρίνονται είναι ανάλογη της σύστασης του εδαφικού διαλύματος. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί σε φυτά του γένους *Atriplex* (Lutts et al., 2004, Reboreda & Caçador, 2007, Lefèvre et al., 2009, Manousaki & Kalogerakis, 2010), στο *Tamarix aphylla* (Hagemeyer & Waisel, 1988, Manousaki & Kalogerakis, 2010), στο *Tamarix smyrnensis* (Kadukova et al., 2008, Manousaki et al., 2008), στο *Halimione portulacoides* και στο *Tamarix parviflora* (Γαλανάκη, 2011). Ακόμα έκκριση μετάλλων

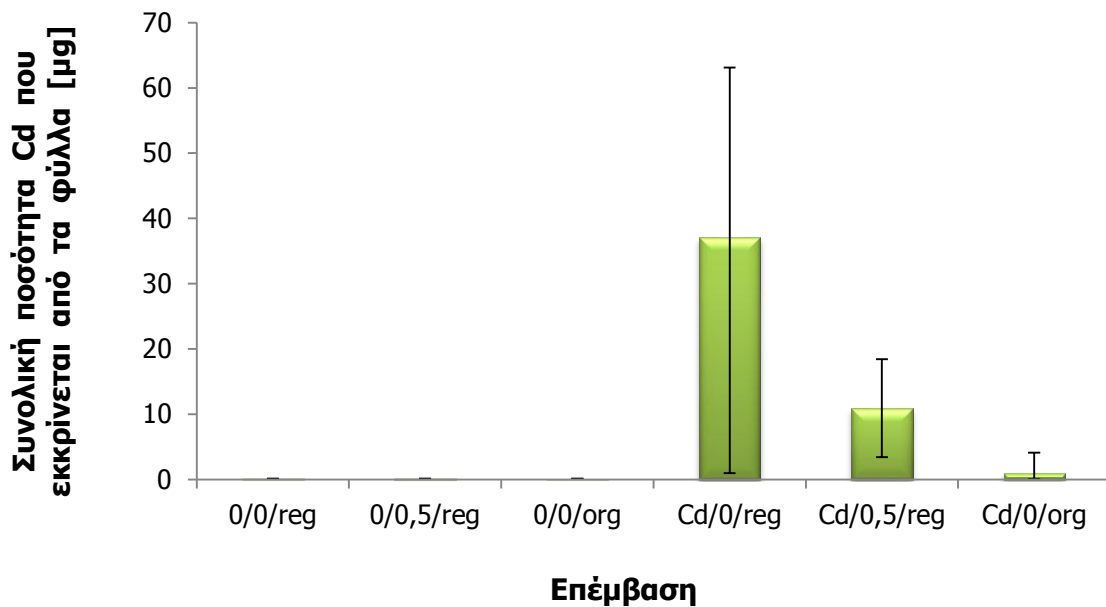
μέσω των αλατωδών αδένων έχει παρατηρηθεί στα αλόφυτα του γένους *Spartina* (Rozema et al., 1991, Burke et al., 2000, Weis & Weis, 2004, Mahon & Carman, 2008).

Η έκκριση του καδμίου από τα φύλλα των φυτών μετρήθηκε από 0,15 μg/g ξηρού φυλλώματος έως 4,30 μg/g, κατά μέσο όρο, ενώ η μέγιστη τιμή που μετρήθηκε ήταν 9,93 μg/g. Την μεγαλύτερη έκκριση παρουσιάζουν τα φυτά της ομάδας του κανονικού χώματος με μηδενική αλατότητα. Με την προσθήκη του παράγοντα της αλατότητας, η έκκριση πέφτει κάτω από το μισό. Στην περίπτωση της ομάδας του φυτοχώματος, η έκκριση είναι πολύ μικρή, σχεδόν μηδαμινή, γεγονός που πιθανώς οφείλεται στην πολύ μικρότερη πρόσληψη μετάλλου που παρουσίασε η συγκεκριμένη ομάδα φυτών. Την ίδια ακριβώς τάση βλέπουμε και στο Σχήμα 4.2.2. που δείχνει την συνολική ποσότητα καδμίου που εκκρίνεται από τα φυλλά. Και στην συνολική έκκριση, λοιπόν, η μεγαλύτερη τιμή, κατά μέσο όρο, παρουσιάζεται στις επεμβάσεις με κανονικό χώμα και μηδενική αλατότητα, και είναι 37,06 μg. Η προσθήκη της αλατότητας υποτριπλασιάζει τις εκκρίσεις, που έχουν τιμή 10,83 μg. Στο φυτόχωμα η έκκριση είναι ελάχιστη, μόλις 0,99 μg.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με αυτά της Γαλανάκη (2011) που επίσης μελέτησε το *L. monopetalum* ως προς την ικανότητά του να εκκρίνει μέταλλα από τους αλαταδένες του, βλέπουμε ότι οι τιμές μας, αν και μικρότερες από αυτές του πειράματος της Γαλανάκη, δεν έχουν την τεράστια διαφορά που είχαν οι τιμές της συγκέντρωσης καδμίου στον φυτικό ιστό. Συγκεκριμένα, στη μελέτη της Γαλανάκη η έκκριση από τα φύλλα των φυτών μετρήθηκε από 2,51 έως 9,46 μg/g ξηρού φυλλώματος κατά μέσο όρο. Αυτό που σημαντικά διαφέρει όσον αφορά στην έκκριση του καδμίου μεταξύ της παρούσας μελέτης και της Γαλανάκη, είναι η επίδραση που είχε η αλατότητα στην ποσότητα των εκκρίσεων των επεμβάσεων. Η Γαλανάκη παρατήρησε τετραπλασιασμό της ποσότητας των εκκρίσεων στην υψηλή αλατότητα ενώ στην παρούσα μελέτη παρατηρήθηκε υποτριπλασιασμός, δηλαδή η ακριβώς αντίστροφη τάση.



Σχήμα 4.2.1. Ποσό καδμίου (μg/g) που εκκρίνεται από τα φύλλα του *L. monopetalum*, το οποίο καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές (επεμβάσεις ελέγχου: $n=3$, επεμβάσεις με Cd: $n=5$).



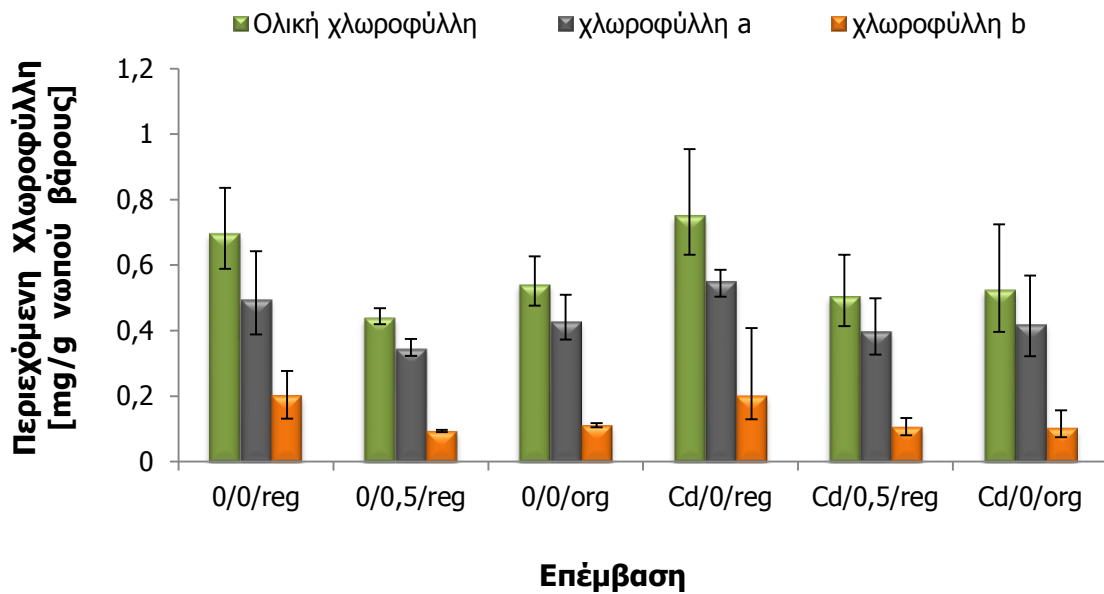
Σχήμα 4.2.2. Συνολική ποσότητα καδμίου (μg) που εκκρίνεται από τα φύλλα του φυτού *L. monopetalum*, το οποίο καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές (επεμβάσεις ελέγχου: $n=3$, επεμβάσεις με Cd: $n=5$).

4.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΔΑΦΙΚΗΣ ΑΛΑΤΟΤΗΤΑΣ ΣΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΑ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παράγραφο 2.2.1.1. τα κύρια συμπτώματα της τοξικότητας του καδμίου στα φυτά είναι η χλώρωση και η μείωση της ανάπτυξης τους. Επίσης το καδμιο παρεμβαίνει στην πρόσληψη, μεταφορά και χρήση διάφορων στοιχείων (Ca, Mg, P και K) καθώς και του νερού από τα φυτά (Das et al., 1997). Άλλα συμπτώματα τοξικότητας που μπορούν να παρατηρηθούν είναι η αναστολή της ανάπτυξης των ριζών, η μείωση της βιομάζας και τελικά η θανάτωση του φυτού (Wahid et al., 2009).

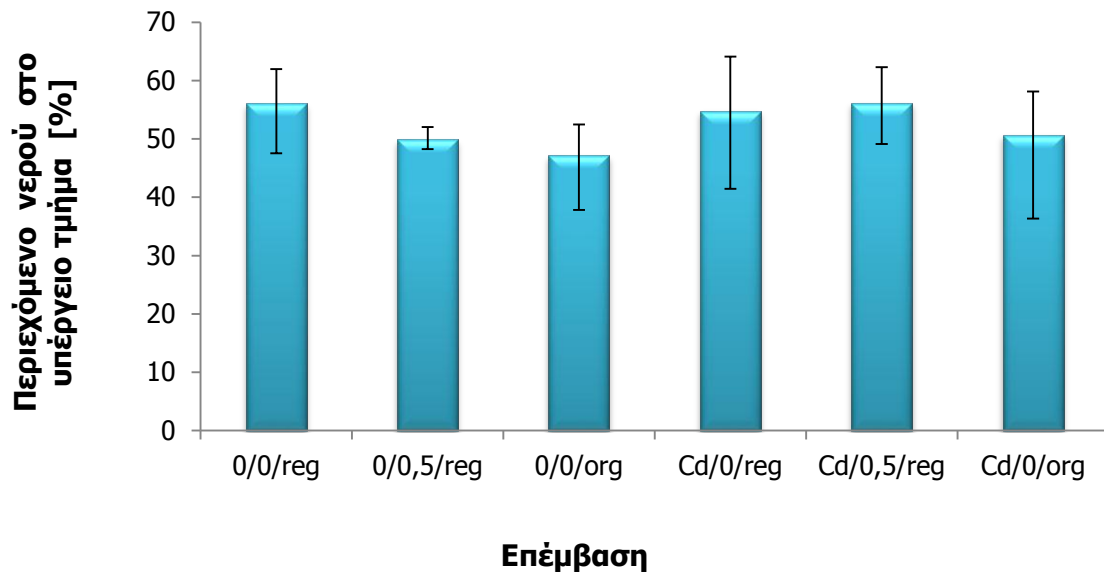
Κατά την διάρκεια του πειράματος πραγματοποιούνταν οπτική παρατήρηση των φυτών για τον εντοπισμό συμπτωμάτων τοξικότητας. Τα φυτά όμως δεν παρουσίασαν συμπτώματα τοξικότητας από τα μέταλλα, από την αυξημένη εδαφική αλατότητα ή τον συνδυασμό τους, τουλάχιστον σε βαθμό τέτοιο ώστε να μπορεί να γίνει αντιληπτό.

Στο Σχήμα 4.3.1. που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι χλωροφύλλες στα φύλλα του *Limoniastrum monopetalum*. Οι τιμές παρουσιάζουν μια τάση για αύξηση στις επεμβάσεις με καδμιο στο κανονικό χώμα, με ύπαρξη και μη αλατότητας, σε σχέση με τις αντίστοιχες επεμβάσεις ελέγχου. Στην περίπτωση των ομάδων του φυτοχώματος, δεν παρατηρείται διαφορά των τιμών των χλωροφυλλών μεταξύ των επεμβάσεων με καδμιο και των επεμβάσεων ελέγχου. Αυτή η τάση για αύξηση των χλωροφυλλών οφείλεται πιθανώς στην προσθήκη του μετάλλου ως νιτρικό άλας $Cd(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ και στην οφέλεια που μπορεί να είχε το άζωτο στην ανάπτυξη των φυτών (Γαλανάκη, 2011, Μανουσάκη, 2008). Τόσο για τις επεμβάσεις ελέγχου όσο και για τις επεμβάσεις με καδμιο, οι υψηλότερες τιμές χλωροφύλλης εμφανίζονται στις ομάδες κανονικού χώματος και μηδενικής αλατότητας, ακολουθούν οι ομάδες του φυτοχώματος και, με μικρή διαφορά, τις μικρότερες τιμές έχουν οι ομάδες του κανονικού χώματος με προσθήκη αλατότητας. Φαίνεται λοιπόν πως ο παράγοντας της αλατότητας προκαλεί μείωση της περιεχόμενης χλωροφύλλης.



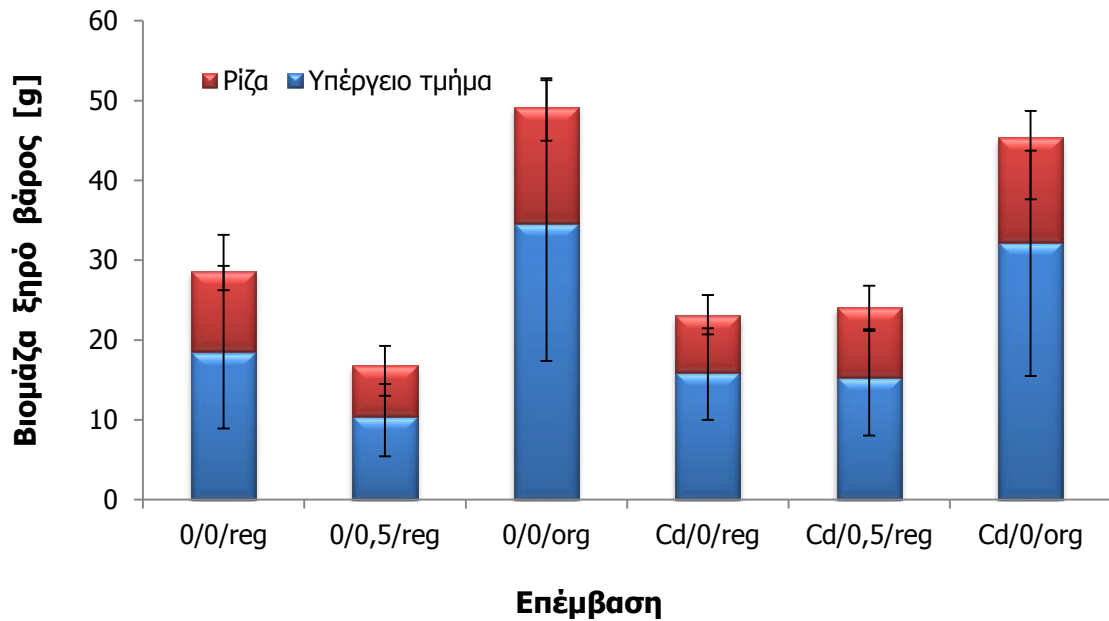
Σχήμα 4.3.1. Περιεχόμενη χλωροφύλλη (mg/g νωπού βάρους) στα φύλλα του *L. monopetalum* που καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές (επεμβάσεις ελέγχου: $n=3$, επεμβάσεις με Cd: $n=5$).

Όσον αφορά στο περιεχόμενο (%) σε νερό στους βλαστούς του *Limoniastrum monopetalum* (Σχήμα 4.3.2.), δεν παρατηρείται η ίδια τάση μεταξύ των επεμβάσεων ελέγχου και των επεμβάσεων με κάδμιο. Πιο συγκεκριμένα, στις επεμβάσεις ελέγχου, ο παράγοντας της αλατότητας προκαλεί μείωση του περιεχομένου σε νερού, ενώ αντίθετα στις επεμβάσεις με κάδμιο η αλατότητα προκαλεί μια μικρή τάση αύξησής του. Και στις δύο περιπτώσεις πάντως, την χαμηλότερη περιεκτικότητα σε νερό έχει η ομάδα του φυτοχώματος. Για την ομάδα αυτή, η προσθήκη του καδμίου δεν δείχνει να μεταβάλλει το περιεχόμενο (%) σε νερό.



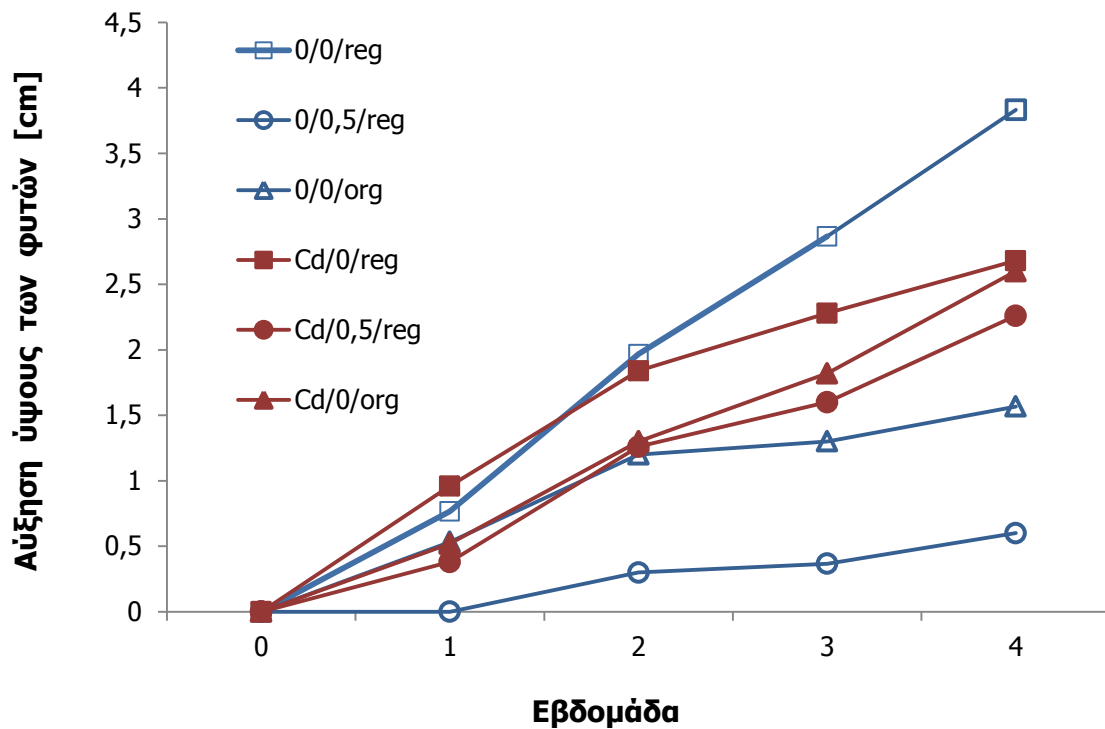
Σχήμα 4.3.2. Περιεχόμενο σε νερό (%) του *L. monopetalum* που καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές (επεμβάσεις ελέγχου: $n=3$, επεμβάσεις με Cd: $n=5$).

Στο Σχήμα 4.3.3. που ακολουθεί φαίνεται η παραγωγή βιομάζας των φυτών του *L. monopetalum*. Στις επεμβάσεις ελέγχου, η βιομάζα μειώνεται με την αύξηση της εδαφικής αλατότητας. Στις επεμβάσεις με κάδμιο δεν υπάρχει κάποια εμφανής διαφορά από τον παράγοντα της αλατότητας. Τα φυτά των ομάδων του φυτοχώματος εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερη βιομάζα σε σχέση με τις ομάδες του κανονικού χώματος με αλατότητα και χωρίς. Η προσθήκη του καδμίου προκαλεί μια μικρή μείωση της βιομάζας της ομάδας του φυτοχώματος. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι τα φυτά που φυτεύτηκαν στο οργανικό υπόστρωμα, είχαν αναπτυχθεί σημαντικά περισσότερο από τα άλλα, του κανονικού εδάφους, ήδη πριν από την έναρξη του πειράματος, δηλαδή κατά την περίοδο προσαρμογής τους.



Σχήμα 4.3.3. Περιεχόμενη βιομάζα επί του ξηρού βάρους του *L. monopetalum* που καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές (επεμβάσεις ελέγχου: $n=3$, επεμβάσεις με Cd: $n=5$).

Για να συγκρίνουμε την ανάπτυξη των φυτών μετά την έναρξη του πειράματος, είναι χρήσιμο το Σχήμα 4.3.4. που δείχνει την αύξηση του ύψους των φυτών ανά εβδομάδα του πειράματος. Γενικώς οι επεμβάσεις με κάδμιο είχαν μεγαλύτερη αύξηση ύψους από ότι οι επεμβάσεις ελέγχου, με την εξαίρεση της ομάδας ελέγχου του κανονικού χώματος χωρίς αλατότητα, το οποίο και εμφανίζει την μέγιστη ανάπτυξη συνολικά. Η μεγαλύτερη αύξηση των επεμβάσεων με κάδμιο που παρατηρείται, πιθανώς οφείλεται στην προσθήκη αζώτου με την προσθήκη του καδμίου. Και στις επεμβάσεις ελέγχου και στις επεμβάσεις με κάδμιο, την μεγαλύτερη αύξηση παρουσιάζουν τα φυτά των ομάδας του κανονικού εδάφους και χωρίς αλατότητα. Ακολουθούν τα φυτά των ομάδων του φυτοχώματος ενώ την μικρότερη αύξηση ύψους παρουσιάζουν τα φυτά των ομάδων του κανονικού εδάφους με προσθήκη αλατότητας.



Σχήμα 4.3.4. Εβδομαδιαία αύξηση ύψους του *L. monopetalum* που καλλιεργήθηκε σε δύο είδη εδαφών, καθαρά και ρυπασμένα με 30 ppm Cd, σε διαφορετικές εδαφικές αλατότητες. Φαίνονται οι μέσες τιμές και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές (επεμβάσεις ελέγχου: $n=3$, επεμβάσεις με Cd: $n=5$).

Συγκρίνοντας την επίδραση της αλατότητας και του καδμίου στα παραγωγικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά του φυτού στην δική μας μελέτη και στην μελέτη της Γαλανάκη (2011), εντοπίζονται και πάλι σημαντικές διαφοροποιήσεις. Η Γαλανάκη, σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, παρατήρησε θετική επίδραση της αλατότητας στην περιεχόμενη χλωροφύλλη, στο περιεχόμενο σε νερό για τις επεμβάσεις ελέγχου αλλά και αύξηση της βιομάζας με αύξηση της αλατότητας, γεγονός που ήταν αναμενόμενο καθώς πρόκειται για αλοφυτικό φυτό. Όσον αφορά στην επίδραση του καδμίου, τα αποτελέσματα της Γαλανάκη υποδεικνύουν αύξηση των τιμών της χλωροφύλλης και του περιεχομένου σε νερό στις επεμβάσεις με κάδμιο ενώ η παρούσα μελέτη υποδεικνύει μια τάση για αύξηση στις τιμές της χλωροφύλλης αλλά μόνο μια μικρή αύξηση στο περιεχόμενο σε νερό για τα φυτά των ομάδων με αλατότητα. Επίσης, στην παρούσα μελέτη, το κάδμιο επέδρασε αρνητικά στις τιμές της βιομάζας για τα φυτά των ομάδων χωρίς αλατότητα σε κανονικό έδαφος και θετικά για τα φυτά των ομάδων με αλατότητα. Αντίθετα, η Γαλανάκη

παρατήρησε θετική επίδραση του καδμίου στην βιομάζα των φυτών χωρίς αλατότητα και αρνητική στην βιομάζα των φυτών με επέμβαση αλατότητας.

4.4. ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Από τα αποτελέσματα του πειράματος εξάγεται το συμπέρασμα ότι το φυτό *L. monopetalum* δεν μπορεί να συγκεντρώσει στους ιστούς του σημαντικές ποσότητες καδμίου. Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στα υπέργεια τμήματά του ήταν μικρότερες ακόμα και από τις τιμές του καδμίου που θεωρούνται τοξικές για τα φυτά (Orcutt & Nilsen, 2000) τη στιγμή που το έδαφος είχε ρυπανθεί με 30 ppm Cd, συγκέντρωση 10 φορές μεγαλύτερη από από την ανώτερη οριακή τιμή συγκέντρωσης του καδμίου στο έδαφος σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία (Εφημερίδα της Κυβέρνησης 641/Β). Επομένως, αν και υπήρχε κάδμιο στο έδαφος, το φυτό δεν μπόρεσε να το προσλάβει. Χαρακτηριστικό είναι ότι, όσον αφορά στα υπέργεια τμήματα, οι επεμβάσεις ελέγχου και οι επεμβάσεις με κάδμιο έχουν συγκεντρώσεις καδμίου της ίδιας τάξης μεγέθους. Φαίνεται πως όσο κάδμιο προσλήφθηκε από τα φυτά παρέμεινε στις ρίζες και δεν μεταφέρθηκε στα υπέργεια τμήματα, γιατί στις ρίζες βλέπουμε μεγαλύτερη διαφορά συγκέντρωσης ανάμεσα στις επεμβάσεις ελέγχου και στις επεμβάσεις με κάδμιο. Στο συμπέρασμα αυτό μας οδηγεί και η τιμή του λόγου συγκέντρωση υπέργειο : ρίζες που είναι πολύ μικρότερος του 1, γεγονός που σημαίνει ότι το φυτό έχει την τάση να συσσωρεύει το μέταλλο στις ρίζες του.

Η αύξηση της εδαφικής αλατότητας, σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες, οδήγησε σε μείωση της συγκέντρωσης Cd στα υπέργεια μέρη αλλά και στις ρίζες. Τα φυτά που φυτεύτηκαν σε φυτόχωμα, παρουσίασαν την μικρότερη πρόσληψη καδμίου στα υπέργεια μέρη τους και στις ρίζες τους, σε σχέση με τα φυτά του κανονικού χώματος. Επομένως επιβεβαιώνεται ότι το οργανικό υπόστρωμα, αν και ευνοεί την ανάπτυξη των φυτών, αναστέλλει την απορρόφηση των μετάλλων.

Παρουσιάστηκε έκκριση Cd από τους αλαταδένες του είδους, επιβεβαιώνοντας ότι οι εκκριτικοί μηχανισμοί δεν είναι εκλεκτικοί μόνο για τα άλατα αλλά η σύσταση των αλάτων που εκκρίνονται είναι ανάλογη της σύστασης του εδαφικού διαλύματος και ότι πιθανόν το φυτό αυτό χρησιμοποιεί την έκκριση των μετάλλων ως ένα

μηχανισμό αντιμετώπισης των υψηλών συγκεντρώσεών τους. Η ποσότητα Cd που εκκρίθηκε, αν και μικρότερη, είναι συγκρίσιμη με αυτή του πειράματος της Γαλανάκη (2011). Δηλαδή, αν και το φυτό στην παρούσα μελέτη συσσωρεύσε ελάχιστη ποσότητα μετάλλου στους ιστούς και στις ρίζες του σε σχέση με το προαναφερθέν πείραμα, ωστόσο εξέκρινε σημαντική ποσότητα καδμίου από τους αλαταδένες του. Η αύξηση της αλατότητας επέδρασε αρνητικά στην ποσότητα των εκκρίσεων στο κανονικό έδαφος ενώ στο φυτόχωμα, οι εκκρίσεις ήταν αμελητέες, εξαιτίας και της ιδιαίτερα μειωμένης πρόσληψης του μετάλλου από τα φυτά αυτής της ομάδας.

Τόσο στις επεμβάσεις ελέγχου όσο και στις επεμβάσεις με κάδμιο τις υψηλότερες τιμές χλωροφύλλης παρουσίασαν τα φυτά των ομάδων του κανονικού χώματος με μηδενική αλατότητα. Τις μικρότερες τιμές χλωροφύλλης είχαν τα φυτά της επέμβασης με αλατότητα και το χαμηλότερο περιεχόμενο σε νερό τα φυτά των ομάδων του φυτοχώματος. Την μεγαλύτερη βιομάζα παρουσίασαν τα φυτά που φυτεύτηκαν στο φυτόχωμα, εξαιτίας όμως της ανάπτυξης που είχαν ήδη πριν από την έναρξη του πειράματος. Την μικρότερη βιομάζα είχαν τα φυτά της επέμβασης με αλατότητα. Ακόμα τα φυτά αυτά, είχαν και την μικρότερη αύξηση σε σχέση με τις υπόλοιπες ομάδες, και στις επεμβάσεις ελέγχου και στις επεμβάσεις με κάδμιο. Την μεγαλύτερη αύξηση στις επεμβάσεις ελέγχου έχουν τα φυτά του κανονικού χώματος και μηδενικής αλατότητας και η ίδια τάση ακολουθείται και στις επεμβάσεις με κάδμιο. Συνολικά, με την εξαίρεση του κανονικού χώματος μηδενικής αλατότητας, οι επεμβάσεις με κάδμιο είχαν μεγαλύτερη αύξηση από τις επεμβάσεις ελέγχου.

Βλέπουμε λοιπόν ότι σε όλους τους παράγοντες που εξετάστηκαν, η επίδραση της αλατότητας ήταν αρνητική. Δηλαδή η αύξηση της αλατότητας επέφερε μείωση της χλωροφύλλης, του περιεχομένου σε νερό (για τις επεμβάσεις ελέγχου μόνο), της βιομάζας και της αύξησης. Ακόμα η αλατότητα επέδρασε αρνητικά στην συσσωρευση του καδμίου και στην έκκρισή του από τους αλαταδένες του φυτού. Ουσιαστικά το φυτό δεν συμπεριφέρθηκε σαν αλόφυτο, του οποίου οι λειτουργίες πραγματοποιούνται το ίδιο καλά ή και καλύτερα με την ύπαρξη αλατότητας, αλλά σαν ένα γλυκόφυτο που η αλατότητα το καταπονεί και δυσχεραίνει τις λειτουργίες του. Οι μικρότερες συγκεντρώσεις καδμίου στους ιστούς του φυτού και οι μικρότερες ποσότητες εκκρίσεων που παρουσίασαν τα φυτά που αρδεύτηκαν με αλατόνερο σε σχέση με αυτά που αρδεύτηκαν με νερό μηδενικής αλατότητας, πιθανώς οφείλονται στην προαναφερθείσα διατάραξη των παραγωγικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των φυτών από την καταπόνηση της αλατότητας. Σε γενικά

πλαίσια, το φυτό συσσωρεύει πολύ μικρές ποσότητες καδμίου, μην επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα της Γαλανάκη (2011) που έδειχναν το *L. monopetalum* ως έναν πιθανό υπερσυσσωρευτή. Σημειώνεται ότι στο πείραμα της Γαλανάκη, η αλατότητα επέδρασε θετικά στην συσσωρευση καδμίου στο υπέργειο μέρος, στην έκκριση από τους αλαταδένες, στην περιεχόμενη χλωροφύλλη, στο περιεχόμενο σε νερό και στη βιομάζα (για τις επεμβάσεις ελέγχου).

Αυτές οι σημαντικές διαφοροποιήσεις που παρουσιάστηκαν ανάμεσα στα δύο πειράματα για το φυτό του ίδιου είδους μπορούν να δικαιολογηθούν από τον διαφορετικό οικότυπο του φυτού που χρησιμοποιήθηκε στην κάθε περίπτωση. Ο οικότυπος (ecotype) ορίζεται ως η γενετική υποδιαίρεση ενός είδους, αποτέλεσμα της επιλογικής δραστηριότητας ενός συγκεκριμένου περιβάλλοντος, και παρουσιάζει χαρακτηριστικά της προσαρμογής στο περιβάλλον αυτό. Πρόκειται δηλαδή για διαφορετικούς πληθυσμούς του ίδιου είδους, που έχουν προσαρμοστεί σε ειδικές τοπικές συνθήκες. Πολλά φυτά έχουν εξελίξει οικότυπους ικανούς να αναπτύσσονται κανονικά σε ρυπασμένα με μέταλλα εδάφη (Briat & Lebrun, 1999, Losos & Schluter, 2000). Ωστόσο, οι Baker et al. (2000) επισήμαναν ότι προκειμένου να υπάρχει μια πλήρης εκτίμηση για την ανεκτικότητα ενός υπερσυσσωρευτή στα μέταλλα, χρειάζεται να εξεταστούν και πληθυσμοί από μη-μεταλλοφόρα εδάφη.

Επομένως, είναι πιθανό ότι ο διαφορετικός οικότυπος των φυτών του είδους *L. monopetalum* που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη και στην μελέτη της Γαλανάκη είναι ο παράγοντας που καθόρισε τα τόσο διαφορετικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, η Γαλανάκη χρησιμοποίησε άγρια φυτά του είδους *L. monopetalum* τα οποία συνέλεξε αυτοφυή από τη νήσο Χρυσή της Κρήτης. Στην παρούσα μελέτη, τα φυτά του είδους *L. monopetalum* ήταν ήμερα καθώς αγοράστηκαν από γεωπονικό κατάστημα. Φαίνεται λοιπόν πως τα ήμερα φυτά, καθώς πλέον ζουν σε μη αλατούχα εδάφη και ποτίζονται με γλυκό νερό, "χάνουν" την ικανότητά τους να ευδοκίμουν σε συνθήκες αλατότητας. Επίσης φαίνεται πως τα ήμερα φυτά, αν και δεν παρουσίασαν σημάδια τοξικότητας από την έκθεση στο κάδμιο, έχουν πολύ περιορισμένη ικανότητα για συσσωρευση του μετάλλου στους ιστούς τους σε σχέση με τα άγρια φυτά του είδους *L. monopetalum*.

Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατήρησαν και οι Yang et al. (2010), οι οποίοι εξέτασαν διαφορετικούς οικότυπους του είδους *Sedum alfredii* ως προς την ικανότητά τους να συσσωρεύουν ψευδάργυρο και μόλυβδο. Στη συγκεκριμένη

μελέτη, ο οικότυπος που ήταν αυτοφυής σε μεταλλοφόρα εδάφη συσσωρεύσε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες μετάλλων από τον οικότυπο των μη-μεταλλοφόρων εδαφών. Επιπλέον δεν παρουσίασε σημάδια τοξικότητας από τα μέταλλα ενώ στον οικότυπο των μη-μεταλλοφόρων εδαφών εκφράστηκαν σημάδια τοξικότητας και αναστολή της ανάπτυξης. Επιπλέον, ενώ ο οικότυπος των μεταλλοφόρων εδαφών συσσωρεύσε τον ψευδάργυρο κυρίως στα υπέργεια τμήματα, στον οικότυπο των μη-μεταλλοφόρων εδαφών, ο ψευδάργυρος συσσωρεύτηκε κυρίως στις ρίζες, δηλαδή δεν συντελέστηκε μεταφορά στο υπέργειο, γεγονός που παρατηρήθηκε και στην παρούσα μελέτη.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα αποτελέσματα του πειράματος συμπεραίνεται ότι το φυτό *L. monopetalum* δεν μπορεί να συσσωρεύσει κάδμιο στους υπέργειους ιστούς του και συνεπώς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές φυτοσυσσώρευσης. Δεν επιβεβαιώνονται επομένως τα αποτελέσματα του προηγούμενου σχετικού πειράματος (Γαλανάκη, 2011) που υποδείκνυαν το συγκεκριμένο φυτό ως πιθανό υπερσυσσωρευτή του καδμίου. Επειδή αυτή η αναντιστοιχία στα αποτελέσματα πιθανώς οφείλεται στον διαφορετικό οικότυπο των φυτών που χρησιμοποιήθηκαν στο κάθε πείραμα, δηλαδή καλλιεργημένα στην μία περίπτωση και αυτοφυή στην άλλη, απαιτείται περαιτέρω έρευνα ώστε να διευκρινιστεί αν το αυτοφυές *L. monopetalum* είναι τελικά ένας υπερσυσσωρευτής του καδμίου.

Επιβεβαιώθηκε, όμως, η έκκριση Cd από τους αλαταδένες του φυτού, γεγονός που συμφωνεί με την μελέτη της Γαλανάκη και που υποδεικνύει ότι οι εκκριτικοί μηχανισμοί του *L. monopetalum* δεν είναι εκλεκτικοί μόνο για τα άλατα αλλά η σύσταση των αλάτων που εκκρίνονται είναι ανάλογη της σύστασης του εδαφικού διαλύματος. Επομένως, ο συγκεκριμένος οικότυπος του φυτού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εφαρμογή της τεχνικής της φυτοέκκρισης. Μάλιστα η γρήγορη ανάπτυξη και η υψηλή παραγωγή βιομάζας των υπέργειων ιστών που παρουσιάζει το *L. monopetalum*, το καθιστά ιδανικό για εφαρμογές της μεθόδου της φυτοέκκρισης σε ρυπασμένα με κάδμιο, μη αλατούχα, εδάφη.

Η παρατήρηση ότι οι συγκεντρώσεις του καδμίου στα υπέργεια μέρη του φυτού είναι χαμηλότερες από το όριο τοξικότητας για τα φυτά, προϊδεάζει για την καταλληλότητα του *L. monopetalum* για εφαρμογή της μεθόδου της φυτοσταθεροποίησης. Όμως εξαιτίας της ικανότητας του φυτού για έκκριση του καδμίου από τους αλαταδένες του, αντί να επιτευχθεί ακινητοποίηση του ρύπου στο έδαφος θα συνέβαινε μεταφορά του στην επιφάνεια των φύλλων και συνεπώς στην ατμόσφαιρα. Άρα δεν συνίσταται για χρήση στην τεχνική της φυτοσταθεροποίησης.

Συνυπολογίζοντας τις παραπάνω παρατηρήσεις, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το φυτό *L. monopetalum* στην καλλιεργήσιμη, εμπορική μορφή του, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις μεθόδους της φυτοσυσσώρευσης και φυτοσταθεροποίησης. Ακόμα και αυτός ο οικότυπος όμως, μπορεί να φανεί αποδοτικός στην εφαρμογή της τεχνικής της φυτοέκκρισης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής Βιβλιογραφία

Adriano D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld J., Bolan N.S (2004) "Role of assisted natural remediation in environmental cleanup" *Geoderma* **122**: 121-142

Alloway B.J (1995) "*The Origins of Heavy metals in soils*" in: Alloway B.J., Heavy Metals in Soils, 2nd edition, Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman & Hall, 1995, UK

Baker A.J.M., McGrath S.P., Reeves R.D., Smith J.A.C. (2000) "*Metal hyperaccumulator plants: A review of the ecology and physiology resource for phytoremediation of metal-polluted soils*" in: Phytoremediation of contamination soil and water, ed. Terry N., Banuelos G., Vangronsveld J., Boca Raton, Fl.: Lewis Publishers

Bingham F.T., Strong J.E., Sposito G. (1983) "Influence of Chloride Salinity on Cadmium uptake by Swiss chard" *Soil Science* **135** (3): 160-165

Blamey M., Grey-Wilson C. (1998) "Mediterranean Wild Flowers" HarperCollins Publishers, Domino Books production

Blaylock M., Ensley B., Salt D., Kumar N., Dushenkov V., Raskin I. (1995) "Phytoremediation: A Novel Strategy for the Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plants" *Biotechnology* **13** (7): 468-474.

Bolan N.S., Adriano D.C., Duraisamy P., Mani A., Arulmozhiselvan K. (2003) "Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition" *Plant and Soil* **250**: 83-94

Breckle S-W. (2002) "*Salinity, Halophytes and Salt Affected Natural Ecosystems*" in: Läuchli A. And Lüttge U. (eds) Salinity: Environment-Plants-Molecules, 53-57, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2002

Briat J.F., Lebrun M. (1999) "Plant responses to metal toxicity" *Life Science* **32**: 43-45

Brookhaven National Laboratory, Technology Fact Sheet, "Peconic River Remedial Alternatives, Phytostabilization"
<http://www.bnl.gov/erd/Peconic/Factsheet/Phytostab.pdf>

Chaney R.L., Angle J.S., Broadhurst C.L., Peters C.A., Tappero R.V., Sparks D.L. (2007) "Improved Understanding of Hyperaccumulation Yields Commercial Phytoextraction and Phytomining Technologies" *Journal of Environmental Quality* **36**: 1429-1443

Chaney R.L., Malik M., Li Y.M., Brown S.L., Brewer E.P., Angle J.S., Baker A.J.M. (1997) "Phytoremediation of soil metals" *Current Opinion in Biotechnology* **8**: 279-284

Chaoui A., Mazhoudi S., Ghorbal M.H., Ferjani E.E. (1997) "Cadmium and Zinc induction of lipid peroxidation and effects of antioxidant enzyme activities on beans (*Phaseolus vulgaris* L.)" *Plant Science* **127**: 139-147

Clemens S., Palmgren M.G., Krämer U. (2002) "A Long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation" *Trends in Plant Science* **7** (7)

Cunningham S.D., Berti W.R., Huang J.W. (1995) "Phytoremediation of contaminated soils" *Trends in Biotechnology* **13**: 393-397

Das P., Samantaray S., Rout G.R. (1997) "Studies on Cadmium Toxicity in Plants: A Review" *Environmental Pollution* **98** (1): 29-36

Ghnaya T., Nouairib I., Slama I., Messedi D., Grignon C., Abdelya, Habib Ghorbel M. (2005) "Cadmium effects on growth and mineral nutrition of two halophytes: *Sesuvium portulacastrum* and *Mesembryanthemum crystallinum*" *Journal of Plant Physiology* **162** (10): 1133-1140

Ghnaya T., Slama I., Messedi D., Grignon C., Habib Ghorbel M., Abdely C. (2007) "Cd-induced growth reduction in the halophyte *Sesuvium portulacastrum* is significantly improved by NaCl" *Journal of Plant Research* **120**: 309-316

Ghnaya T., Slama I., Messedi D., Grignon C., Habib Ghorbel M., Abdely C. (2007) "Effects of Cd²⁺ on K⁺, Ca²⁺ and N uptake in two halophytes *Sesuvium portulacastrum* and *Mesembryanthemum crystallinum*: Consequences on growth" *Chemosphere* **67** (1): 72-79

Ghosh M., Singh S.P. (2005) "A Review on Phytoremediation of Heavy Metals and Utilization of its Byproducts" *Applied Ecology and Environmental Research* **3** (1): 1-18

Hall J.L. (2002) "Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance" *Journal of Experimental Botany* **53** (366): 1-11
http://www.plantstress.com/Articles/toxicity_m/phytoremed.pdf

Hussein H.S., Norman Terry (2002) "Phytomonitoring the unique colonization of oil-contaminated saline environment by *Limoniastrum monopetalum* (L.) Boiss in Egypt" *Environment International* **28**: 127-135

Kadukova J., Manousaki E., Kalogerakis N. (2008) "Pb and Cd Accumulation and Phyto-Excretion by Salt Cedar (*Tamarix smyrnensis* Bunge)" *International Journal of Phytoremediation* **10** (1): 31-46

Kirkham M.B. (2006) "Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments" *Geoderma* **137**: 19-32

Lasat M.M. (2000) "The use of plants for the removal of toxic metals from contaminated soil" American Association for the Advancement of Science, Environmental Science and Engineering Fellow. Available online at:

http://www.plantstress.com/Articles/toxicity_m/phytoremed.pdf

Lasat M.M. (2002) "Phytoextraction of Toxic Metals: A Review of Biological Mechanisms" *Journal of Environmental Quality* **31**: 142-152

Lefèvre I., Marchal G., Meerts P., Corrial E., Lutts S. (2009) "Chloride salinity reduces cadmium accumulation by the Mediterranean halophyte species *Atriplex halimus* L." *Environmental and Experimental Botany* **65**: 142-152

Li L., Liu X., Peijnenburg J.G.M., Zhao J., Chena X., Yua J., Wua H. (2012) "Pathways of cadmium fluxes in the root of the halophyte *Suaeda salsa*" *Ecotoxicology and Environmental Safety* **75**: 1-7

Losos J.B., Schluter D. (2000) "Analysis of an evolutionary species-area relationship" *Nature* **408**: 847-850

Manousaki E., Kalogerakis N. (2009) "Phytoextraction of Pb and Cd by the Mediterranean saltbush (*Atriplex halimus* L.): metal uptake in relation to salinity" *Environmental Science and Pollution Research* **16**: 844-854

Manousaki E., Kalogerakis N. (2010) "Halophytes-an emerging trend in phytoremediation" *International Journal of Phytoremediation*, In Print

Manousaki E., Kalogerakis N. (2011) "Halophytes Present New Opportunities in Phytoremediation of Heavy Metals and Saline Soils" *Industrial and Engineering Chemistry Research* **50**: 656-660

Manousaki E., Kokkali F., Kalogerakis N. (2009) "Influence of salinity on lead and cadmium accumulation by the salt cedar (*Tamarix smyrnensis* Bunge)" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **84**: 877-883

Manousaki Eleni, Kadukova Jana, Papadantonakis Nikolaos, Kalogerakis Nicolas (2008) "Phytoextraction and phytoexcretion of Cd by the leaves of *Tamarix smyrnensis* growing on contaminated non-saline and saline soils" *Environmental Research* **106** (3): 326-332

Mench M., Lepp N., Bert V., Schwitzguébel J., Gawronski S.W., Schröder P., Vangronsveld J (2010) "Successes and limitations of phytotechnologies at field scale: outcomes, assessment and outlook from COST Action 859" *Journal of Soils and Sediments* **6**: 1039-1070, Springer-Verlag, Published online 13 February 2010

Miller R. (1996) "Phytoremediation, Technology Overview Report" *Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Series O, Vol. 3, October*

Naidu R., Gupta V.V.S.R., Rogers S., Kookana R.S., Bolan N.S., Adriano D.C. (2003) Chapter 2 "Bioavailability of metals in the soil plant environment and its potential role in risk assessment", in: Naidu R., Gupta V.V.S.R., Rogers S., Kookana R.S., Bolan N.S., Adriano D.C. "Bioavailability, toxicity and risk relationships in ecosystems", Science Publisher Inc., Enfield, NH, 21-57

Nascimento C.W.A., Xing B. (2006) "Phytoextraction: A review on enhanced metal availability and plant accumulation" *Scientia Agricola* (Piracicaba, Braz.), **63** (3): 299-311

Neves J.P., Ferreira L.F., Simões M.P., Gazarini L.C. (2007) "Primary Production and Nutrient Content in Two Salt Marsh Species, *Atriplex portulacoides* L. and *Limoniastrum monopetalum* L., in Southern Portugal" *Estuaries and Coasts* **30** (3): 459-468

Orcutt & Nilsen D.M., Nilsen E.T. (2000) "Physiology of Plants under Stress, soil and biotic factors", John Wiley & sons, Inc.

Perfus-Barbeoch L., Leonhardt N., Vavasseur A., Forestier C. (2002) "Heavy metal toxicity: cadmium permeates through calcium channels and disturbs the plant water status" *The Plant Journal* **32**: 539-548

Prasad M.N.V., Freitas H.M.O. (2003) "Metal hyperaccumulation in plants- Biodiversity prospecting for phytoremediation technology" *Electronic journal of Biotechnology* **6** (3)
available online at: <http://www.ejbiotechnology.info/content/vol6/issue3/>

Prasad M.N.V. (1995) "Cadmium Toxicity and Tolerance in Vascular Plants" *Environmental and Experimental Botany* **35** (4): 525-545

Pulford I.D., Watson C. (2003) "Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees – a review" *Environment International* **29**: 529-540

Rajkumar M., Sandhya S., Prasad M.N.V., Freitas H. (2012) *Biotechnology Advances In Press*

Raskin I., Nanda Kumar PBA, Dushenkov S., Salt D.E. (1994) "Bioconcentration of heavy metal by plants" *Current Opinion in Biotechnology* **5**: 285-290

Raskin I., Smith R.D., Salt D.E. (1997) "Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment" *Current Opinion in Biotechnology* **8**: 221-2269

Reboreda R., Caçador I. (2007) "Copper, zinc and lead speciation in salt marsh sediments colonized by *Halimione portulacoides* and *Spartina maritime*" *Chemosphere* **69**: 1655-1661

Salt D.E., Smith R.D., Raskin I. (1998) "Phytoremediation" *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* **49**: 643-668

Shahida M., Pinellia E., Dumata C. (2012) "Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation, role of synthetic and natural organic ligands" *Journal of Hazardous Materials* **219**: 1-12

- Stingu A., Volf I., Popa V.I., Gostin I. (2012) "New approaches concerning the utilization of natural amendments in cadmium phytoremediation" *Industrial Crops and Products* **35** (1): 53–60
- Turland N.J., Chilton L., Press J.R. (1993), *Flora of the Cretan Area*, The Natural History Museum, London
- Tutin T.G., Heywood V.H., Burges N.A., Moore D.M., Valentine D.H., Walters S.M., Webb D.A. (1981), *Flora Europea*, Cambridge University Press
- Tyler G., Balsberg Pahlsson A., Bengtsson G., Baath E., Tranvik L. (1989) "Heavy-metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates" *Water Air Soil Pollution* **47**: 189-215
- Vázquez S., Goldsbrough P., Carpena R.O. (2006) "Assessing the relative contributions of phytochelatins and the cell wall to cadmium resistance in white lupin" *Physiologia Plantarum* **128**: 487-495
- Wahid A. (2003) "Physiological Significance of Morpho-Anatomical Features of Halophytes with Particular Reference to Cholistan Flora, Review" *International Journal of Agriculture and Biology* **5** (2): 207-212
- Wahid A., Arshad M., Farooq M. (2009) "*Cadmium Phytotoxicity: Responses, Mechanisms and Mitigation Strategies: A Review*" in: E. Lichtfouse (ed.) *Organic Farming, Pest Control and Remediation of Soil Pollutants, Sustainable Agriculture Reviews*1, Springer Science and Business Media B.V. 2009
- Wahla I.H., Kirkham M.B. (2008) "Heavy metal displacement in salt-water-irrigated soil during phytoremediation" *Environmental Pollution* **155**: 271-283
- Wei S., Teixeira da Silva J.A., Zhou Q. (2008) "Agro-improving method of phytoextracting heavy metal contaminated soil" *Journal of Hazardous Materials* **150**: 662-668
- Weis J.S., Weis P. (2004) "Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration" *Environmental International* **30**: 685-700
- Yang J.Y., Yang X.E., He Z.L., Li T.Q., Shentu J.L., Stoffella P.J. (2006) "Effects of pH, organic acids and inorganic ions on lead desorption from soils" *Environmental Pollution* **143**: 9-15
- Yang X., Feng Y., He Z., Stoffella P.J. (2005) "Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation" *Journal of Trace elements in Medicine and Biology* **18**: 339-353
- Yang X.E., Chao Y.E., Ye H.B., He Z.L., Stoffella P.J. (2010) "Zinc and Lead Accumulation by two contrasting ecotypes of *Sedum alfredii* hance at different

Zinc/Lead complex levels" *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **41**: 516-525

Ελληνική Βιβλιογραφία

Γαλανάκη Κ. (2011) "Φυτοεξυγίανση εδάφους από Cd και Pb με τα αλόφυτα: *Halimione portulacoides* (L.) Aellen, *Tamarix parviflora* (DC) και *Limoniastrum monopetalum* (L.) Boiss", Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Γαλάτης Β., Γανωτάκης Δ., Γκανή-Σπυροπούλου Κ., Καραμπουρνιώτης Γ., Κοτζαμπάσης Κ., Κωνσταντινίδου Ε-Ι., Μενετής Ι., Ρουμπελάκη-Αγγελάκη Κ.Α. (2009), "Φυσιολογία Φυτών: από το μόριο στο περιβάλλον", επιμέλεια: Ρουμπελάκη-Αγγελάκη Κ.Α., Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο

Ζαμπετάκης Λ.Α. (2000) "Αποκατάσταση εδαφών διά της μεθόδους της φυτοεξυγίανσης. Παρουσίαση μαθηματικού μοντέλου για την πρόσληψη ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά", Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Καλογεράκης Ν. (2010) "Βιολογικές Μέθοδοι Εξυγίανσης Περιβάλλοντος (Τεχνική Βιοεξυγίανσης Περιβάλλοντος) - Bioremediation", Σημειώσεις του μαθήματος Βιολογικές Μέθοδοι Εξυγίανσης Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Καραμπουρνιώτης Γ.Α. (2003) "Φυσιολογία Καταπονήσεων των φυτών", Εκδόσεις Έμβρυο και Γ.Καραμπουρνιώτης, Αθήνα

Καραμπουρνιώτης Γ., Λιακόπουλος Γ. (2010) "Φυσιολογία Καταπονήσεων", Παρουσιάσεις Παραδόσεων Θεωρίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα

http://www.aua.gr/gr/dep/bio/lab/morfol/karabourniotis_res_el_material.htm

Μανουσάκη Ε. (2008) "Χαρακτηρισμός της ικανότητας μεσογειακών φυτών για απομάκρυνση Pb και Cd από ρυπασμένα εδάφη", Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Μιχόπουλος Α.Ν. (2010) "Ισόθερμες προσρόφησης του Cu(II), Zn(II), Ni(II) και Cd(II) από καολινίτη καθώς και από δύο εδάφη της τάξεως των Alfisols", Μεταπτυχιακή Μελέτη, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, Αθήνα

Παπαμίχος Ν.Θ. (1996) "Δασικά Εδάφη, σχηματισμός, Ιδιότητες, Συμπεριφορά", Έκδοση Β, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης-Υπηρεσία Δημοσιευμάτων

Σπέντζα Ρ. (2010) "Αξιολόγηση της ανάπτυξης των αυτοφυών *Hyssopus officinalis*, *Limoniastrum monopetalum* & *Salvia triloba* σε υποστρώματα λατομικών δραστηριοτήτων, για αποκατάσταση εδαφών της νήσου Μήλου", Μεταπτυχιακή

Διπλωματική, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμης Φυτικής Παραγωγής

Τζομπάνογλου Δ. (2001) "Η χρήση φυτών για την εξυγίανση εδαφών ρυπασμένων από βαρέα μέταλλα Pb As- Μια Σύνοψη", Διπλωματική εργασία κύκλου μεταπτυχιακών σπουδών ειδίκευσης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Διαδικτυακές Πηγές

<http://el.science.wikia.com/wiki/%CE%94%CE%B1%CF%83%CE%BF%CE%BA%CE%BF%CE%BC%CE%AF%CE%B1>

<http://www.juntadeandalucia.es/obraspublicasytransportes/epsaviviendayordenaciondelterritorio/epsa/parques/torunos/menu/Fototeca/flora.html?action=detail&image=4>

<http://species.wikimedia.org/wiki/Limoniastrum>

WHO: <http://www.euro.who.int/>