

ECO -BIOTEXNOΛΟΓΙΕΣ

ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΗ ΜΑΘΗΜΑ ΕΠΙΤΕΥΞΕΙΣ ΣΤΗΝ ΒΙΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ

PAMUKKALE UNIVERSITY

Assoc. Prof. Dr. FEVZIYE CELEBI TOPRAK
Assoc. Prof. Dr. YESIM KARA
Assoc. Prof. Dr. ALI RAMAZAN ALAN
Assoc. Prof. Dr. IZZET KARA
Prof. Dr. SELCUK TOPRAK

ΑΚ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ

1. Εισαγωγή στην τεχνολογία εξυγίανσης

Το περιβάλλον μολύνεται από χημικές ενώσεις, βλαβερές για όλα τα βιολογικά συστήματα. Η ανεξέλεγκτη βιομηχανική ανάπτυξη, η άνοδος του πληθυσμού, η αστικοποίηση, η αυξανόμενη ζήτηση τροφίμων, η αύξηση της αλατότητας των καλλιεργήσιμων εδαφών και η εκπομπή επικίνδυνων χημικών ουσιών είναι οι βασικοί παράγοντες που γεννούν τα σύγχρονα προβλήματα με την μόλυνση του περιβάλλοντος. Σε διεθνές επίπεδο παρατηρείται μια ανάγκη από φιλικές προς το περιβάλλον πρακτικές και από εξυγίανση των μολυσμένων εδαφών.

1.1. Ορολογία στον τομέα της εξυγίανσης

Ρύπανση είναι η εκπομπή ορισμένης τοξικής ή ρυπαντικής ουσίας, για την οποία υπάρχει πιθανότητα να επηρεάσει δυσμενώς το φυσικό περιβάλλον ή τα ζωντανά όντα. **Ο ρυπαντής** καθιστά ορισμένη περιοχή ή ουσία (όπως το νερό, τον αέρα ή την τροφή) ακατάλληλη προς χρήση. **Η εξυγίανση** αποκαθιστά τον μολυσμένο χώρο, επαναφέροντάς τον στην φυσική του κατάσταση. Ως **εξυγίανση του περιβάλλοντος** νοείται η απομάκρυνση της ρύπανσης ή των ρυπαντών από τα χώματα, τα ύδατα (τόσο τα υπόγεια, όσο και τα επιφανειακά) και τον αέρα. Τα απόβλητα προϊόντα απομακρύνονται με σκοπό τόσο την προστασία της υγείας του ανθρώπου, όσο και την αποκατάσταση του περιβάλλοντος. Οι καθαρισμένες περιοχές μπορούν να χρησιμοποιούνται και για αστική ανάπτυξη. Η εξυγίανση του περιβάλλοντος υπόκειται σε αυστηρές ρυθμίσεις και είναι αντικείμενο σειράς νομικών διατάξεων που έχουν να κάνουν κυρίως με την αξιολόγηση της υγείας του ανθρώπου και των ρίσκων για το περιβάλλον. Τα σχέδια εξυγίανσης κυμαίνονται από ακριβά σχέδια μεγάλης κλίμακας, κατά τα οποία καταβάλλονται τεράστιες προσπάθειες για τον καθαρισμό των ρυπασμένων εδαφών, μέχρι και μικρότερα σχέδια με πιο περιορισμένο προϋπολογισμό, όπως για παράδειγμα για τον καθαρισμό διαρροής πετρελαίου ύστερα από τροχαίο ατύχημα. Τα σχέδια εξυγίανσης αρχίζουν συνήθως με αξιολόγηση της κατάστασης του εν λόγω χώρου, ώστε να καθοριστούν οι απαραίτητες δαπάνες και οι πιο κατάλληλες για τη συγκεκριμένη περίπτωση τεχνολογίες.

Εξυγίανση διεξάγεται σε διάφορα στοιχεία του περιβάλλοντος, συμπεριλαμβανομένων των εδαφών (επιφανειακό στρώμα, υπέδαφος και ιζήματα), των υδάτων (υπόγεια και επιφανειακά) και του αέρα. **Η ρύπανση των εδαφών** μπορεί να είναι αποτέλεσμα χημικών

διαρροών, της βιομηχανίας ή της χρήσης ορισμένων λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων. Αυτή προκαλείται από πολλούς από τους παράγοντες που οδηγούν και στην ρύπανση των υπόγειων υδάτων. **Η ρύπανση των υδάτων** μπορεί να είναι συνέπεια βιομηχανικών δραστηριοτήτων (εξορύξεις ή γεώτρηση για την ανεύρεση ή την παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου) ή εκπομπής ρύπων άμεσα στα ύδατα ή ως αποτέλεσμα απόπλυσης δια του εδάφους. Σε **ρύπανση του αέρα** μπορεί να οδηγήσει κάθε ουσία που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα της δραστηριότητας του ανθρώπου (αέρια θερμοκηπίου όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μεθάνιο, διοξείδιο του θείου (SO₂) και χλωροφθοράνθρακες) ή από φυσικές πηγές (δασικές πυρκαγιές, ηφαιστειακές εκρήξεις, αιολική αποσάθρωση, διασπορά γύρης, εξάτμιση οργανικών ενώσεων και φυσική ραδιενέργεια).

Η εξυγίανση των εδαφών έχει να κάνει με στρατηγικές που εφαρμόζονται για τον καθαρισμό και την αποκατάσταση των εδαφών. **Η εξυγίανση των υδάτων** είναι η διαδικασία απομάκρυνσης ρύπων από τα ύδατα. Σε πολλές περιπτώσεις τα εδάφη και τα υπόγεια ύδατα μολύνονται από την ίδια πηγή (χημικές διαρροές, βιομηχανικές δραστηριότητες και χρήση ορισμένων λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων) και η εξυγίανσή τους πρέπει να γίνει παράλληλα. **Η εξυγίανση του αέρα** είναι η διαδικασία απομάκρυνσης των παρόντων στον αέρα ρύπων.

Η υφιστάμενες τεχνολογίες εξυγίανσης μολυσμένου περιβάλλοντος διαιρούνται σε δυο βασικές ομάδες – *in situ* και *ex situ*. **Οι τεχνολογίες *in situ*** περιλαμβάνουν την επεξεργασία του μολυσμένου υλικού άμεσα επί τόπου. **Οι τεχνολογίες *ex situ*** αποτελούν μια μορφή εξυγίανσης, κατά την οποία ο ρυπαντής απομακρύνεται από την αρχική του τοποθεσία και καθαρίζεται στον ίδιο χώρο ή εκτός της περιοχής. Υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες εξυγίανσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των ρύπων από το περιβάλλον. Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται στην εκάστοτε περίπτωση καθορίζονται από το είδος και το βαθμό της ρύπανσης, καθώς και από τις ιδιαιτερότητες του ίδιου του χώρου. Υπάρχουν πολλές και ποικίλες μέθοδοι εξυγίανσης που συνεχώς εμπλουτίζονται με όλο και περισσότερες νέες τεχνολογίες.

1.2. Είδη εξυγίανσης

Οι μέθοδοι εξυγίανσης μπορούν να διαιρεθούν σε δυο είδη – συμβατικές και βιολογικές.

Οι συμβατικές μέθοδοι εξυγίανσης περιλαμβάνουν:

- εκσκαφές και βυθοκόρηση
- άντληση εδαφικού αέρα
- στερεοποίηση και σταθεροποίηση

- εδαφική πλύση και έκπλυση
- αεροδιασπορά
- άντληση και απορρύπανση
- χημική οξείδωση
- καύση υψηλών θερμοκρασιών (αποτέφρωση).

Η μέθοδος βιολογικής εξυγίανσης είναι:

- η βιοεξυγίανση.

1.2.1. Συμβατικές μέθοδοι εξυγίανσης

1.2.1.1. Εκσκαφές και βυθοκόρηση

Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην απομάκρυνση του μολυσμένου εδάφους ή άλλων υλικών από τη ζώνη της ρύπανσης. Το συχνότερο είδος εξυγίανσης είναι η **εκσκαφή**. Αυτή μπορεί να περιοριστεί σε απλή απομάκρυνση του εδάφους και την αντικατάστασή του με καθαρό, ή να περιλαμβάνει πιο σύνθετες διαδικασίες, π.χ. αερισμό. Αυτό εξαρτάται από το είδος της ρύπανσης.

Η **βυθοκόρηση** αποτελεί φυσική απομάκρυνση μολυσμένων ιζημάτων από γλυκό ή θαλάσσιο νερό με στόχο την μείωση των κινδύνων για την υγεία του ανθρώπου και για το περιβάλλον. Οι δράσεις βυθοκόρησης εξαρτούνται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος (σκληρότητα και ποσότητα του υλικού προς βυθοκόρηση, έκθεση της ζώνης, μέθοδος αποθήκευσης κλπ.), από το είδος και το βαθμό της ρύπανσης. Η εκπομπή ρύπων που απαιτούν βυθοκόρηση μπορεί να γίνει ως μόρια, διαλυμένες ή πτητικές ουσίες, και σε κάθε από αυτές τις περιπτώσεις χαρακτηρίζεται με διαφορετικούς τρόπους μεταφοράς και/ή έκθεσης. Για την επίτευξη των επιθυμητών αποτελεσμάτων από κάθε σχέδιο με τον καλύτερο δυνατό τρόπο εφαρμόζονται διάφορα είδη εξοπλισμού και τεχνικών βυθοκόρησης.

1.2.1.2. Άντληση εδαφικού αέρα

Η τεχνολογία της **άντλησης εδαφικού αέρα** (ΑΕΑ) χρησιμοποιεί αντλίες κενού για τη δημιουργία ροής αέρα στην εδαφική μήτρα, από την οποία απομακρύνεται ο ρυπαντής που βρίσκεται σε όλες τις εδαφικές φάσεις. Ύστερα οι αντλημένοι ατμοί επεξεργάζονται και εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα ή, αν είναι δυνατό, επιστρέφονται στο υπέδαφος. Η ΑΕΑ εφαρμόζεται ως μέθοδος εξυγίανσης των εδαφών συχνότερα όταν οι εκσκαφές δεν είναι εφικτές λόγω της ύπαρξης φυσικών εμποδίων (κτίρια, δένδρα κλπ.) ή όταν η ρύπανση είναι εκτεταμένη. Η μέθοδος ΑΕΑ επιτρέπει τον παράλληλο καθαρισμό του εδάφους και των υπόγειων υδάτων.

1.2.1.3. Στερεοποίηση και σταθεροποίηση

Η μέθοδος περιλαμβάνει την ανάμιξη του μολυσμένου υλικού με ειδικές συγκολλητικές ουσίες με στόχο την μετατροπή των επικίνδυνων συστατικών σε πιο δυσδιάλυτες, πιο ακίνητες ή λιγότερο τοξικές μορφές μέσω της ενσωμάτωσης της ρύπανσης σε σκληρή μήτρα. Αυτή τη στιγμή η τεχνολογία εφαρμόζεται για την επεξεργασία αποβλήτων από διάφορες βιομηχανίες, όπως ιζήματα από τη δέψη δερμάτων και από τους σταθμούς καθαρισμού αποβλήτων νερών στις βιομηχανίες γαλβανοπλαστικής και τελικής επεξεργασίας μετάλλων. Αυτά τα απόβλητα συνήθως περιέχουν βαρέα μέταλλα, οργανικές ουσίες και διαλυτά άλατα.

1.2.1.4. Εδαφική πλύση και έκπλυση

Αυτές είναι μέθοδοι *ex situ* ή *in situ*, οι οποίες περιλαμβάνουν φυσική και/ή χημική απομάκρυνση μετάλλων που ρυπαίνουν τα εδάφη. Η διαδικασία της **πλύσης/έκπλυση του εδάφους** είναι κατάλληλη κυρίως για κοκκώδη εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε άργιλο και που ρυπαίνονται από ανόργανα υλικά (βαρέα μέταλλα). Η πλύση/έκπλυση εδαφών είναι μια από τις λίγες αποτελεσματικές μεθόδους για επεξεργασία με στόχο την απομάκρυνση ρύπανσης εδαφών με μέταλλα. Σε περίπτωση που οι ρυπαντές είναι οργανικοί, για απορρυπαντικό μέσο χρησιμοποιούνται ορισμένοι διαλυτές ή επιφανειοδραστικές ουσίες.

1.2.1.5. Αεροδιασπορά

Κατά αυτή την μέθοδο στην μολυσμένη ζώνη εισάγεται αέρας. Αυτό ο αέρας απωθεί (σχηματίζοντας φυσαλίδες) τους ρύπους προς τα πάνω στην ακόρεστη ζώνη όπου συνήθως εφαρμόζεται σύστημα άντλησης εδαφικού αέρα σε συνδυασμό με την αεροδιασπορά για την απομάκρυνση των ατμών που περιέχουν τους ρύπους. Η **αεροδιασπορά** αποτελεί μια μέθοδο εξυγίανσης *in situ*, η οποία χρησιμοποιείται για την μείωση της ποσότητας των συστατικών μικρού μοριακού βάρους (βενζόλιο, αιθυλοβενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλιο) στη σύσταση των προϊόντων πετρελαίου (όπως βενζίνη) στην κορεσμένη ζώνη του εδάφους. Από την άποψη απαραίτητων πόρων και χρόνου, η αεροδιασπορά είναι ένα οικονομικό και αποτελεσματικό σύστημα εξυγίανσης πτητικών και/ή βιοαποδομήσιμων ρύπων.

1.2.1.6. Αντληση και απορρύπανση

Η μέθοδος βασίζεται στην άντληση των μολυσμένων υπόγειων υδάτων, την απορρύπανσή τους και την επιστροφή τους πίσω στο έδαφος. Κάτι περισσότερο, η **άντληση και απορρύπανση** (ΑκΑ) μπορεί να προσφέρει μια υποσχόμενη εναλλακτική λύση για την επίτευξη αποτελεσμάτων μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα με υψηλή αξιοπιστία και προσαρμοσιμότητα. Η ΑκΑ έχει ευρεία εφαρμογή στην εξυγίανση υπόγειων υδάτων και στην αποκατάσταση του υδάτινου περιβάλλοντος χάρη στα άριστα αποτελέσματα που έχει κατά την απομάκρυνση ρύπων και την διαχείριση της διάδοσής τους.

1.2.1.7. Χημική οξείδωση

Η χημική οξείδωση έχει για σκοπό την ανοργανοποίηση των ρύπων σε CO₂, νερό (H₂O) και ανόργανες ουσίες ή τουλάχιστον την μετατροπή τους σε αβλαβή και βιοαποδομήσιμα προϊόντα. Η διαδικασία της χημικής οξείδωσης χρησιμοποιείται εδώ και δεκάδες στον καθαρισμό υδάτων για την επεξεργασία ενώσεων του άνθρακα όπως υδρογονάνθρακες πετρελαίου και χλωριωμένοι διαλυτές, καθώς και σειράς άλλων ρύπων.

1.2.1.8. Καύση υψηλών θερμοκρασιών (αποτέφρωση)

Η αποτέφρωση αποτελεί διαδικασία θερμικής επεξεργασίας (σε υψηλές θερμοκρασίες), κατά την οποία καταστρέφονται τα επικίνδυνα απόβλητα υλικά. Κατά την αποτέφρωση αυτά μετατρέπονται σε τέφρα, καπναέρια και θερμοκρασία. Η τέφρα σχηματίζεται κυρίως από τα ανόργανα συστατικά των αποβλήτων και μπορεί να έχει την μορφή στερεών κόκκων ή χωριστών σωματιδίων που περιέχονται στα καπναέρια. Τα δε καπναέρια, πριν την εκπομπή τους στην ατμόσφαιρα, πρέπει να καθαριστούν από τους σωματιδιακούς και τους αέριους ρύπους.

1.3.2. Μέθοδος της βιολογικής εξυγίανσης

1.3.2.1. Βιοεξυγίανση

Ως βιοεξυγίανση νοείται η χρήση οργανισμών για την απομάκρυνση ρυπαντών από το έδαφος, το νερό και τον αέρα. Αυτό επιτυγχάνεται είτε μέσω επεξεργασίας των μολυσμένων υλικών επί τόπου, είτε μέσω της μεταφοράς τους με σκοπό την επεξεργασία τους σε άλλο χώρο. Για την απομάκρυνση των ρύπων χρησιμοποιούνται οργανισμοί διάφορων ειδών (βακτήρια, μύκητες, φύκη και φυτά), οι οποίοι συνήθως είναι ειδικά προσαρμοσμένοι για συγκεκριμένες χημικές ουσίες.

2. Επικίνδυνοι ρυπαντες του περιβάλλοντος

Οι επικίνδυνοι ρύποι είναι ουσίες ή ενέργεια που έχουν βρεθεί στο περιβάλλον και που ασκούν ανεπιθύμητη επίδραση ή επηρεάζουν δυσμενώς την καταλληλότητα προς χρήση ορισμένων πόρων. Οι ρυπαντές του περιβάλλοντος μπορούν να προξενήσουν μακροπρόθεσμες ή βραχυπρόθεσμες ζημιές, αλλοιώνοντας την ανάπτυξη των φυτικών και των ζωικών ειδών ή βλάπτοντας τις ανέσεις και την υγεία των ανθρώπων ή την αξία των ακινήτων. Ορισμένοι επικίνδυνοι ρύποι είναι βιοαποδομήσιμοι και επομένως δεν διατηρούνται μακροπρόθεσμα στο περιβάλλον. Οι ρύποι με υψηλή ανθεκτικότητα στο περιβάλλον πρέπει να υποβάλλονται σε καθαρισμό ή εξυγίανση, ώστε να εξουδετερωθούν τα δυνητικά ρίσκα για την βιώσιμη υγεία του περιβάλλοντος. Οι βασικές πηγές ρύπανσης των εδαφών, των υδάτων και του αέρα είναι οι εξής:

2.1. Τα ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, φυσικό αέριο και γαιάνθρακας)

Ο γαιάνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο είναι τα τρία βασικά είδη ορυκτών καυσίμων – μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που έχουν σχηματιστεί από τα οργανικά υπολείμματα φυτών και ζώων, θαμμένων στη γη κατά τη διάρκεια εκατομμυρίων ετών. Τα ορυκτά καύσιμα αποτελούνται κυρίως από τα στοιχεία άνθρακα και υδρογόνο. Η διαδικασία της καύσης στην ουσία είναι χημική αντίδραση με το οξυγόνο που περιέχεται στη σύνθεση του αέρα. Το βασικό μέρος του άνθρακα αντιδρά με το οξυγόνο (O) και σχηματίζει CO₂, ενώ όταν το υδρογόνο (H) συνενωθεί με οξυγόνο, δημιουργείται υδρατμός. Το CO₂ που απελευθερώνεται είναι η αιτία για το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Ο γαιάνθρακας αποτελεί στερεό καύσιμο, το οποίο περιέχει οργανικές ενώσεις και μικρές ποσότητες ανόργανων ουσιών. Υπάρχουν τέσσερα βασικά είδη γαιάνθρακα που διαφέρουν για την θερμαντική τους αξία, τη χημική σύσταση, την περιεκτικότητα σε τέφρα και την γεωλογική τους προέλευση. Τα τέσσερα είδη του γαιάνθρακα είναι ο ανθρακίτης, ο λιθάνθρακας, ο λιγνίτης και η τύρφη. Κατά την καύση του άνθρακα εκπέμπεται μια σειρά επικίνδυνων ρύπων. Οι βασικοί τους είναι: SO₂, οξείδια του αζώτου (NO_x), οξείδιο του άνθρακα (CO), σωματίδια, υδρογονάνθρακες, όζον (O₃), πτητικές οργανικές ουσίες, τοξικά μέταλλα και μεταλλοειδή (κάδμιο (Cd), αρσενικό (As), νικέλιο (Ni), χρώμιο (Cr) και βηρύλλιο (Be)). Οι ρύποι, οι οποίοι εκπέμπονται κατά την καύση του γαιάνθρακα συνδέονται με τα οικολογικά προβλήματα που απορρέουν από τις όξινες βροχές, το αστικό όζον και τα παγκόσμια κλιματικά προβλήματα. Τα άκαυστα ανόργανα συστατικά του γαιάνθρακα διαιρούνται σε τέφρα κλιβάνου και πτητική τέφρα. Κατά την καύση αυτών των ορυκτών καυσίμων εκπέμπονται και καπναέρια.

Η τέφρα και η σκωρία κλιβάνου αποτελούνται κυρίως από διοξείδιο του πυριτίου, διοξείδιο του αλουμινίου και σίδηρο (Fe) και από μικρότερες ποσότητες ασβεστίου (Ca), μαγνησίου (Mg), θεικών αλάτων και άλλων ενώσεων. Λόγω της χαρακτηριστικής τους περιεκτικότητας σε άλατα και βαρέα μέταλλα, καθώς και σε μερικές περιπτώσεις του χαμηλού τους pH, αυτές οι ουσίες μπορούν να παρουσιάζουν διαβρωτικές και τοξικές ιδιότητες. Τα στοιχεία, στα οποία η τέφρα και η σκωρία κλιβάνου είναι πλούσιες, είναι το βάριο (Ba), βηρύλλιο (Be), κοβάλτιο (Co), μαγγάνιο (Mn), καίσιο (Cs), χαλκό (Cu), νικέλιο (Ni), στρόντιο (Sr), ταντάλιο (Ta), βανάδιο (V), βολφράμιο (W), ευρώπιο (Eu), άφνιο (Hf) και ζιρκόνιο (Zr), που συγκεντρώνονται εν μέρει βάσει της διανομής ανάλογα με την πυκνότητα. Τα οξείδια του πυριτίου (SiO₂), του αλουμινίου (Al₂O₃), Fe και Ca συνιστούν πάνω από το 90% του ανόργανου περιεχομένου της τυπικής πτητικής τέφρας. Μικρότερη είναι η ποσότητα του Mg, καλίου

(K), νατρίου (Na), τιτανίου (Ti) και θείου (S). Αυτά αποτελούν το 8% περίπου του ανόργανου περιεχομένου, ενώ τα μικροσυστατικά όπως As, Cd, μόλυβδος (Pb), μόλυβδος (Hg) και σελήνιο (Se) μαζί ανέρχονται στο 1% της συνολικής σύστασης του γαιάνθρακα. Τα καπναέρια από την καύση του γαιάνθρακα αποτελούνται κυρίως από άκαυτο άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς.

Η ανακάλυψη του αργού πετρελαίου στον 19^ο αιώνα προσέφερε μια φθηνή πηγή υγρών καυσίμων, η οποία συνέβαλε για την παγκόσμια βιομηχανοποίηση και για την άνοδο του βιοτικού επιπέδου. Η πετροχημική βιομηχανία είναι σημαντική πηγή επικίνδυνων οργανικών αποβλήτων που δημιουργούνται κατά την παραγωγή και την χρήση επικίνδυνων ουσιών. Η παραγωγή, η μεταφορά και η αποθήκευση αργού πετρελαίου αποτελούν βασική πηγή επικίνδυνων αποβλήτων, που συχνά είναι και συνέπεια παραγωγικών συμβάντων. Ανάμεσα στις βασικές αιτίες για την ρύπανση του περιβάλλοντος είναι η μόλυνση των γλυκών και των θαλάσσιων υδάτων από διαρροές πετρελαίου και συναφών προϊόντων, η μόλυνση του εδάφους και του υπεδάφους από διαρροές από αγωγούς ή δεξαμενές και η ρύπανση του αέρα ως αποτέλεσμα της καύσης πετρελαίου. Το βασικό προϊόν της πετροχημικής βιομηχανίας είναι η βενζίνη που συνίσταται από ~70% γραμμικούς και διακλαδισμένους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και από 30% αρωματικούς υδρογονάνθρακες όπως ξυλόλια, τολουόλιο, 2- και 3-μεθυλοβενζόλιο, αυθυλοβενζόλια, βενζόλιο κ.α. Ανάμεσα στις υπόλοιπες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες κατά τη διαδικασία της χημικής σύνθεσης είναι η φορμαλδεΐδη, η μεθανόλη, το οξικό οξύ, το αιθυλένιο, τα πολυαιθυλένια, η αιθυλενογλυκόλη, το προπένιο, η προπυλενογλυκόλη, πολυπροπυλενογλυκόλες και αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια, στυρένιο, ανιλίνη, φθαλικές ενώσεις, ναφθαλίνιο κ.α.

Το φυσικό αέριο είναι ένα εύφλεκτο μείγμα αέριων υδρογονανθράκων, το οποίο συγκεντρώνεται στα πορώδη ιζηματογενή πετρώματα, ιδιαίτερα σε εκείνα, από τα οποία παράγεται πετρέλαιο. Αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, αλλά περιέχει επίσης αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο και άλλους βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Περιέχει σε μικρές ποσότητες και άζωτο (N), CO₂, υδρόθειο (H₂S) και νερό. Η ποσότητα των πιο τοξικών συστατικών (το προπάνιο και το βουτάνιο) στο μείγμα είναι περιορισμένη. Σοβαρή απειλή για το περιβάλλον αποτελεί η διαφυγή μεθανίου – σημαντικού παράγοντος για την παγκόσμια αναθέρμανση - κατά την γεώτρηση, την παραγωγή φυσικού αερίου από φρεάτια και την μεταφορά του δια αγωγών. Η καύση του είναι καθαρότερη σε σχέση με τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα. Κατά την καύση φυσικού αερίου εκπέμπονται ασήμαντες ποσότητες S, Hg και σωματιδίων.

2.2. Βιομηχανικά απόβλητα

Τα βιομηχανικά απόβλητα χαρακτηρίζονται ως βλαβερά λόγω των επικίνδυνων οργανικών και ανόργανων συστατικών τους. Αυτά τα απόβλητα παρουσιάζουν τις γενικές ιδιότητες των επικίνδυνων αποβλήτων όπως βλαβερότητα για την υγεία του ανθρώπου ή για την ανάπτυξη των φυτών και των ζώων (οξεία και χρόνια τοξικότητα, καρκινογενείς, τερατογενείς, παθογενείς ιδιότητες κλπ.), μείωση της βιοποικιλότητας στα οικοσυστήματα, ευφλεκτικότητα, διαβρωτική δράση, εκρηκτικότητα κλπ. Τα επικίνδυνα βιομηχανικά απόβλητα περιλαμβάνουν μολυσμένα με πετρέλαιο εδάφη και ιζήματα, λάσπες υδροξειδίων, οξέα και αλκαλικά διαλύματα, θειούχα απόβλητα, λάσπες χρωμάτων, αλογονωμένους οργανικούς διαλυτές, μη αλογονωμένους οργανικούς διαλυτές, γαλβανικά απόβλητα, λάσπες αλάτων, απόβλητα που περιέχουν φυτοφάρμακα, εκρηκτικές ύλες, απόβλητα νερά και αέρια που περιέχουν βλαβερές ουσίες. Τα δευτερεύοντα απόβλητα σχηματίζονται κατά τη συγκομιδή, την επεξεργασία, την αποτέφρωση ή την αποθήκευση επικίνδυνων βιομηχανικών αποβλήτων όπως λάσπες, ιζήματα, απόβλητα νερά, εκπλύματα και εκπομπές στον αέρα. Αυτά μπορούν επίσης να προξενήσουν μόλυνση των εδαφών, των υδάτων και του αέρα.

2.3. Οικιακά απόβλητα (στερεά απόβλητα και απόβλητα νερά)

Τα στερεά απόβλητα (απορρίμματα) δημιουργούνται κυρίως από τα φυσικά πρόσωπα και περιλαμβάνουν άχρηστα ή χαλασμένα προσωπικά αντικείμενα, ακατάλληλα προς κατανάλωση τρόφιμα, χαρτί, διακοσμητικά φυτά, πλαστικά, μέταλλα, υφάσματα κ.α. Τα στερεά οικιακά απόβλητα μπορούν να περιέχουν ουσίες που είναι δυνητικά επικίνδυνες για την υγεία του ανθρώπου και για το περιβάλλον.

Τα απόβλητα νερά αποτελούν εξαιρετικά σύνθετο μείγμα αποβλήτων, το οποίο συνήθως χαρακτηρίζεται κυρίως από κοπρανώδη υλικά (οργανική ύλη), αλλά επίσης περιλαμβάνει και τοξικές ουσίες (μεταλλικά ιόντα, φυτοφάρμακα, άλλες τοξικές ενώσεις κλπ.) που έχουν αποθεθεί στο σύστημα συγκομιδής απορριμμάτων από επιχειρήσεις ή ιδιοκτήτες κατοικιών.

2.4. Αγροτικά απόβλητα

Τα αγροτικά απόβλητα δημιουργούνται κυρίως από διάφορες αγροτικές δραστηριότητες και αποτελούν, π.χ., κοπριά (από επιχειρήσεις εκτροφής πουλερικών και σφαγεία) και άλλα απόβλητα από διάφορα αγροκτήματα (απορρίμματα από τη σοδειά, στραγγίσματα από τα λιπάσματα στους αγρούς, φυτοφάρμακα που διεισδύουν στα ύδατα, τον αέρα και το έδαφος, και λάσπες που στραγγίζουν από τους αγρούς (<http://stats.oecd.org/glossary>)). Σύμφωνα με το Conserve Energy Future η αγροτική οικονομία είναι βασική πηγή για τη μόλυνση των

υδάτων και των λιμνών, γιατί οι χημικές και οι τοξικές ουσίες διεισδύουν στα υπόγεια ύδατα ύστερα από το κατακάθισμά τους στο βυθό μεγάλων υδάτινων μαζών. Η συσσώρευση παρόμοιων ουσιών σε τελική ανάλυση οδηγεί σε προβλήματα υγείας όπως το σύνδρομο κυάνωσης των βρεφών και νευροπάθειες. Τα αγροτικά απόβλητα μπορούν να επηρεάσουν δυσμενώς και τα υδρόβια φυτά και ζώα, γιατί και τεχνητά και τα φυσικά λιπάσματα, η αμμωνία και τα υπόλοιπα απόβλητα διεισδύουν στο περιβάλλον και διαταράσσουν τις διαδικασίες στο οικοσύστημα.

2.5. Φυτοφάρμακα

Τα φυτοφάρμακα είναι τοξικές χημικές ουσίες, οι οποίες εκπέμπονται σκόπιμα στο περιβάλλον με στόχο την εξόντωση ζωντανών οργανισμών (έντομα, ζιζάνια, μύκητες, βακτήρια κ.α.). Οι μηχανισμοί, με τους οποίους τα φυτοφάρμακα ελέγχουν ή σκοτώνουν ορισμένο οργανισμό, είναι διάφοροι, π.χ.: αναστολή βιολογικών διαδικασιών όπως η φωτοσύνθεση, η μίτωση, η δράση των ενζύμων, η αύξηση· διαταραχή της σύνθεσης χρωστικών ουσιών, πρωτεϊνών ή δεσοξυριβονουκλεϊκού οξέος (DNA)· αποσύνθεση της κυτταρικής μεμβράνης ή πρόκληση ανεξέλεγκτης αύξησης. Φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται ακόμη από τις αρχές του ανθρώπινου πολιτισμού. Η πρώτη σκόπιμη χρήση φυτοφαρμάκου έγινε το 2500 Πρ. Χρ. από τους Σουμέριους. Αυτοί χρησιμοποιούσαν ενώσεις του θείου για την εξόντωση εντόμων. Τα φυτοφάρμακα μολύνουν το περιβάλλον κυρίως μέσω του αέρα, του εδάφους, των υδάτων και της άγριας φύσης. Αυτά όχι μόνο σκοτώνουν τα παράσιτα-στόχο, αλλά επηρεάζουν δυσμενώς και πολλούς άλλους οργανισμούς που κατοικούν τον αέρα, το έδαφος και τα ύδατα. Με αυτόν τον τρόπο μειώνουν την βιοποικιλότητα. Πρέπει να προωθείται η ανάπτυξη ασφαλών εναλλακτικών μεθόδων, όπως, για παράδειγμα, σχετικά φθηνότερων βιοφυτοφαρμάκων.

2.5.1. Εντομοκτόνα

Τα εντομοκτόνα είναι τοξικές χημικές ουσίες που προορίζονται για εκπομπή στο περιβάλλον με σκοπό την εξόντωση εντόμων. Μπορούν επίσης να επηρεάσουν αρνητικά το οικοσύστημα. Εύκολα μολύνουν τον αέρα, το έδαφος και τα ύδατα κατά τον ψεκασμό.

2.5.2. Ζιζανιοκτόνα

Εφαρμόζονται για την καταστροφή ανεπιθύμητων φυτών – ζιζανίων. Τα περισσότερα προκαλούν τον θάνατο όλων των φυτών που έρχονται σε επαφή μαζί τους, αλλά μερικά έχουν δημιουργηθεί έτσι ώστε να επηρεάζουν ένα συγκεκριμένο είδος. Πασίγνωστο είναι πως η χρήση ζιζανιοκτόνων δημιουργεί ρίσκα για τη βλάστηση γύρω από το συγκεκριμένο αγρό. Τα ζιζανιοκτόνα μολύνουν το περιβάλλον – τον αέρα, το έδαφος και τα ύδατα.

Μπορούν να βρεθούν στα υδάτινα οικοσυστήματα μέσω των υπόγειων υδάτων και σε λιγότερο βαθμό – από την άμεση εφαρμογή και τον ψεκασμό τους. Η μικροβιακές κοινότητες στα οικοσυστήματα των γλυκών υδάτων δεν είναι άμεσος στόχος των ζιζανιοκτόνων, αλλά εκτίθενται σε αυτά και μπορούν να επηρεαστούν άμεσα ή έμμεσα από αυτές τις ενώσεις.

2.5.3. Μυκητοκτόνα

Αυτά προορίζονται για την καταπολέμηση μυκήτων. Η χρήση τους προξενεί μόλυνση του αέρα, των υδάτων και του εδάφους. Τα μυκητοκτόνα εκπέμπονται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα της χρήσης τους στη γεωργία και στα νοσηλευτικά ιδρύματα. Για παράδειγμα, στις περιοχές με εντατική γεωργία οι υδάτινοι πόροι εκτίθενται σε φυτοφάρμακα, τα οποία περιοδικά ανακαλύπτονται στα επιφανειακά ύδατα. Επίσης, ύστερα από χρήση αζολικών μυκητοκτόνων στην ιατρική, αυτά μπορούν να βρεθούν στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα άμεσης ή έμμεσης εκπομπής απόβλητων νερών – κάτι που δημιουργεί κινδύνους για οργανισμούς που δεν αποτελούν στόχο της δράσης τους. Τα περισσότερα μυκητοκτόνα όμως εκδηλώνουν σχετικά χαμηλή τοξικότητα προς τα θηλαστικά και - με την εξαίρεση καρβαμάτων όπως benomyl – σχετικά στενό φάσμα της τοξικότητας προς τους υπόγειους και υδρόβιους κατοίκους. Η σημαντικότερη επίδρασή τους στο περιβάλλον είναι η τοξικότητά τους προς τους υπόγειους και υδρόβιους μικροοργανισμούς.

2.5.4. Βακτηριοκτόνα

Τα βακτηριοκτόνα είναι χημικά προϊόντα που αναστέλλουν την αύξηση των βακτηρίων. Χρησιμοποιούνται για επίχριση και ως αναστολείς της διάβρωσης στις πετρελαιοπηγές και τους συνδετικούς αγωγούς ενδιάμεσης αποθήκευσης στα διυλιστήρια αργού πετρελαίου. Όλο και συχνότερα προστίθενται και στις αντιβακτηριακές επιφάνειες και άλλα προϊόντα με σκοπό την καταστροφή των βακτηρίων και την αναστολή της ανάπτυξής τους. Εφαρμόζονται εντατικά και στην εκτροφή ζώων και την κτηνιατρική για τους σκοπούς της εκτροφής ζώων υψηλής παραγωγικότητας. Άλλη σημαντική εφαρμογή των βακτηριοκτόνων είναι στους πύργους ψύξης με σκοπό την αναστολή της ανάπτυξης ορισμένων βλαβερών βακτηρίων όπως *Legionella*, τα οποία στην αντίθετη περίπτωση θα εκπέμπονταν στα αερολύματα από τους πύργους.

2.6. Βαρέα και άλλα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα και τα μέταλλα, τα οποία δεν ανήκουν σε αυτή την ομάδα, συναντιούνται φυσικά στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα της πεδογένεσης (διάβρωση, ηφαιστειακά φαινόμενα

κ.α.) και της δράσης του ανθρώπου (εξόρυξη, καθαρισμός μεταλλευμάτων, βυρσοδεψία, παραγωγή μπαταριών, χάρτου, φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων κλπ.). Στην ουσία αυτά τα μέταλλα γίνονται ρυπαντές του εδάφους και των υδάτων όταν εκπέμπονται σε υπερβολικές ποσότητες υπό την επίδραση φυσικών και ανθρωπογενών διαδικασιών. Αυτοί οι ρύποι έχουν ιδιαίτερη σημασία λόγω της τοξικότητάς τους, και της τάσης τους προς βιοσυσσώρευση και διατήρηση στη φύση για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Οι βασικοί ρυπαντές από την ομάδα των βαρέων και των υπόλοιπων μετάλλων είναι οι εξής:

Το αντιμόνιο βρίσκεται φυσικά στο έδαφος και χρησιμοποιείται συχνά για την παραγωγή επιβραδυντικών φλόγας. Εφαρμόζεται και στην κεραμική, την υαλουργία, την παραγωγή μπαταριών, πυροτεχνημάτων και εκρηκτικών υλών. Το πόσιμο νερό μολύνεται ως αποτέλεσμα της φυσικής διάβρωσης των πετρωμάτων, της βιομηχανικής παραγωγής, της εκπομπής οικιακών απορριμμάτων και των παραγωγικών διαδικασιών.

Το αρσενικό (As) είναι ημιμέταλλο χωρίς άρωμα και γεύση. Η μόλυνση του πόσιμου νερού με αρσενικό προέρχεται από αγροτική και βιομηχανική δράση.

Ο αμίαντος είναι η ονομασία ομάδας έξι ορυκτών που βρίσκονται στη φύση (χρυσοσίλης, κροκιδόλιθος, ανθοφυλλίτης, τρεμολίτης, ακτινόλιθος και αμοζίτης). Χρησιμοποιείται κατά την παραγωγή τσιμέντου, πλακών δαπέδου, χάρτινων ειδών, χρωμάτων και σφραγιστικών· για εφαρμογές στον τομέα των μεταφορών, καθώς και στην υφαντουργία και την παραγωγή πλαστικών. Η μόλυνση του περιβάλλοντος με αμίαντο οφείλεται κυρίως στην ανοιχτή εξόρυξη, η οποία δημιουργεί τεράστιες ποσότητες ορυκτών αποβλήτων και βασικών πετρωμάτων.

Το βάριο (Ba) εντοπίζεται φυσικά σε κάποια υδάτινα στρώματα – πηγή υπόγειων υδάτων. Η βασική εφαρμογή του είναι στα υγρά για την πλύση γεωτρήσεων πετρελαίου και φυσικού αερίου, στα χρώματα αυτοκινήτων, στην παραγωγή τούβλων, πλακών και αεροπορικών καυσίμων. Η μόλυνση του πόσιμου νερού με βάριο οφείλεται κυρίως στην διάλυση φυσικών ορυκτών και σε αποκλίνουσες πρακτικές γεώτρησης.

Το βηρύλλιο (Be) βρίσκεται φυσικά στο έδαφος και χρησιμοποιείται συχνά στην ηλεκτρική βιομηχανία και την μηχανοκατασκευή. Συνήθως εκπέμπεται στα ύδατα ως αποτέλεσμα απορροής κατά την λειτουργία των ορυχείων, εκπομπής από βιομηχανίες κατεργασίας και παράνομης διάθεσης αποβλήτων από βιομηχανικές δραστηριότητες.

Το βόριο (B) είναι φυσικό στοιχείο. Στη φύση υπάρχει μαζί με οξυγόνο και άλλα στοιχεία υπό τη μορφή διάφορων ενώσεων, γνωστών ως βορικών αλάτων. Η ανθρωπογενής μόλυνση με βόριο στα υπόγεια ύδατα προέρχεται από διαρροές από συστήματα αποχέτευσης και από τη λειτουργία των ορυχείων βορικών αλάτων.

Το κάδμιο (Cd) είναι ρυπαντής που περιέχεται στη σύσταση των μετάλλων που χρησιμοποιούνται για το γαλβάνισμα σωλήνων. Η διάβρωση τέτοιων σωλήνων ή η παράνομη διάθεση αποβλήτων προξενεί μόλυνση των υδάτων. Άλλες πηγές του Cd είναι τα κουφώματα PVC, τα πλαστικά και το επιχρωμένο ατσάλι.

Το χρώμιο (Cr) βρίσκεται φυσικά στο έδαφος. Χρησιμοποιείται συχνά στην γαλβανοπλαστική μετάλλων. Εκπέμπεται στα ύδατα συνήθως ως αποτέλεσμα απορροής κατά την εκμετάλλευση πεπαιωμένων ορυχείων και παράνομης διάθεσης βιομηχανικών αποβλήτων (από την μεταλλουργία, χρωστικές ουσίες, από την βυρσοδεψία).

Το χλώριο (Cl) είναι φυσικό στοιχείο. Εκπέμπεται στα ύδατα κυρίως ως αποτέλεσμα της ανθρωπογενούς δραστηριότητας (αλάτι αποπάγωσης, λιπάσματα, βιομηχανικά απόβλητα, υπόνομοι).

Τα κυανιούχα (CN) έχουν εφαρμογές στην γαλβανοπλαστική, την κατεργασία χάλυβα, τα πλαστικά, τα συνθετικά υφάσματα, κατά την αποκατάσταση μετάλλων και στα λιπάσματα. Η παράνομη διάθεση αποβλήτων οδηγεί σε μόλυνση των υδάτων.

Ο χαλκός (Cu) βρίσκεται φυσικά σε πετρώματα του τύπου των ψαμμιτών και σε ορισμένα ορυκτά όπως ο μαλαχίτης και ο χαλκοπυρίτης. Τα αυξημένα επίπεδα του Cu οφείλονται στη χρήση λιπασμάτων, δομικών υλικών, στην παραγωγή τεχνητού μεταξιού, στον ψεκάσμο με φυτοφάρμακα, στα αγροτικά και τα οικιακά απόβλητα και στις βιομηχανικές εκπομπές.

Το φθόριο (F) υπάρχει φυσικά σε μερικές υδάτινες πηγές. Η μόλυνση των υδάτων προκύπτει από την παράνομη διάθεση αποβλήτων και από τη λειτουργία των ορυχείων.

Ο μόλυβδος (Pb) έχει φυσικές πηγές (διάβρωση βασικών πετρωμάτων και μεταλλευμάτων) και τεχνητές πηγές (εξορύξεις, βιομηχανικές εκπομπές, τήξη μετάλλων, πότισμα με απόβλητα νερά και χρήση λιπασμάτων). Μόλυνση του περιβάλλοντος μπορούν να προξενήσουν οι εξορύξεις και η βιομηχανία (πλαστικά, τελική κατεργασία, καθοδικοί σωλήνες, κεραμικά είδη, κολλήσεις, μολυβένια υγρομονωτικά υλικά και άλλα δευτερεύοντα προϊόντα, ανακύκλωση καλωδίων και χάλυβα).

Ο υδράργυρος (Hg) υπάρχει στο περιβάλλον φυσικά και βρίσκεται τόσο υπό τη μορφή μετάλλου, όσο και στη σύνθεση διάφορων ανόργανων και οργανικών ενώσεων. Έχει εφαρμογές στην μεταλλουργία, καθώς και σε ιατρικά και καλλυντικά προϊόντα. Μολύνει τα ύδατα συνήθως ως αποτέλεσμα παράνομης διάθεσης αποβλήτων.

Το νικέλιο (Ni) είναι στοιχείο που βρίσκεται στο έδαφος φυσικά. Εφαρμόζεται κυρίως στην γαλβανοπλαστική και σε ανοξείδωτα προϊόντα και κράματα. Προξενεί μόλυνση του περιβάλλοντος ως αποτέλεσμα της εξορύξης, της βιομηχανίας (επινικέλωση, έγχρωμη

κεραμική, μπαταρίες, κλίβανοι σύντηξης και καύσης αποβλήτων, ηλεκτρικοί σταθμοί) και των δράσεων ανακύκλωσης.

Τα νιτρικά (NO_3) είναι φυσικό συστατικό του εδάφους και των υδάτων. Χρησιμοποιούνται στη σύσταση λιπασμάτων, βρίσκονται στους υπονόμους και σε απόβλητα του ανθρώπου και/ή των αγροτικών ζώων και αυτές οι δράσεις αποτελούν την βασική αιτία για την εκπομπή νιτρικών στο πόσιμο νερό.

Το σελήνιο (Se) βρίσκεται κυρίως στα τρόφιμα και το έδαφος. Εφαρμόζεται ευρέως στην ηλεκτρονική βιομηχανία, τις τηλεοπτικές κάμερες, τους επεξεργαστές υπολογιστών, τις φωτοαντιγραφικές συσκευές, την παραγωγή υάλου, την κεραμική, την φαρμακευτική, καθώς και ως μυκητοκτόνο και συμπλήρωμα στους ζωοτροφές. Μολύνει το περιβάλλον ως αποτέλεσμα των εξορύξεων και της διαδικασίας διύλισης.

Ο άργυρος (Ag) είναι παρόν στη φύση υπό καθαρή μορφή ή μέσα σε διάφορα μεταλλεύματα. Χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία, τις φωτογραφικές ουσίες, τις εγκαταστάσεις απόσταξης νερού, τους καθρέφτες, τον εξοπλισμό επαργύρωσης, ειδικές μπαταρίες, μαχαιροπίρουνα, κοσμήματα, στοματολογικό και επιστημονικό εξοπλισμό που περιέχει αμαλλγάματα. Οι βασικές πηγές για τη μόλυνση του περιβάλλοντος (αέρας, έδαφος και ύδατα) με άργυρο είναι φυσικές ή ανθρωπογενείς (φωτογραφικοί εμφανιστές που εκπέμπονται απευθείας στους υπονόμους).

Το νάτριο (Na) είναι φυσικό συστατικό των τροφίμων και του πόσιμου νερού. Μόνο ένα μικρό μέρος της ημερήσιας δόσης νατρίου του ανθρώπου έρχεται από το πόσιμο νερό. Οι βασικές πηγές για την μόλυνση με νάτριο είναι οι παράκτιες περιοχές, οι σταγόνες νερό που διασπείρονται από τον άνεμο, καθώς και τα οικιακά, εμπορικά και βιομηχανικά απόβλητα νερά. Σε γενικές γραμμές τα άλατα του νατρίου δεν είναι πολύ τοξικά χάρη στην μεγάλη αποτελεσματικότητα, με την οποία αποβάλλονται από τα νεφρά. Όταν βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση, το νάτριο ενισχύει τη διαβρωτική δράση του νερού, του προσδίδει δυσάρεστη γεύση και εμποδίζει τη λειτουργία των ιοντοεναλλακτικών αποσκληρυντών νερού για την αφαίρεση της σκληρότητας του νερού.

3. Αξιολογήση των μολυσμένων χωρών

Η βιομηχανοποίηση και η εξόρυξη είναι ανάμεσα στις αιτίες για τη μόλυνση της φύσης σε όλο τον κόσμο. Στο περιβάλλον (το έδαφος, τα ύδατα και τον αέρα) καθημερινά εκπέμπονται μεγάλες ποσότητες (πάνω από 450 εκ. κιλά) τοξικών αποβλήτων (που περιέχουν βαρέα μέταλλα). Αυτοί οι ρύποι προξενούν οικολογικό πρόβλημα για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Η απολύμανση της μολυσμένης φύσης αποτελεί σημαντικό θέμα κατά την

διατήρηση της οικολογικής ισορροπίας. Στις ανεπτυγμένες χώρες καταβάλλονται μεγάλες προσπάθειες για την ανάπτυξη μεθόδων εξυγίανσης.

Για αυτό ιδιαίτερης σημασίας είναι να πραγματοποιηθεί μια εκτίμηση και αξιολόγηση των μολυσμένων χώρων με σκοπό:

- τον καθορισμό της συγκέντρωσης και της κατανομής των αντίστοιχων βλαβερών ουσιών·
- τον καθορισμό του βαθμού εξυγίανσης του χώρου (οριοθέτηση), βάσει του οποίου επιλέγεται κατάλληλη μέθοδος εξυγίανσης·
- την εκτίμηση του κινδύνου για το περιβάλλον και για την υγεία των ανθρώπων ως συνέπεια της μόλυνσης.

Άλλα ερωτήματα, στα οποία πρέπει να δοθεί απάντηση κατά την αξιολόγηση και εκτίμηση είναι:

- Ποια είναι η πηγή των ρυπαντών;
- Ποιο είναι το είδος των ρυπαντών και υπό ποια φυσική μορφή εντοπίζονται;
- Το βαθμό μόλυνσης σε έκταση και σε βάθος.
- Αν οι ρυπαντές χαρακτηρίζονται από κινητικότητα ή όχι;
- Αν κινούνται, ποια είναι οι σημαντικότερα κανάλια την κίνησής τους.
- Εντοπισμός των εν δυνάμει αποδεκτών της μόλυνσης.

Πρέπει να επιλεγεί κατάλληλη μέθοδος εξυγίανσης ανάλογα με το βαθμό της τοξικότητας των ρυπαντών και τον κίνδυνο που παρουσιάζουν για το περιβάλλον. Η εξυγίανση δεν έχει για σκοπό τον πλήρη καθαρισμό. Η έμφαση τίθεται στον περιορισμό της μόλυνσης σε επίπεδα, σημαντικά χαμηλότερα από τα επιτρεπόμενα όρια τοξικότητας. Η βιωσιμότητα των μεθόδων εξυγίανσης είναι εξαιρετικά σημαντική για την αξιολόγηση των μακροπρόθεσμων αποτελεσμάτων με σκοπό την αποφυγή μελλοντικών προβλημάτων.

Η επιλογή κατάλληλων μεθόδων εξυγίανσης περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

Εντοπισμός κενών στις διαθέσιμες πληροφορίες. Πρέπει να ερευνηθεί αν υπάρχουν αρκετές πληροφορίες για την πραγματοποίηση ικανοποιητικής αξιολόγησης του κινδύνου με το απαραίτητο βαθμό αξιοπιστίας. Σε περίπτωση που δεν υπάρχουν, είναι απαραίτητο να διατυπωθούν στόχοι για περαιτέρω μελέτη.

Ασφάλεια του χώρου. Η εν δυνάμει επικίνδυνη φύση ορισμένου χώρου απαιτεί προσοχή ακόμη από την αρχή με σκοπό τον καθορισμό των μέτρων ασφαλείας, απαραίτητων για την προστασία του προσωπικού και του περιβάλλοντος.

Φύση της έρευνας. Ύστερα από την στοχοθέτηση της συμπληρωματικής μελέτης, πρέπει να ληφθεί απόφαση για τη φύση της απαραίτητης έρευνας, έτσι ώστε να προμηθεύσει τα απαιτούμενα στοιχεία.

Σημεία και βάθος της δειγματοληψίας. Πρέπει να καθοριστούν τα σημεία και το βάθος, από όπου θα ληφθούν τα δείγματα, καθώς και ο απαραίτητος αριθμός τέτοιων σημείων.

Χημικές αναλύσεις. Ποιες αναλύσεις θα πραγματοποιηθούν στα δείγματα κατά την έρευνα αποφασίζεται ύστερα από εξερεύνηση της ιστορίας του χώρου και επί τόπου εξέταση των συνθηκών.

Μέθοδοι δειγματοληψίας. Πρέπει να σχεδιαστούν προσεκτικά οι μέθοδοι λήψης, αποθήκευσης και μεταφοράς των δειγμάτων στο χημικό εργαστήριο.

Οι εμπειρογνώμονες και τα αρμόδια πρόσωπα συχνά αντιμετωπίζουν τεράστιες δυσκολίες κατά τη λήψη απόφασης για το ποια τεχνολογία καθαρισμού θα ήταν φθηνότερη και ταυτόχρονα ικανή να πετύχει τους προβλεπόμενους στόχους. Η τιμή είναι παράγοντας-κλειδί κατά την επιλογή συστήματος εξυγίανσης, γιατί η εξασφάλιση των πόρων αποτελεί σοβαρό πρόβλημα, το οποίο απαιτεί μια καινοτόμα εφαρμογή των τεχνολογιών στην αντιμετώπιση της μόλυνσης. Σε αρκετές περιπτώσεις μόνο μια μέθοδος εξυγίανσης δεν αρκεί για τον ικανοποιητικό καθαρισμό του εδάφους και/ή των υπόγειων υδάτων σε ορισμένο χώρο μέσα στα επιτρεπόμενα όρια.

Οι μέθοδοι καθαρισμού που εφαρμόζονται αυτή τη στιγμή περιλαμβάνουν κυρίως συμβατικές τεχνολογίες εξυγίανσης. Η πρόοδος στον τομέα των βιοεπιστημών και των βιοτεχνολογιών επιτρέπει ωστόσο την ανάπτυξη νέων βιώσιμων μεθόδων εξυγίανσης με υψηλή αποτελεσματικότητα, οι οποίες χρησιμοποιούν βιολογικούς πράκτορες (βιοεξυγίανση) για τον καθαρισμό του περιβάλλον και τη διατήρηση υγιούς οικολογικής ισορροπίας. Οι προσδοκίες από το προσεχές μέλλον είναι οι περισσότερες συμβατικές μέθοδοι καθαρισμού του περιβάλλοντος να αντικατασταθούν από βιώσιμες τεχνολογίες βιοεξυγίανσης. Η βιοεξυγίανση διαθέτει σειρά πλεονεκτημάτων όπως μακροπρόθεσμη δράση, χαμηλό κόστος (κατά 60–90% χαμηλότερο σε σχέση με τις άλλες μεθόδους), χαμηλά έξοδα συντήρησης, καλύτερη εμφάνιση, ικανότητα να επηρεάσει και τις ζώνες – πηγές, συντόμευση του απαραίτητου για τον καθαρισμό χρόνου και πλήρης αποδόμηση του ρυπαντή.

4. Βιοεξυγίανση

Στις μέρες μας η μόλυνση του περιβάλλοντος αποτελεί ένα παγκόσμιο πρόβλημα λόγω της ανεξέλεγκτης αύξησης του πληθυσμού και του γρήγορου ρυθμού βιομηχανοποίησης και αστικοποίησης ανά τον κόσμο. Το μολυσμένο περιβάλλον πρέπει να καθαρίζεται με τη βοήθεια κατάλληλων μεθόδων εξυγίανσης, ώστε να επιτευχθεί η διατήρηση της οικολογικής ισορροπίας. Οι μέθοδοι καθαρισμού του περιβάλλοντος που εφαρμόζονται αυτή τη στιγμή

περιλαμβάνουν κυρίως συμβατικές τεχνολογίες εξυγίανσης. Η πρόοδος στον τομέα των βιοεπισημών και των βιοτεχνολογιών ωστόσο επιτρέπει την ανάπτυξη νέων βιώσιμων μεθόδων εξυγίανσης με υψηλή αποτελεσματικότητα. Οι προσδοκίες από το προσεχές μέλλον είναι ότι οι περισσότερες συμβατικές μέθοδοι καθαρισμού του περιβάλλοντος θα αντικατασταθούν από βιώσιμες τεχνολογίες βιοεξυγίανσης.

4.1. Κριτήρια στις στρατηγικές βιοεξυγίανσης

Κατά την ανάλυση που γίνεται για την χρήση βιοεξυγίανσης για τον καθαρισμό ορισμένου χώρου, πρέπει να ληφθούν υπόψη μερικοί παράγοντες κρίσιμης σημασίας. Αυτοί αναλύονται παρακάτω σε χωριστές παραγράφους.

4.1.1. Διαστάσεις, τοξικότητα και κινητικότητα των ρυπαντών

Η σωστή εξερεύνηση και αξιολόγηση μολυσμένων χώρων πρέπει να διεξάγεται ως ακολούθως:

- βαθμός της μόλυνσης σε οριζόντια και κάθετη κατεύθυνση.
- φύση των ρυπαντών στο χώρο.
- πιθανή κινητικότητα των ρυπαντών στο μέλλον.

4.1.2. Γεωφυσικά, γεωχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του μολυσμένου χώρου

Η δομή του εδάφους συνίσταται από διάφορα μηχανικά κλάσματα με χαμηλό έως υψηλό περιεχόμενο άμμου, λάσπης και αργίλου. Τα καλά δομημένα και κοκκώδη εδάφη ευνοούν την αποτελεσματική πρόσβαση των μικροοργανισμών σε αέρα, νερό και θρεπτικές ουσίες κατά την βιοεξυγίανση *in situ*.

Η υγρασία (το εδαφικό νερό) είναι ο βασικός καθοριστικός παράγοντας για την διηλεκτρική σταθερά του εδάφους και του υπόλοιπου περιβάλλοντος. Η υγρασία του εδάφους κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 25 και 28 %.

Το pH (δείκτης υδρογόνου) κυμαίνεται μεταξύ 5.5–8.0, που είναι στα όρια των καλύτερων τιμών για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και για την αποδόμηση ρυπαντών.

Η θερμοκρασία είναι στο διάστημα 15–45°C. Αυτή επηρεάζει την ταχύτητα των βιοχημικών αντιδράσεων, η οποία διπλασιάζεται με κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C.

Το οξυγόνο συμμετέχει κυρίως στην αρχική αποδόμηση των υδρογονανθράκων στους μολυσμένους χώρους. Η ποσότητα του διαθέσιμου οξυγόνου έχει καθοριστική σημασία για το αν η βιοεξυγίανση θα διεξαχθεί υπό αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες.

Ποικίλοι μικροοργανισμοί κατοικούν τους μολυσμένους χώρους, όπως π.χ. ο *Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Flavobacteria*, *Chlorobacteria*, *Corynebacteria*, *Acinetobacter*, *Mycobacteria*, *Streptomyces*, *Bacillus*, *Arthrobacter*, *Aeromonas*, *Cyanobacteria* κ.α.

Η ποικιλία του μακροβένθους αποτελεί συνάθροιση υδρόβιων φυτών όπως *Eichornia crassipes*, *Salvinia molesta*, *Ceratophyllum demersum*, και υδρόβιων ζώων όπως *Anodonta woodiana* και *Limnodrilus hoffmeisteri*, τα οποία κατέχουν υψηλή ικανότητα προς αύξηση της διαύγειας, μείωση της βιοχημικής ανάγκης από οξυγόνο και αποδόμηση της αμμωνίας, των νιτροδών και των νιτритικών στα οικιακά λύματα.

4.1.3. Εγγύτητα στον άνθρωπο και το περιβάλλον ως αποδέκτες

Αν η βιοεξυγίανση θα ήταν κατάλληλη για τον καθαρισμό του περιβάλλοντος σε ορισμένη περιοχή ή όχι εξαρτάται από το κατά πόσο η ταχύτητα και ο βαθμός της αποδόμησης του ρυπαντή επαρκούν για τη διατήρηση χαμηλού επιπέδου του κινδύνου για τον άνθρωπο και το περιβάλλον ως αποδέκτες.

4.1.4. Ικανότητα των ρυπαντών προς αποδόμηση

Η βιολογική αποδόμηση ορισμένης ένωσης συνήθως είναι πιο έντονη αν η ένωση υπάρχει φυσικά στο περιβάλλον, όπως για παράδειγμα οι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου. Αντιθέτως, οι συνθετικές ενώσεις με μεγάλο μοριακό βάρος (κυκλικές σύνθετες δομές και υποκαταστάτες αλογόνου) αποδομούνται πιο αργά από τους απλούστερους μη διακλαδισμένους υδρογονάνθρακες.

4.1.5. Προβλεπόμενη χρήση του χώρου

Η απόφαση για το αν η βιοεξυγίανση αποτελεί κατάλληλη μέθοδο καθαρισμού ορισμένου χώρου καθορίζεται από το αν η ταχύτητα και ο βαθμός αποδόμησης του ρυπαντή επαρκούν για τον περιορισμό του κινδύνου στα επιτρεπόμενα όρια.

4.1.6. Δυνατότητα σωστής παρακολούθησης

Οι παράγοντες του περιβάλλοντος περιλαμβάνουν χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την βιοδιαθεσιμότητα των ρυπαντών, την ύπαρξη άλλων θρεπτικών ουσιών, την εντατικότητα των βιολογικών διαδικασιών (π.χ. η θερμοκρασία και το pH) και τα χαρακτηριστικά των ρυπαντών σε σχέση με την αλληλεπίδρασή τους με τις γεωχημικές και γεωλογικές ιδιαιτερότητες του χώρου.

4.1.7. Επιστημονικές και τεχνικές διαστάσεις

Παρόλο που υπάρχει σειρά βιοαποδομήσιμων ρυπαντών, συμπεριλαμβανομένων των υδρογονανθράκων του πετρελαίου, των αλκοολών και των διαλυτών, πολλές ευρύτατα διαδεδομένες χημικές ουσίες, όπως τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB), τα φυτοφάρμακα, η λιθανθρακόπισσα, οι χλωριωμένοι διαλυτές και οι πολυπύρηντοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, δεν αποδομούνται τόσο εύκολα. Ιδού γιατί υπάρχει ανάγκη από πιο εντατικές μελέτες. Οι πόροι που αποσπώνται ωστόσο για αυτό το είδος θεωρητικών ερευνών όλο και περιορίζονται. Σε αντίθεση με τις συμβατικές τεχνολογίες, οι μέθοδοι της

βιοεξυγίανσης απαιτούν ειδική προσαρμογή στο εκάστοτε μολυσμένο χώρο. Κάθε ένας χώρος έχει μοναδικά χαρακτηριστικά που χρήζουν ειδική προσέγγιση. Προς το παρόν δεν έχουν καθιερωθεί επίσημα κριτήρια αξιολόγησης της επιτυχίας ή της αποτυχίας μιας ορισμένης στρατηγικής.

4.1.8. Ανθρώπινοι πόροι

Επειδή η βιοεξυγίανση είναι νέα τεχνολογία, παρατηρείται μια ανεπάρκεια εκπαιδευμένων στελεχών στον τομέα. Ένα επιτυχές πρόγραμμα βιοεξυγίανσης απαιτεί πολυεπιστημονική προσέγγιση που να ενοποιεί τομείς όπως η μικροβιολογία, μηχανική, γεωλογία, υδροοικολογία, εδαφολογία και διαχείριση σχεδίων. Τα πανεπιστήμια δεν προσφέρουν ειδίκευση στον τομέα της βιοεξυγίανσης και παρόμοια σύνθετη επαγγελματική εμπειρία μπορεί να συγκεντρωθεί μόνο μέσω της πρακτικής και της εκπαίδευσης στη θέση εργασίας.

4.1.9. Οικονομικές διαστάσεις

Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες βιομηχανίες, η βιοεξυγίανση δεν παράγει προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας. Για αυτό το λόγο οι επενδύσεις επιχειρηματικών κεφαλαίων σε αυτές τις τεχνολογίες συμβαίνουν αργά και ως εκ τούτου οι εμπορικές διαστάσεις της επιστημονικής και αναπτυξιακής δραστηριότητας υστερούν κατά πολύ σε σχέση με άλλους τομείς της βιομηχανίας. Επειδή η βιοεξυγίανση θεωρείται καινοτομική τεχνολογία, αυτή εξετάζεται αυστηρότερα από τους πελάτες και από τα ρυθμιστικά όργανα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους. Ως συνέπεια, στη βιοεξυγίανση σε πολλές περιπτώσεις επιβάλλονται αυστηρότεροι περιορισμοί και πρότυπα από όσο στις υπόλοιπες τεχνολογίες εξυγίανσης. Αυτό σε τελική ανάλυση μπορεί να αυξήσει τα ρίσκα από την άποψη ευθύνης σε περίπτωση που το πρόγραμμα βιοεξυγίανσης δεν πετύχει τους αρχικούς στόχους του.

4.2. Μέθοδοι βιοεξυγίανσης

Η μέθοδοι βιοεξυγίανσης μπορούν να ταξινομηθούν σε πέντε κατηγορίες: *in situ*, *ex situ*, βιοαντιδραστήρες, φυσική εξασθένηση και φυτοεξυγίανση. Αυτές οι μέθοδοι επιτυγχάνουν συνήθως έναν από τους εξής σκοπούς: είτε απομακρύνουν τους ρυπαντές από το υπόστρωμα (μέθοδοι απομόλυνσης και καθαρισμού), είτε μειώνουν τον κίνδυνο που απορρέει από τους ρυπαντές, μειώνοντας την έκθεση (μέθοδοι σταθεροποίησης).

4.2.1. Μέθοδοι εξυγίανσης *in situ*

Αυτές είναι οι τεχνολογίες βιοεξυγίανσης, οι οποίες εφαρμόζονται “επί τόπου”, χωρίς την αφαίρεση της μολυσμένης μάζας από τον αέρα, τα ύδατα ή το έδαφος. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα αυτών των μεθόδων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Οι πιο συχνές μέθοδοι *in situ* είναι οι εξής:

4.2.1.1. Βιοαερισμός

Ο βιοαερισμός περιλαμβάνει τη διοχέτευση αέρα και θρεπτικών ουσιών μέσω φρεατίων στο μολυσμένο έδαφος με στόχο την ενθάρρυνση της ανάπτυξης των αυτοχθόνων βακτηρίων. Αν η μόλυνση βρίσκεται βαθιά υπό την επιφάνεια, αυτή η μέθοδος μπορεί να είναι κατάλληλη για τον καθαρισμό του περιβάλλοντος. Κατά τον βιοαερισμό η ροή αέρα έχει χαμηλή ταχύτητα και παρέχεται μόνο αυτή η ποσότητα οξυγόνου, που είναι απαραίτητη για τη βιοεξυγίανση, περιορίζοντας ταυτόχρονα στο ελάχιστο την εξάτμιση και την εκπομπή ρύπων στην ατμόσφαιρα.

4.2.1.2. Βιοαποδόμηση

Η βιοαποδόμηση πραγματοποιείται με την παροχή οξυγόνου και θρεπτικών ουσιών μέσω διαλυμάτων σε νερό, τα οποία κυκλοφορούν στα μολυσμένα εδάφη ώστε να ενθαρρύνουν τους αυτόχθονους μικροοργανισμούς να αποδομήσουν τους διάφορους οργανικούς ρυπαντές. Αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως σε μολυσμένα εδάφη και υπόγεια ύδατα.

4.2.1.3. Βιοδιασπορά

Αυτή η μέθοδος αποτελεί μια από τις τεχνολογίες *in situ* εξυγίανσης, οι οποίες χρησιμοποιούν τους αυτόχθονους οργανισμούς για την βιοαποδόμηση οργανικών συστατικών σε ορισμένο κορεσμένο έδαφος. Για την αύξηση της βιολογικής δραστηριότητας των αυτοχθόνων μικροοργανισμών, στην κορεσμένη ζώνη διοχετεύονται αέρας και θρεπτικές ουσίες. Η βιοδιασπορά εφαρμόζεται για τον καθαρισμό υπόγειων νερών και εδαφών, μολυσμένων με προϊόντα πετρελαίου. Η εύκολη και η φθηνή εγκατάσταση σημείων παροχής αέρα μικρής διαμέτρου εξασφαλίζει αρκετή ευελιξία κατά τον σχεδιασμό και την κατασκευή του συστήματος.

4.2.1.4. Βιοαύξηση

Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην προσθήκη αυτοχθόνων ή ετεροχθόνων μικροοργανισμών στο μολυσμένο έδαφος. Ιδιαίτερα χρήσιμη σε εδάφη, μολυσμένα με ανόργανες ενώσεις.

4.2.1.5. Βιοδιέγερση

Η βιοδιέγερση είναι ένα είδος φυσικής εξυγίανσης που μπορεί να αυξήσει την αποδόμηση ενός ρυπαντή μέσω βελτιστοποίησης των συνθηκών – π.χ. με αερισμό, παροχή θρεπτικών ουσιών, ρύθμιση του pH και της θερμοκρασίας. Αυτή η μέθοδος βιοεξυγίανσης θα μπορούσε να θεωρηθεί κατάλληλη για τον καθαρισμό ρύπανσης εδαφών με πετρέλαιο, ενώ απαιτεί αξιολόγηση της φυσικής ικανότητας αποδόμησης της αυτόχθονης μικροπανίδας, καθώς και των παραμέτρων του περιβάλλοντος με σημασία για την κινητική της διαδικασίας *in situ*.

Πίνακας 4.1. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων *in situ*

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> • Δεν απαιτούν εκσκαφές και μεταφορά εδαφών – συνήθως χαμηλότερο κόστος • Δυνατότητα για την ταυτόχρονη επεξεργασία μεγάλου όγκου χωμάτων • Εκπομπή μικρότερης ποσότητας ρυπαντών σε σχέση με τις <i>ex situ</i> μεθόδους • Δημιουργία λιγότερης σκόνης • Υψηλότερη αποτελεσματικότητα σε αμμώδη (μη συμπυκνωμένα) εδάφη 	<ul style="list-style-type: none"> • Χαμηλότερη αποτελεσματικότητα σε αργίλους / περιβάλλοντα με πυκνά υπεδάφη – αδυναμία ομογενούς κατανομής του οξυγόνου στο χώρο • Αργότερη επίτευξη των στόχων καθαρισμού σε ορισμένες περιπτώσεις (Οι δύσκολα αποδομήσιμοι ρύποι απαιτούν χρόνια) • Δυσκολότερη διαχείριση σε ορισμένες περιπτώσεις (σε σχέση με τις <i>ex situ</i> μεθόδους) • Παρατηρούνται εποχιακές διακυμάνσεις στην μικροβιακή δραστηριότητα • Οι χώροι υπό επεξεργασία εκτίθενται άμεσα στις συνθήκες του περιβάλλοντος όπως θερμοκρασία, διαθεσιμότητα οξυγόνου κλπ. • Δυσκολίες υπάρχουν στην παροχή συμπληρωμάτων κατά την επεξεργασία, όπως π.χ. θρεπτικές ουσίες, επιφανειοδραστικές ουσίες, οξυγόνο κ.α. • Η διαδικασία είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα.

4.2.2. Μέθοδοι εξυγίανσης *ex situ*

Η μέθοδοι εξυγίανσης *ex situ* είναι μια μορφή, κατά την οποία το μολυσμένο έδαφος (εκσκαφή) και νερό (άντληση) απομακρύνονται από την αρχική τοποθεσία τους και καθαρίζονται στο ίδιο ή σε άλλο χώρο. Οι σημαντικότερες διαδικασίες βιοεξυγίανσης *ex situ* είναι η αγροκαλλιέργεια σε ελεγχόμενες συνθήκες (landfarming), η επεξεργασία σε σωρούς και η κομποστοποίηση. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα αυτών των μεθόδων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

4.2.2.1. Αγροκαλλιέργεια σε ελεγχόμενες συνθήκες (landfarming)

Αυτή είναι η πιο εύκολη και αποτελεσματική μέθοδος για εφαρμογή σε μολυσμένα με πετρέλαιο εδάφη. Βασικός στόχος της είναι η διέγερση των φυσικών βιοαποδομητικών οργανισμών και η παρότρυνση της αερόβιας αποδόμησης των ρυπαντών. Η αγροκαλλιέργεια σε ελεγχόμενες συνθήκες έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον ως εναλλακτική μέθοδος αποθήκευσης, γιατί έχει το δυναμικό να μειώσει τις δαπάνες παρακολούθησης και συντήρησης, καθώς και τις αρνητικές επιπτώσεις από τον καθαρισμό. Η εφαρμογή της όμως περιορίζεται στην επεξεργασία των ανώτατων 10–35 cm του εδάφους.

4.2.2.2. Κομποστοποίηση

Η μέθοδος της κομποστοποίησης αποτελεί διαδικασία αποδόμησης οργανικών αποβλήτων σε θερμοφιλικές συνθήκες (40-65°C) (Shukla et al., 2010). Εφαρμόζεται σε εδάφη και βιολογικά ιζήματα, μολυσμένα με υδρογονάνθρακες πετρελαίου, διαλυτές, χλωροφαινώλες, φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) και νιτροαρωματικές εκρηκτικές ύλες.

4.2.2.3. Βιοσωροί

Οι βιοσωροί είναι μέθοδος βιοεξυγίανσης, κατά την οποία η αγροκαλλιέργεια και η κομποστοποίηση εφαρμόζονται ως υβριδικό σύστημα. Αυτή η τεχνολογία, η οποία αποτελεί βελτιωμένη μορφή της αγροκαλλιέργειας σε ελεγχόμενες συνθήκες, απευθύνεται στον περιορισμό της εκπομπής ρυπαντών ως αποτέλεσμα της απόπλυσης ή της εξάτμισης. Εφαρμόζεται για τον καθαρισμό επιφανειακής μόλυνσης με υδρογονάνθρακες πετρελαίου. Οι βιοσωροί θεωρούνται κατάλληλη, οικονομική και με πιο περιορισμένη επέμβαση στο περιβάλλον μέθοδος βιοεξυγίανσης μολυσμένων με πετρέλαιο εδαφών.

Πίνακας 4.2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων *ex situ*

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> • Οι μέθοδοι <i>ex situ</i> μπορούν να προσφέρουν πιο γρήγορα αποτελέσματα, πιο εύκολο έλεγχο και επεξεργασία ευρύτερου φάσματος ρυπαντών και εδαφών σε σχέση με τις μεθόδους <i>in situ</i>. • Μεγαλύτερη αξιοπιστία όσον αφορά την ομοιογένεια της επεξεργασίας χάρη στη δυνατότητα ομοιογενοποίησης, διαλογής 	<ul style="list-style-type: none"> • Απαιτεί εκσκαφή του εδάφους και ως εκ τούτου – περισσότερες δαπάνες και ειδικό σχεδιασμό του εξοπλισμού. • Μεγαλύτερος κίνδυνος από τις συνθήκες χειρισμού των υλικών / από την έκθεση του προσωπικού. • Συνήθως απαιτείται επεξεργασία πριν και μερικές φορές και μετά την ίδια την φάση

4.2.3. Βιοαντιδραστήρες

Αποτελούν μεγάλους θαλάμους ζύμωσης για την καλλιέργεια μικροοργανισμών (βακτήρια ή ζυμομύκητες), που χρησιμοποιούνται στην βιοτεχνολογική παραγωγή ουσιών όπως π.χ. φαρμακευτικών προϊόντων. Εφαρμόζονται και στην μετατροπή βλαβερών αποβλήτων σε λιγότερο βλαβερές ουσίες. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για την εξυγίανση εδαφών και υδάτων, μολυσμένων με υδρογονάνθρακες από τη σύσταση των καυσίμων, καθώς και με οργανικές ουσίες. Στους βιοαντιδραστήρες υπάρχουν δυο κλάσματα (στερεό και υγρό). Η βιοεξυγίανση στο υγρό κλάσμα (αιώρημα) είναι σχετικά γρηγορότερη μέθοδος σε σχέση της εκείνης στο στερεό κλάσμα. Στους βιοαντιδραστήρες που λειτουργούν με το υγρό κλάσμα, το μολυσμένο έδαφος αναμειγνύεται με νερό και άλλα υλικά σε μεγάλο θάλαμο μεγάλου όγκου. Αντιθέτως, στους αντιδραστήρες στερεού κλάσματος δεν προστίθεται νερό. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3. Πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των μεθόδων που χρησιμοποιούν βιοαντιδραστήρες.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> • Σχετικά γρήγορη επεξεργασία • Λιγότερη συσσωματοποίηση • Καλύτερη ομοιογενοποίηση του υγρού κλάσματος (του αιωρήματος) • Αυξημένη βιοδιαθεσιμότητα 	<ul style="list-style-type: none"> • Προβληματικός μπορεί να είναι ο διαχωρισμός νερού/εδάφους. • Απαιτείται καθαρισμός των υγρών αποβλήτων ύστερα από τον διαχωρισμό του νερού από το έδαφος.

4.2.4. Φυσική εξασθένηση

Η φυσική εξασθένηση είναι μια διαδικασία, κατά την οποία μειώνεται η μάζα, η τοξικότητα, η κινητικότητα, ο όγκος ή η συγκέντρωση των ρύπων (οργανικών ή ανόργανων) στα εδάφη, τα υπόγεια και τα επιφανειακά ύδατα. Αυτές οι διαδικασίες ταξινομούνται σε φυσικές, χημικές και βιολογικές. Τα φυσικά φαινόμενα είναι προσαγωγή, διασπορά, διάλυση, διάχυση, εξάτμιση και ρόφηση/εκρόφηση. Οι χημικές διαδικασίες είναι ca ιοντοεναλλαγή, σχηματισμός συμπλόκων και αβιοτικός μετασχηματισμός. Οι βιολογικές περιλαμβάνουν αερόβια και αναερόβια βιοαποδόμηση και απορρόφηση από φυτά και ζώα. Η φυσική

εξασθένηση είναι μια οικονομικά αποτελεσματική μέθοδος βιοεξυγίανσης. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά της παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

Για την εφαρμογή της φυσικής εξασθένησης, ο χώρος πρέπει να πληροί ένα ή περισσότερα από τα εξής κριτήρια:

- Πρέπει να βρίσκεται σε περιοχή με χαμηλό ρίσκο για την υγεία του ανθρώπου ή για το περιβάλλον.
- Τα μολυσμένα εδάφη ή υπόγεια ύδατα πρέπει να βρίσκονται σε αρκετή απόσταση από τους δυνητικούς αποδέκτες.
- Πρέπει να υπάρχουν στοιχεία για την πραγματική εξέλιξη φυσικής εξασθένησης στο χώρο.
- Η υψηλή διαπερατότητα επιταχύνει την διάδοση των ρυπαντών, ενώ η χαμηλή διαπερατότητα επιβραδύνει την αποδόμησή τους. Στην ιδανική περίπτωση η φυσική εξασθένηση φέρνει καλύτερα αποτελέσματα σε εδάφη, η διαπερατότητα των οποίων είναι στο διάστημα μεταξύ χαμηλής και υψηλής.

Πίνακας 4.4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου της φυσικής εξασθένησης

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Αποδόμηση in situ</i> – δεν δημιουργούνται απορρίμματα και δεν παρατηρείται μετάβαση μεταξύ των διάφορων περιβαλλόντων • Σχεδόν δεν υπάρχει ρίσκο για την υγεία του ανθρώπου ή για το περιβάλλον • Οι πιο τοξικοί ρυπαντές και εκείνοι με μεγαλύτερη κινητικότητα αποδομούνται πιο γρήγορα και αξιόπιστα • Χωρίς επέμβαση • Οικονομική μέθοδος • Εύκολος συνδυασμός με άλλες μεθόδους • Η διαδικασία δεν διακόπτεται από βλάβες του εξοπλισμού 	<ul style="list-style-type: none"> • Ο απαιτούμενος χρόνος μπορεί να είναι τόσο πολύς όπως και κατά την εξυγίανση με απομάκρυνση και επεξεργασία υπόγειων υδάτων • Μακροπρόθεσμη παρακολούθηση • Η ετερογένεια του υδροφόρου ορίζοντα δυσκολεύει την αξιολόγηση των χώρων (όχι μόνο στην περίπτωση της φυσικής εξασθένησης) • Είναι δυνατό οι ενδιάμεσες ενώσεις κατά τη βιοαποδόμηση να είναι πιο τοξικές σε σχέση με τους αρχικούς ρύπους • Σε ορισμένες περιπτώσεις οι οικονομικοί δείκτες της μεθόδου είναι χειρότεροι σε σχέση με άλλες μεθόδους, ιδιαίτερα με την μέθοδο άντλησης και επεξεργασίας (λόγω των απαιτήσεων για παρακολούθηση)

4.2.5. Φυτοεξυγίανση

Η φυτοεξυγίανση είναι μέθοδος βιοεξυγίανσης με την χρήση διάφορων φυτών και των συνδεδεμένων με αυτά μικροοργανισμών για την απομάκρυνση, μεταφορά, σταθεροποίηση ή αποδόμηση των ρύπων στα εδάφη, τα ιζήματα, τα υγρά απόβλητα, τα υπόγεια νερά και τον αέρα. Τα φυτά κατέχουν την ικανότητα να εντοπίζουν, αποκλείουν, αποθηκεύουν και υπεραποθηκεύουν ή να μεταβάλλουν τοξικές οργανικές ή ανόργανες ουσίες. Με αυτόν τον τρόπο επηρεάζουν σημαντικά την πορεία των χημικών ουσιών και μπορούν να χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση ανεπιθύμητων ενώσεων από την βιόσφαιρα. Η φυτοεξυγίανση προσφέρει μια οικολογική, οικονομική και ουδέτερη ως προς τις εκπομπές άνθρακα προσέγγιση στον καθαρισμό του περιβάλλοντος από τοξικούς ρυπαντές. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5.

Οι μηχανισμοί φυτοεξυγίανσης περιλαμβάνουν φυτοεξαγωγή, φυτοσταθεροποίηση, φυτοεξάτμιση, φυτοαποδόμηση, φυτοσυσσώρευση, ριζοδιήθηση, βιοαποδόμηση μέσω ριζόσφαιρας και υδραυλικό έλεγχο. Οι μηχανισμοί απεικονίζονται στην Εικόνα 4.1.

4.2.5.1. Φυτοεξαγωγή

Κατά την φυτοεξαγωγή χρησιμοποιούνται φυτά ή φύκη για την απομάκρυνση ρύπων από εδάφη, ιζήματα και ύδατα. Με αυτό τον μηχανισμό τα φυτά αφαιρούν βαρέα μέταλλα ή ραδιονουκλεΐδια από τα εδάφη μέσω των ριζών τους και τα αποθηκεύουν εκεί ή τα μεταφέρουν στους βλαστούς και τα φύλλα τους. Το φυτό δεν παύει να αφαιρεί ρυπαντές έως την κοπή ή την συγκομιδή του. Αν μετά την συγκομιδή των φυτών δεν παρατηρείται αξιοσημείωτος καθαρισμός του εδάφους, συνήθως επιβάλλεται ο κύκλος της αύξησης και της συγκομιδής των φυτών να επαναληφθεί με μερικές «σοδειές» μέχρι την επίτευξη του απαιτούμενου καθαρισμού της ρύπανσης.

Το βασικό πλεονέκτημα της φυτοεξαγωγής είναι ότι αποτελεί μια οικολογική μέθοδο. Δεν βλάπτει την ποιότητα των εδαφών. Άλλο πλεονέκτημα της φυτοεξαγωγής είναι ότι είναι φθηνότερη σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους καθαρισμού. Γιατί η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται από φυτά, αυτή είναι πιο χρονοβόρα σε σχέση με τις άλλες παραδοσιακές μεθόδους καθαρισμού εδαφών.

4.2.5.2. Φυτοσταθεροποίηση

Με αυτή την μέθοδο τα φυτά ακινητοποιούν τους ρύπους στα εδάφη και τα ύδατα. Οι ρυπαντές απορροφούνται από τις ρίζες και εκκρίνονται στην ριζόσφαιρα. Αυτό δεν επιτρέπει στον ρυπαντή να εισχωρήσει στην τροφική αλυσίδα.

4.2.5.3. Φυτοεξάτμιση

Με αυτό τον μηχανισμό το νερό που περιέχει οργανικούς ρυπαντές, απορροφάται από τα φυτά και οι ρυπαντές εξατμίζονται στον αέρα μέσω των φύλλων. Κατά τη διάρκεια ολόκληρης της διαδικασίας ορισμένος ρυπαντής μπορεί να υποστεί μετατροπές κατά την μεταφορά του νερού μέσω του αγωγού ιστού του φυτού από τις ρίζες στα φύλλα, ενώ μετά οι ρυπαντές εξατμίζονται και απελευθερώνονται υπό πτητική μορφή στον γύρω αέρα.

4.2.5.4. Φυτοαποδόμηση

Κατά την φυτοαποδόμηση οι ρυπαντές (οργανικοί) μεταβάλλονται και αποδομούνται στους ιστούς των φυτών. Η διαδικασία δημιουργεί μικρότερα μόρια, τα οποία μετά μπορούν να χρησιμοποιούνται από το φυτό ως μεταβολίτες κατά την αύξησή του και έτσι ενσωματώνονται στους ιστούς του.

4.2.5.5. Φυτοσυσσώρευση

Με αυτό τον μηχανισμό οι ρυπαντές απορροφούνται από τα φυτά μέσω των ριζών τους μαζί με άλλες θρεπτικές ουσίες και νερό. Ο ρυπαντής δεν αποδομείται, αλλά συσσωρεύεται στους βλαστούς και τα φύλλα του φυτού.

4.2.5.6. Ριζοδιήθηση

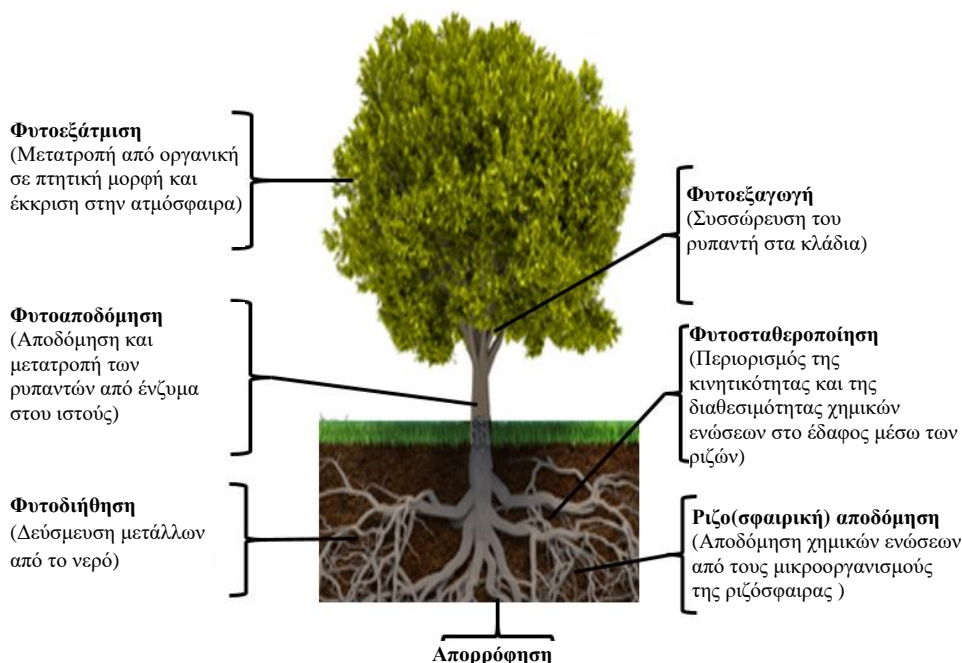
Η ριζοδιήθηση χρησιμοποιεί τόσο φυτά ξηράς, όσο και υδρόβια φυτά για την απορρόφηση, συγκέντρωση και έκκριση μετάλλων από μολυσμένα ύδατα (επιφανειακά ή υπόγεια).

4.2.5.7. Βιοαποδόμηση μέσω ριζόσφαιρας (ριζοαποδόμηση)

Κατά την μέθοδο αυτή τα φυτά εκκρίνουν από τις ρίζες τους συνήθεις ουσίες, με τις οποίες παρέχουν θρεπτικές ουσίες στους μικροοργανισμούς του εδάφους. Έτσι βελτιώνεται η βιολογική αποδόμηση από τους μικροοργανισμούς. Π.χ. οι ριζικές εκκρίσεις από τα φυτά αποτελούν πηγές άνθρακα (σάκχαρα, αλκοόλες και οργανικά οξέα) για την μικροπανίδα του εδάφους. Αυτές οι ενώσεις παροτρύνουν την αύξηση και την δραστηριότητα των μικροοργανισμών, ενώ επίσης ενεργούν ως χημειοτακτικά σήματα για τους μικροοργανισμούς.

4.2.5.8. Υδραυλικός έλεγχος

Με αυτό τον μηχανισμό τα μολυσμένα υπόγεια ύδατα αποκαθίστανται από δένδρα.



Εικόνα 4.1. Μηχανισμοί φυτοεξυγίανσης

Πίνακας 4.5. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου φυτοεξυγίανσης

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> • Η φυτοεξυγίανση είναι φθηνότερη από την παλιά μέθοδο της „άντλησης και απορρύπανσης“ για τον καθαρισμό μολυσμένων υδάτων. • Η φυτοεξυγίανση είναι πολύ πιο φθηνή και από την εκσκαφή ενός μολυσμένου χώρου. • Το 95% του τριχλωροαιθυλενίου (ΤΧΑ) στα ύδατα μπορεί να απομακρυνθεί, απλώς φυτεύοντας δένδρα και αφήνοντάς τους να μεγαλώνουν. • Αφού έχει ξεκινήσει, η φυτοεξυγίανση δεν απαιτεί καμία συντήρηση. • Γιατί η φυτοεξυγίανση βασίζεται στη χρήση φυτών, αυτή φέρει αισθητική απόλαυση. • Ύστερα από το φύτεμα, τα άγρια ζώα μπορούν με ησυχία να αναπτύσσονται στην κάποτε ακατοίκητη ζώνη. • Ο καθαρισμός τροφοδοτείται από ηλιακή ενέργεια. 	<ul style="list-style-type: none"> • Η εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης περιορίζεται σε χώρους με χαμηλότερη συγκέντρωση ρυπαντών. • Η εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης περιορίζεται σε χώρους όπου οι ρυπαντές εντοπίζονται έως το βάθος, στο οποίο φτάνουν ο ρίζες των φυτών που χρησιμοποιούνται. • Η τροφική αλυσίδα μπορεί να επηρεαστεί δυσμενώς από την αποδόμηση χημικών ουσιών. • Η καύση βλαστών και φύλλων που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες μπορεί να προξενήσει μόλυνση του αέρα.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Albergaria José Tomás, F. G. Martins, M. C. M. Alvim-Ferraz, C. Delerue-Matos, (2014). Multiple Linear Regression and Artificial Neural Networks to Predict Time and Efficiency of Soil Vapor Extraction. *Water Air Soil Pollut* 225:2058.
- Andreozzi Roberto, Vincenzo Caprio, Amedeo Insola, Raffaele Marotta, (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53 (1999) 51–59.

- Baker A.J.M, Brooks R.R., (1989). Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery* 1:81-126.
- Brooks R.R., Lee J., Jaffre T., (1974). Some New Zealand and New Caledonian plant accumulators of nickel. *Journal of Ecology* 62: 493-499.
- Brooks R.R., Lee J., Reeves R.D., Jaffre T., (1977). Detection of nicheliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. *Journal of Geochemical Exploration* 7: 49-57.
- Cameron, R.E., (1992). Guide to Site and Soil Description for Hazardous Waste Site Characterization. Volume 1: Metals. Environmental Protection Agency EPA/600/4-91/029.
- Carter, A., (2000). How pesticides get into water – and proposed reduction measures. *Pesticide Outlook*, 2000, 149-156.
- Celik, A and Demirbas A., (2005). A Removal of heavy metal ions from aqueous solutions via adsorption onto modified lignin from pulping wastes. *Energy Sources* Volume: 27, Issue 12 : 1167-1177.
- Chaney R., 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.
- Chen Zhi-Feng and Ying Guang-Guo, (2015). Occurrence, fate and ecological risk of five typical azole fungicides as therapeutic and personal care products in the environment: A review. *Environment International* Volume 84: 142–153.
- Datta AS, A Chakraborty, SS De Dalal, SC Lahiri, (2014). Fluoride contamination of ground water in West Bengal, India Datta, Chakraborty, De Dalal, Lahiri 241 241 Fluoride Contamination of Undergraound Water in West Bengal, India. Research report Fluoride 47(3)241–248.
- Dermont G., Bergeron M., Mercier G., Richer- Laflèche M., (2008). Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials* Volume 152, Issue 1: 1–31.
- Denix, (1995). Natural attenuation for petroleum-contaminated sites at federal facilities. Defense Environmental Network and Information exchange, <http://www.denix.osd.mil/denix/Public/Library/Attenuation/attenuation.html>.
- Ellis D.R., Salt D.E., (2003). Plants, selenium and human health. *Current Opinion in Plant Biology* 6: 273-279.

EPA/630/R-95/002F April 1998 Guidelines for Ecological Risk Assessment (Published on May 14, 1998, Federal Register 63(93):26846-26924.

Feng Y., Zhang C., Zhong, Z., (2015). Pump-and-Treat Remediation for Organophosphorus Contaminated Groundwater, in an Agrochemical Brownfield International Conference on Energy, Environment and Chemical Engineering (ICEECE) Bangkok, Thailand June 28-29 2015. Pages: 24-28.

Fulekar M.H., Geetha M, (2008). Bioremediation of chlorpyrifos by *Pseudomonas aeruginosa* using scale up technique. *Journal of Applied Biosciences*, 12: 657-660.

Fulekar M.H., (2009). Bioremediation of fenvalerate by *Pseudomonas aeruginosa* in a scale up bioreactor. *Romanian Biotechnological Letters*, 14 (6): 4900-4905.

Fulekar M.H., (2010). *Environmental Biotechnology*. CRC Press and Science Publisher, USA.

Gemici, Ü., Tarcan, G., Helvacı, C., Somay, A.M., (2008). High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the bigadiç borate deposits (Western Turkey). *Appl. Geochem.* 23 (8), 2462–2476.

Glossary of Environment Statistics, Studies in Methods, Series F, No. 67, United Nations, New York, 1997 (<http://stats.oecd.org/glossary> from available 10.11.2015).

Goodarzi, F and Huggins, FE, (2001). Monitoring the species of arsenic, chromium and nickel in milled coal, bottom ash and fly ash from a pulverized coal-fired power plant in western Canada. *Journal of Environmental Monitoring* Volume: 3, Issue: 1: 1-6.

Grasso, D., (1993). *Hazardous waste site remediation, source control*. Connecticut: Lewis Publisher Inc.

Hildenbrand Zacariah L., Alexandra Osorio, Doug D. Carlton Jr., Brian E. Fontenot, Jayme L. Walton, Laura R. Hunt, Hyppolite Oka, Dan Hopkins, Bryan Bjorndal, and Kevin A. Schug, (2015). Rapid Analysis of Eukaryotic Bioluminescence to Assess Potential Groundwater Contamination Events. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*: 1-6.

Ikonomou M.G., P. Sather, Jeong-Eun Oh, Won-Yong Choi, Yoon-Seok Chang, (2002). PCB levels and congener patterns from Korean municipal waste incinerator stack emissions. *Chemosphere* 49: 205–216.

Jadia C.D., Fulekar M. H., (2009). Phytoremediation of heavy metals: Recent techniques. *African Journal of Biotechnology* Vol. 8 (6), pp. 921-928.

Khan Faisal I, Tahir Husain, Ramzi Hejazi, (2004). An overview and analysis of site remediation Technologies. *Journal of Environmental Management* 71: 95–122.

- Khan, F.I., Husain, T., (2003). Evaluation of a petroleum hydrocarbon contaminated site for natural attenuation using 'RBMNA' methodology. *Environmental Modeling and Software* 18, 179–194.
- Khan S., Q. Cao, Y. M. Zheng, Y. Z. Huang, and Y. G. Zhu, (2008). Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environmental Pollution*, vol. 152, no. 3, pp. 686–692.
- Khan, K., Lu, Y., Khan, H., Ishtiaq, M., Khan, S., Waqas, M., Wei, L., & Wang, T., (2013a). Heavy metals in agricultural soils and crops and their health risks in Swat District, northern Pakistan. *Food and Chemical Toxicology*, 58, 449–458.
- Khan, K., Lu, Y., Khan, H., Zakir, S., Ihsanullah, Khan, S., Khan, A. A., Wei, L., & Wang, T., (2013b). Health risks associated with heavy metals in the drinking water of Swat, northern Pakistan. *Journal of Environmental Sciences*, 25, 2003– 2013.
- Kinney CA, Mandernack KW, Moiser AR, (2005). Laboratory investigations into the effects of the pesticides mancozeb, chlorothalonil, and prosulfuron on nitrous oxide and nitric oxide production in fertilized soil. *Soil Biol Biochem* 37: 837–850.
- Kreuger J, Peterson M, Lundgren E., (1999). Agricultural inputs of pesticide residues to stream and pond sediments in a small catchment in Southern Sweden. *Bull Environ Contam Toxicol* 62: 55–62.
- Kumar A, Bisht B.S, Joshi V.D., Dhewa T., (2011). Review on Bioremediation of Polluted Environment: A Management Tool. *International Journal of Environmental Science*. Volume 1, No.6: 1079-1093.
- Kumar Adarsh and Kumar Maiti Subodh, (2015). Assessment of potentially toxic heavy metal contamination in agricultural fields, sediment, and water from an abandoned chromite-asbestos mine waste of Roro hill, Chaibasa, India *Environ Earth Sci*. 74: 2617–2633.
- Mangunwardoyo W, Sudjarwo T, Patria MP., (2013). Bioremediation of effluent wastewater treatment plant Bojongsoang Bandung Indonesia using consortium aquatic plants and animals. *Int J Res Rev Appl Sci* 14(1):150–160.
- Margesin, R., Schinner, F., (2001). Bioremediation (natural attenuation and biostimulation) of diesel-oil-contaminated soil in an alpine glacier skiing area. *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 3127-3133.
- Massmann, G., Sültenfuß, J., Dünnbier, U., Knappe, A., Taute, T., Pekdeger, A., (2008). Investigation of groundwater residence times during bank filtration in Berlin: a multitracer approach. *Hydrol. Process.* 22 (6), 788–801.

- Milner M.J., Kochian L.V., (2008). Investigating heavy-metal hyperaccumulation using *Thlaspi caerulescens* as a model system. *Annals of Botany*. 102: 3-13.
- Mohamed A.M.I., Nabil El-menshawy, Amany M. Saif, (2007). Remediation of saturated soil contaminated with petroleum products using air sparging with thermal enhancement Volume 83, Issue 3: 339–350.
- Mulligan C.N., R.N. Yong, B.F. Gibbs (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* Volume 60, Issues 1–4: 193–207.
- Nawab, J., Khan, S., Shah, M. T., Khan, K., Huang Q., & Ali, R., (2015) Quantification of heavy metals in mining affected soil and their bioaccumulation in native plant species. *International Journal of Phytoremediation*, 17, 801–813.
- Ng Y.S., B. SenGupta, M.A.Hashim, (2014). Performance Evaluation of Two-Stage Electrokinetic Washing as Soil Remediation Method for Lead Removal using Different Wash Solutions. *Electrochimica Acta* 147: 9–18.
- Ngole V. M. and G. I. E. Ekosse, (2012). Copper, nickel and zinc contamination in soils within the precincts of mining and landfilling environments. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 9: 485–494.
- Nicholas J. Bero, Matthew D. Ruark, Birl Lowery, (2016). Bromide and chloride tracer application to determine sufficiency of plot size and well depth placement to capture preferential flow and solute leaching. *Geoderma* Volume 262, 15 January 2016, Pages 94–100.
- Nriagu, J. O., (1988). Production and uses of Chromium. In Jo. Nriagu, & E. Niebner (Eds.), *Chromium in the natural and human environments* (pp. 81–104). New York: Wiley.
- Pandey B. and Fulekar M.H., (2012). Bioremediation technology: A new horizon for environmental clean-up. *Biology and Medicine*, 4 (1): 51-59, 2012
- Pastircakova K., (2004). Determination of trace metal concentration in ashes from various biomass materials. *Energy Edu. Sci. Technol.* 13: 97-104.
- Parween Talat, Sumira Jan, Sumira Mahmooduzzafar, Tasneem Fatma and Zahid Hameed Siddiqui, (2016). Selective Effect of Pesticides on Plant A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56: 160–179.
- Perelo Louisa Wessels, (2010). Review: *In situ* and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments. *Journal of Hazardous Materials* 177: 81–89.

- Petersen DG, Dahllof I, Nielsen LP., (2004). Effects of zinc pyrrhione and copper pyrrhione on microbial community function and structure in sediments. *Environ Toxicol Chem.* 23: 921–928.
- Prasad M.N.V., Helena Freitas, Stefan Fraenzle, Simone Wuenschman, Bernd Markert, (2010). Knowledge explosion in phytotechnologies for environmental solutions. *Environmental Pollution* 158 (2010) 18–23.
- Ptak Corey and McBride Murray, (2015). Organically Complexed Iron Enhances Bioavailability of Antimony to maize (*Zea mays*) Seedling in Organic Soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 34, No. 12, pp. 2732–2738.
- Radovanovi Dragana Đ., Zeljko J. Kamberovi, Marija S. Kora and Jelena R. Rogan, (2016). Solidified structure and leaching properties of metallurgical wastewater treatment sludge after solidification/stabilization process *Journal of Environmental Science and Health, Part A* Vol. 51, No. 1, 34-43.
- Reeves R.D., (2006). Hyperaccumulation of trace elements by plants. In Morel J.L., Echevarria G., Goncharova N., eds. *Phytoremediation of metal-contaminated soil. NATO science series:IV:earth and environment sciences.* 68:New York, NY, USA:Springer,1-25.
- Reeves R.D., Baker A.J.M., (2000). Metal accumulating plants. In Raskin I. Ensley B.D. eds. *Phytoremediation of toxic metals:using plants to clean up the environment.* New York, NY, USA: John Wiley, 193-229.
- Roth, J.A., Debelak, K.A., and Feather, K.F., (1983). Removal rate of zinc from coal bottom ash in aqueous solutions, *Water Research* 17/9, 1139-1143.
- Sharma Shilpi, (2012). Bioremediation: Features, Strategies and applications. *Asian Journal of Pharmacy and Life Science.* Vol. 2 (2).
- Sasmaz Merve, Bunyamin Akgul, Derya Yildirim and Ahmet Sasmaz, (2016). Mercury uptake and phytotoxicity in terrestrial plants grown naturally in the Gumuskoy (Kutahya) mining area, Turkey. *International Journal of Phytoremediation.* Vol. 18, No. 1: 69-76.
- Scheiber Laura, Carlos Ayora, Enric Vázquez-Suñé, Dioni I. Cendón, Albert Soler, Juan Carlos Baquero, (2016). Origin of high ammonium, arsenic and boron concentrations in the proximity of a mine: Natural vs. anthropogenic processes. *Science of The Total Environment.* Volume 541, 15 January 2016, Pages 655–666.

- Shukla Keshav Prasad, Nand Kumar Singh, Shivesh Sharma, (2010). Bioremediation: Developments, Current Practices and Perspectives. Genetic Engineering and Biotechnology Journal, Volume 2010: GEBJ-3
- Smith I, Carson B, (1977). Trace metals in the environment. Volume 2. Silver. Ann Arbor, MI, Ann Arbor Science Publishers, 469 pp.
- Sors T.G., Ellis D.R., Na G.N. Lahner B. Lee S. Leustek T. Pickering I.J., Salt D.E., (2005). Analysis of sulfur and selenium assimilation in Astragalus plants with varying capacities to accumulate of lead and cadmium in transgenic plants. Nature Biotechnology 21:914-919.
- Sud Dhiraj, Garima Mahajan, M.P. Kaur, (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review Bioresource Technology Volume 99, Issue 14: 6017–6027.
- Tara M. Clancya, Kathryn V. Snyder, Raghav Reddya, Antonio Lanzirrotti, Susan E. Amrosec, Lutgarde Raskina, Kim F. Haye, (2015). Evaluating the cement stabilization of arsenic-bearing iron wastes from drinking water treatment. Journal of Hazardous Materials 300 522–529.
- Tariq, S. R., Shah, M. H., Shaheen, N., Khalique, A., Manzoor, S., & Jaffar, M., (2006). Multivariate analysis of trace metal levels in tannery effluents in relation to soil and water: A case study from Peshawar, Pakistan. Journal of Environmental Management, 79(1), 20–29.
- Thapa B, Kumar AKC, Ghimire A., (2012). A review on bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminants in soil. Kathmandu Univ J Sci Eng Tech 8(1):164–170.
- Thibodeaux, L.J., (2005) .Recent advances in our understanding of sediment –to-water contaminant fluxes: The soluble release fraction. Aquatic Ecosystem Health and Management Society. 8. 1-9.
- Thuß, U., Herzschuh, R., Popp, P., Ehrlich, Chr., and Kalkoff, W.-D., (1997). PCDD/F in flue gas and in bottom ash of lignite domestic combustion and the role of the salt content of the burned briquettes, Chemosphere 34, 1091-1103.
- USEPA, (1995). How to Evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites. Office of Solid Waste and Emergency Response, US Environmental Protection Agency. Publication # EPA 510-B-95-007, Washington, DC.
- Vidali M., (2001). Bioremediation an Overview. Pure and Applied Chemistry 73, NO:7 1163-1172. Wang, Y., Ren, D., and Zhao, F., (1999). Comparative leaching experiments

- for trace elements in raw coal, laboratory ash, fly ash and bottom ash, *International Journal of Coal Geology* 40, 103-108.
- Wei Yan-Li, Lian-Jun Bao, Chen-Chou Wu, Zai-Cheng He, Eddy Y. Zeng, (2015). Assessing the effects of urbanization on the environment with soil legacy and current-use insecticides: A case study in the Pearl River Delta, China a, *Science of the Total Environment* 514: 409–417.
- Wei, B., & Yang, L., (2010). A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*, 94, 99–107.
- William, R. D., Burrill, L. C., Ball, D., Miller, T. L., Parker, R., Al-Khatib, K., Callihan, R. H., Eberlein, C. and Morishita, D. W., (1995). *Pacific Northwest Weed Control Handbook*. Oregon State University Extension Service, Corvallis, OR, p. 358.
- Yanai Junta, Fang-Jie Zhao, Steve P. McGrath, Takashi Kosaki, (2006). Effect of soil characteristics on Cd uptake by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Environmental Pollution* Volume 139, Issue 1: 167–175.
- Yap Chee Kong and Cheng Wan Hee, (2015). Beryllium Levels in the Mangrove Snail *Nerita lineata* and Surface Sediments from Peninsular Malaysian Mangrove Area (Tahap Berilium dalam Siput Bakau *Nerita lineata* dan Sedimen Permukaan daripada Kawasan Bakau Semenanjung Malaysia). *Sains Malaysiana* 44(7): 965–971.
- Yavuz Merve, Marco Oggioni, Ulku Yetis, Filiz B. Dilek, (2015). Biocides in drinking water system of Ankara, Turkey. *Desalination and Water Treatment* 53: 3253–3262.
- Zhang Hua, Xinbin Feng, Chengxin Jiang, Qiuhua Li, Yi Liu, Chunhao Gu, Lihai Shang, Ping Li, Yan Lin, Thorjørn Larssen, (2014). Understanding the paradox of selenium contamination in mercury mining areas: High soil content and low accumulation in rice. *Environmental Pollution* 188:27-36.
- Zhang M. K., Z. Y. Liu, and H. Wang, (2010). Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 41, no. 7, pp. 820–831.

ΑΚ 2: ΒΙΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ

1. Βιοεξυγίανση επικινδύνων ρυπαντών

Κατά τους τελευταίους δυο αιώνες μια σειρά τεχνολογικών επιτεύξεων πρόσφερε σπουδαία οφέλη για την υγεία του ανθρώπου, την παραγωγή τροφίμων, την στέγαση, στις διάφορες ανέσεις, τις μεταφορές και τον τουρισμό. Αυτές οι δράσεις του ανθρώπου απαιτούν την ανάπτυξη νέων χημικών ουσιών και υλικών, καθώς και τεράστιες ποσότητες ενέργειας, εκμεταλλεύονται τους φυσικούς πόρους και παράγουν μεγάλη ποσότητα αποβλήτων, τα οποία μολύνουν το περιβάλλον. Η μόλυνση του αέρα, των υδάτων και των εδαφών έχει ποικίλες πηγές προέλευσης και εξακολουθεί να είναι ένα από τα βασικά προβλήματα ανά τον κόσμο. Το περιβάλλον έχει υποστεί πολλές βλαβερές επιδράσεις ως αποτέλεσμα της εκπομπής τεράστιων ποσοτήτων οργανικών και ανόργανων ενώσεων κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων, από τις εξορήξεις, από τα βιομηχανικά και τα οικιακά απόβλητα (ιζήματα αποχέτευσης/απόβλητα νερά) και την μη υγιεινή συμπεριφορά του γρήγορα αυξανόμενου πληθυσμού. Οι ρυπαντές που εκπέμπονται από τη δράση του ανθρώπου, συνδέονται με οικολογικές καταστροφές όπως οι όξινες βροχές και η παγκόσμια αναθέρμανση. Τα μολυσμένα οικοσυστήματα επηρεάζουν τα φυτά, τους μικροοργανισμούς, τους υδατινούς οργανισμούς, καθώς και τις λειτουργίες ζωτικής σημασίας όπως ακινητοποίηση, ανοργανοποίηση και νιτροποίηση – κάτι που σε τελευταία ανάλυση επηρεάζει την υγεία του ανθρώπου και την υγεία του οικοσυστήματος. Να γιατί η κατάσταση τώρα απαιτεί επείγουσες ενέργειες για την αποκατάσταση της ομαλής λειτουργίας του κύκλου των θρεπτικών ουσιών, ο οποίος είναι η κινητήρια δύναμη της ζωής στον πλανήτη μας. Ο κύκλος των θρεπτικών ουσιών ρυθμίζεται από την μεταβολική δραστηριότητα των μικροβιακών κοινοτήτων, οι οποίες έχουν την ικανότητα να αποτρέπουν την διείσδυση ρυπαντών στην βιόσφαιρα.

Οι προσπάθειες εξυγίανσης μολυσμένου περιβάλλοντος σε ορισμένη περιοχή μπορούν να γίνουν με συμβατικά ή βιολογικά μέτρα. Η επιλογή και η εφαρμογή ορισμένων διαδικασιών εξυγίανσης εξαρτάται από το είδος και την κλίμακα της μόλυνσης. Οι επιστήμονες ήδη πλησιάζουν σε μια ομοφωνία για την μείωση της εκπομπής ρυπαντών και για τον περιορισμό των επιπτώσεών τους μέσω βιοεξυγίανσης. Οι μέθοδοι βιοεξυγίανσης θεωρούνται αποτελεσματικές, οικολογικές και οικονομικές εναλλακτικές λύσεις των τεχνολογιών που βασίζονται στην φυσικοχημική επεξεργασία για την εξυγίανση των

μολυσμένων οικοσυστημάτων. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα της βιοεξυγίανσης σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους εξυγίανσης είναι τα εξής:

- εξουδετέρωση και όχι μετακίνηση των ρυπαντών σε άλλο περιβάλλον
- ελαχιστοποίηση της έκθεσης του προσωπικού στην δράση των ρυπαντών
- χαμηλές ανάγκες σε ενέργεια
- δυνατότητα συντόμευσης της διαδικασίας εξυγίανσης
- χαμηλότερες δαπάνες
- μικρότερη ή καμία ζημιά για τα οικοσυστήματα.

1.1. Βιοεξυγίανση μολυσμένων με βαρέα μέταλλα οικοσυστημάτων

Όλα τα μέταλλα, ανεξάρτητα αν είναι απαραίτητα για τη ζωή ή όχι, παρουσιάζουν τοξικές ιδιότητες σε υψηλές συγκεντρώσεις. Αφού βρεθεί στον ζωντανό οργανισμό, ένας ρυπαντής μπορεί να εκδηλώσει την βλαβερή του δράση. Επομένως η επίδραση ενός ρυπαντή είναι ανάλογη με τη συγκέντρωσή του στον χώρο της δράσης του. Η τοξικότητα των μετάλλων αυξάνεται σε όξινο περιβάλλον, σε οικοσυστήματα με ανεπάρκεια θρεπτικών ουσιών και σε περίπτωση κακής φυσικής κατάστασης.

Μπορεί να γίνει προσπάθεια εξυγίανσης με τη βοήθεια συμβατικών μέτρων, όπως αποθήκευση και απόπλυση, εκσκαφή και ταφή, και έκπλυση του εδάφους. Η ευρεία χρήση χώρων απόρριψης στερεών αποβλήτων για την διάθεση οικιακών και βιομηχανικών απορριμμάτων, καθώς και η εσφαλμένη εφαρμογή αγροχημικών ουσιών, έχει οδηγήσει στη δημιουργία τεράστιων ποσοτήτων διηθημάτων, τα οποία μολύνουν τα υπόγεια ύδατα. Η δυνητική μόλυνση των υπόγειων υδάτων από τα διηθήματα έχει επιβάλει τον σχεδιασμό καινοτόμων μηχανικών μελετών για τον σχεδιασμό χώρων απόρριψης. Η εξυγίανση των οικοσυστημάτων, μολυσμένων με βαρέα μέταλλα, μπορεί να πραγματοποιηθεί με διαδικασίες όπως ιοντοεναλλαγή, κατακάθισμα, αντίστροφη ώσμωση, εξάτμιση ή χημική αναγωγή. Λόγω διάφορων προβλημάτων όμως, όπως π.χ. μόλυνση των μεμβρανών, υψηλά έξοδα, υψηλή κατανάλωση ενέργειας και χαμηλή αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης, αυτές οι διαδικασίες έχουν περιορισμένη εφαρμογή στην βιομηχανία. Κατά την επιλογή πιο κατάλληλης μεθόδου καθαρισμού των βαρέων μετάλλων (όπως Cu, Ag, Pb και Zn) και κυανιδίων από μολυσμένα οικοσυστήματα, παράγοντες-κλειδί αποτελούν η τεχνική εφαρμοσιμότητα, η οικονομική βιωσιμότητα και η απλοποίηση των εγκαταστάσεων. Πιο αποτελεσματικές για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα μολυσμένα οικοσυστήματα είναι οι νεότερες τεχνολογίες όπως η φωτοκαταλυτική αναγωγή, επιφανειοδραστικές μεμβράνες και επιφανειακός σχηματισμός συμπλόκων.

1.1.1. Μικροβιολογικά συστήματα καθαρισμού (μικροεξυγίανση)

Οι μικροοργανισμοί απορροφούν τα βαρέα μέταλλα ενεργά (βιοσυσσώρευση) και/ή παθητικά (προσρόφηση). Οι κυτταρικές μεμβράνες των μικροοργανισμών, οι οποίες αποτελούνται κυρίως από πολυσακχαρίτες, λιπίδες και πρωτεΐνες, διαθέτουν πολλές χαρακτηριστικές ομάδες, συμπεριλαμβανομένων καρβοξυομάδων, υδροξυομάδων, αμινομάδων και φωσφορικών ομάδων, ικανές να συνενώνονται με τα ιόντα των βαρέων μετάλλων. Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους που βασίζονται στη δράση των μικροοργανισμών, η διαδικασία βιοπροσρόφησης φαίνεται η πιο ρεαλιστική για εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα σε σχέση με την βιοσυσσώρευση, κατά την οποία οι μικροοργανισμοί απαιτούν συμπληρωματικές θρεπτικές ουσίες για την ενεργή απορρόφηση βαρέων μετάλλων, κάτι που αυξάνει τις βιολογικές ή τις χημικές ανάγκες από οξυγόνο στα απόβλητα. Εκτός αυτού, η διατήρηση ισορροπημένου πληθυσμού μικροοργανισμών δυσκολεύεται κατά πολύ λόγω της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων και άλλων παραγόντων του περιβάλλοντος. Εν δυνάμει μικροβιολογικοί πράκτορες για τον καθαρισμό βαρέων μετάλλων από διαλύματα σε νερό είναι οι μύκητες από τα γένη *Penicillium*, *Aspergillus* και *Rhizopus*. Τα ενδοφυτικά βακτήρια, για τα οποία είναι γνωστό πως επηρεάζουν ευνοϊκά τα φυτά, επίσης βελτιώνουν την ικανότητα των φυτών-ξενιστών να συσσωρεύουν μεγαλύτερες ποσότητες βαρέων μετάλλων.

Οι μικροοργανισμοί έχουν καθολική διάδοση στα μολυσμένα με βαρέα μέταλλα περιβάλλοντα και μπορούν εύκολα να μεταμορφώσουν αυτά τα μέταλλα σε μη τοξικές μορφές τους. Κατά τις διαδικασίες βιοεξυγίανσης οι μικροοργανισμοί ανοργανοποιούν τις οργανικές ενώσεις σε τελικά προϊόντα, όπως CO₂ ή H₂O, ή σε ενδιάμεσους μεταβολίτες, οι οποίοι λειτουργούν ως αρχικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη των κυττάρων. Γνωστοί είναι διάφοροι μηχανισμοί βιοεξυγίανσης, όπως βιοπροσρόφηση, αλληλεπιδράσεις μετάλλου-μικροοργανισμού, βιοσυσσώρευση, βιοανοργανοποίηση, βιομεταμόρφωση και βιοαπόπλυση. Οι μικροοργανισμοί μπορούν να διαλύουν τα μέταλλα και να ανάγουν ή οξειδώνουν τα στοιχεία μετάπτωσης. Οι διάφορες μέθοδοι, μέσω των οποίων οι μικροοργανισμοί αποκαθιστούν το περιβάλλον, περιλαμβάνουν οξείδωση, χημική συνένωση, ακινητοποίηση, μεταμόρφωση σε πτητικές μορφές και μεταμόρφωση βαρέων μετάλλων. Η βιοεξυγίανση σε ορισμένο χώρο μπορεί να δώσει επιτυχή αποτελέσματα μέσω της μεθόδου των σχεδιασμένων μικροοργανισμών και χάρη στις γνώσεις για τους μηχανισμούς ρύθμισης της αύξησης και της δραστηριότητας των μικροοργανισμών στους μολυσμένους χώρους, για το μεταβολικό του δυναμικό και την αντίδρασή τους στις αλλαγές του περιβάλλοντος.

1.1.1.1. Μικροεξυγίανση μέσω προσρόφησης

Τα βαρέα μέταλλα βιοπροσροφούνται σε σημεία σύνδεσης στα κύτταρα των μικροοργανισμών χωρίς κατανάλωση ενέργειας. Ανάμεσα στην ποικιλία δραστικών ενώσεων που συνενώνονται με τις βακτηριακές κυτταρικές μεμβράνες, ιδιαίτερης σημασίας είναι τα εξωκυτταρικά πολυμερή (ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους που εκκρίνονται στο περιβάλλον) και είναι καλά γνωστό ότι ασκούν σημαντική επίδραση στις οξινο-βασικές ιδιότητες και την απορρόφηση μετάλλων. Τα εξωκυτταρικά πολυμερή που εκκρίνονται κατέχουν πολύ καλή ικανότητα να συνενώνονται με βαρέα μέταλλα σε σύμπλοκες ενώσεις με τη βοήθεια διάφορων μηχανισμών, συμπεριλαμβανομένης ανταλλαγής πρωτονίων και μικροκατακρήμνισης μετάλλων.

1.1.1.2. Μικροεξυγίανση βάσει φυσιολογικού-βιοχημικού μηχανισμού

Η βιοπροσρόφηση είναι μια διαδικασία, η οποία βασίζεται στην υψηλότερη δραστηριότητα του βιοπροσροφητή σε σχέση με το προσρόφημα (τα ιόντα των μετάλλων), και συνεχίζεται ως την ισορρόπηση των δυο συστατικών. Το *Saccharomyces cerevisiae* έχει τον ρόλο του βιοπροσροφητή κατά την απομάκρυνση των Zn (II) και Cd (II) βάσει του μηχανισμού της ιοντοεναλλαγής. Το *Cunninghamella elegans* είναι υποσχόμενος προσροφητής βαρέων μετάλλων που απορρίπτονται στα απόβλητα νερά από την υφαντουργία. Οι μύκητες είναι εν δυνάμει βιοκαταλυτές, οι οποίοι μεταμορφώνουν τα βαρέα μέταλλα σε ενώσεις με χαμηλότερη τοξικότητα. Ορισμένοι μύκητες, όπως *Klebsiella oxytoca*, *Allescheriella* sp., *Stachybotrys* sp., *Phlebia* sp., *Pleurotus pulmonarius*, *Botryosphaeria rhodina*, έχουν την ικανότητα να συνενώνονται με μέταλλα. Τα εδάφη, ρυπασμένα με Pb (II), μπορούν να εξυγιανθούν π.χ. με τους μύκητες *A. parasitica* και *Cephalosporium aphidicola* μέσω διαδικασίας βιοπροσρόφησης. Ανθεκτικοί σε υδράργυρο μύκητες (*Hymenoscyphus ericae*, *Neocosmospora vasinfecta* και *Verticillium terrestre*) έχουν παρουσιάσει ικανότητα να βιομεταμορφώνουν υδράργυρο υπό τη μορφή Hg(II) σε μη τοξική μορφή. Πολλοί ρύποι είναι υδρόφοβοι και προσροφούνται από τους μικροοργανισμούς χάρη στην έκκριση διάφορων βιοεπιφανειοδραστικών ουσιών ή με άμεση συνένωση κυττάρου-ρυπαντή. Οι βιοεπιφανειοδραστικές ουσίες δημιουργούν ισχυρότερους ιοντικούς δεσμούς με τα μέταλλα και σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις πριν την εκρόφηση από την εδαφική μήτρα και τη μετάβαση στο υγρό κλάσμα χάρη στην χαμηλή επιφανειακή τάση μεταξύ των κλασμάτων.

Η βιοεξυγίανση μπορεί επίσης να περιλαμβάνει αερόβιες και αναερόβιες μικροβιολογικές διαδικασίες. Η αερόβια αποδόμηση συχνά περιλαμβάνει την πρόσθεση ατόμων οξυγόνου κατά τις αντιδράσεις που καταλύονται από μονοοξυγενάσες, διοξυγενάσες, οξειδωτικές αφαλογονάσες, ή χημικά δραστικών ατόμων οξυγόνου που προέρχονται από ένζυμα, όπως

π.χ. λιγνινάσες ή υπεροξειδάσες. Οι διαδικασίες αναερόβιας αποδόμησης περιλαμβάνουν αρχικές αντιδράσεις ενεργοποίησης, τις οποίες ακολουθεί οξειδωτικός καταβολισμός με τη συμμετοχή ανοξικών δεκτών ηλεκτρονίων. Η μέθοδος της ακινητοποίησης χρησιμοποιείται για την μείωση της κινητικότητας βαρέων μετάλλων στους ρυπασμένους χώρους μέσω αλλαγής της φάσης ή της χημικής μορφής των τοξικών μετάλλων. Η επεξεργασία μέσω στερεοποίησης περιλαμβάνει ανάμιξη χημικών αντιδραστικών στους μολυσμένους χώρους ή κατακάθισμα υδροξειδίων. Στους μολυσμένους χώρους οι μικροοργανισμοί κινητοποιούν τα βαρέα μέταλλα μέσω εκρόφησης, χηλίωσης, μεθυλίωσης και οξειδοαναγωγικής μεταμόρφωσης των τοξικών μετάλλων. Η πλήρης καταστροφή των βαρέων μετάλλων δεν είναι εφικτή, αλλά κατά τη διαδικασία αλλάζει ο αριθμός οξειδωσής τους ή οι οργανικές σύμπλοκες ενώσεις τους, κάτι που τους κάνει διαλυτά σε νερό, οδηγεί στο κατακάθισμά τους ή μειώνει την τοξικότητά τους. Κατά την εξυγίανση ρυπασμένων χώρων οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τα βαρέα μέταλλα και τα μικροστοιχεία ως τελικούς δέκτες οξυγόνου ή τα ανάγουν κατά τη διαδικασία αποτοξικοποίησης. Οι μικροοργανισμοί αφαιρούν τα βαρέα μέταλλα κατά τους μηχανισμούς που χρησιμοποιούν για την παραγωγή ενέργειας μέσω οξειδωαναγωγικών αντιδράσεων ή για την αντιμετώπιση των τοξικών μετάλλων μέσω ενζυμικών και μη ενζυμικών διαδικασιών. Οι δυο βασικοί μηχανισμοί για την ανάπτυξη ανθεκτικότητας στα βακτήρια είναι η αποτοξικοποίηση (μεταμόρφωση της τοξικής μορφής των μετάλλων και μετατροπή της σε μη απορροφήσιμη) και η ενεργή μεταφορά μέσω αντλιών εκροής για την απόρριψη των τοξικών μετάλλων από τα κύτταρα. Η κύρια οξειδωαναγωγική αντίδραση (οξειδωση και αναγωγή) πραγματοποιείται στα εδάφη μεταξύ των τοξικών μετάλλων και των μικροοργανισμών· οι μικροοργανισμοί έχουν τον ρόλο οξειδωτή των βαρέων μετάλλων, αφαιρώντας από αυτά ηλεκτρόνια, τα οποία ελκύονται από εναλλακτικούς δέκτες ηλεκτρονίων (νιτρικά, θειικά άλατα και οξείδια σιδήρου).

Σε αερόβιες συνθήκες το οξυγόνο δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων, ενώ σε αναερόβιες οι μικροοργανισμοί οξειδώνουν τους οργανικούς ρύπους, ανάγοντας δέκτες ηλεκτρονίων. Ένας μικροοργανισμός λαμβάνει την απαραίτητη για την αύξησή του ενέργεια, οξειδώνοντας οργανική ουσία, χρησιμοποιώντας Fe(III) ή Mn(IV) ως δέκτη ηλεκτρονίων. Η αναερόβια αποδόμηση οργανικών ρύπων ενεργοποιείται υπό υψηλότερη διαθεσιμότητα του Fe(III) για μικροβιακή αναγωγή. Η βιοαποδόμηση των χλωρινών από τους ρύπους εξελίσσεται με αναγωγική αποχλωρίωση, κατά την οποία ρύποι όπως χλωριωμένοι διαλυτές έχουν τον ρόλο δεκτών ηλεκτρονίων κατά την αναπνοή. Οι μικροοργανισμοί μειώνουν τον αριθμό οξειδωσης των μετάλλων και αλλάζουν την διαλυτότητά τους – όπως το Geobacter (είδος βακτηρίου που χαρακτηρίζεται με αναερόβια αναπνοή, το οποίο βρίσκεται υπό αναερόβιες

συνθήκες στα εδάφη και τα ιζήματα στα ύδατα), και ανάγουν το ουράνιο από διαλυτή (U^{6+}) σε αδιάλυτη μορφή (U^{4+}). Διάφορα συστήματα προστασίας (αποβολή, διαφοροποίηση, σχηματισμός σύμπλοκων ενώσεων και σύνθεση συνδετικών πρωτεϊνών και πεπτιδίων) ανακουφίζουν το στρες που προκαλούν τα βαρέα μέταλλα. Είναι γνωστό ότι αυτοί οι μεταγραφικοί παράγοντες για την συνένωση μετάλλων, μεσολαβούν στις διαδικασίες ορμονικής και οξειδωαναγωγικής μεταβίβασης σημάτων στα συμφραζόμενα της έκθεσης σε τοξικά μέταλλα (Cd, Zn, Hg, Cu, Au, Ag, Co, Ni και Bi).

1.1.2. Φυτοεξυγίανση βαρέων μετάλλων

Η φυτοεξυγίανση αποτελεί οικολογικά καθαρή τεχνολογία για εξυγίανση *in situ*, η οποία τροφοδοτείται από ηλιακή ενέργεια. Τα φυτά και οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται μαζί τους μπορούν να χρησιμεύουν για την μερική απομάκρυνση βαρέων μετάλλων ή για την πλήρη εξυγίανση εδαφών, κατακαθισμάτων, ιζημάτων, απόβλητων και υπόγειων υδάτων από ορισμένους ρυπαντές. Κατά την φυτοεξυγίανση βαρέων μετάλλων η αρχική φάση είναι η φυτοεξαγωγή, η απορρόφηση των βαρέων μετάλλων από το έδαφος ή τα ύδατα από τις ρίζες των φυτών και η μεταφορά και συσσώρευσή τους στη βιομάζα. Η μεταφορά μετάλλων στους βλαστούς και τα κλαδιά αποτελεί βιοχημική διαδικασία με μεγάλη σημασία για την αποτελεσματική φυτοεξαγωγή. Η επόμενη ως προς τη σημασία της διαδικασία φυτοεξυγίανσης είναι η φυτοδιήθηση, η οποία περιλαμβάνει την ριζοδιήθηση, την βλαστοδιήθηση και την καυλοδιήθηση. Έτσι τα μέταλλα απορροφούνται ή προσροφούνται, ελαχιστοποιώντας την κίνησή τους στο έδαφος και τα υπόγεια ύδατα. Παράλληλα η φυτοσταθεροποίηση και η φυτοακινητοποίηση περιορίζουν την κινητικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο περιβάλλον. Τα φυτά ακινητοποιούν τα βαρέα μέταλλα που βρίσκονται στα εδάφη μέσω ρόφησης από τις ρίζες, κατακρήμνιση, σχηματισμού σύμπλοκων ενώσεων και μείωσης της κατάστασης σθένους των μετάλλων στην ριζόσφαιρα. Ορισμένα βαρέα μέταλλα, όπως Hg και Se, μετά από την απορρόφησή τους από τα μολυσμένα εδάφη στα φυτά, μετατρέπονται σε πτητικές μορφές και εκβάλλονται στην ατμόσφαιρα. Αυτή η διαδικασία δεν αφαιρεί τα μέταλλα πλήρως, αλλά πιο πολύ τα μεταφέρει από ένα περιβάλλον (έδαφος ή νερό) σε άλλο (η ατμόσφαιρα), από όπου μπορούν ξανά να βρεθούν στο νερό και το έδαφος.

Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων μέσω φυτοεξυγίανσης, ιδιαίτερα με τη βοήθεια των φυτών-υπερσυσσωρευτών για την αποδόμηση και την αποτοξικοποίηση ρύπων, χαίρει ευρύτατου ενδιαφέροντος για την υψηλή αποτελεσματικότητα και την οικονομικότητά της. Τα κριτήρια που εφαρμόζονται κατά την υπερσυσσώρευση, καθορίζονται από το είδος του μετάλλου. Τα φυτά-υπερσυσσωρευτές παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε βαρέα

μέταλλα και καλύτερες ικανότητες συσσώρευσης σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτά. Η εφαρμογή των υπερσυσσωρευτών όμως περιορίζεται από τις δυσκολίες κατά την ανεύρεση τέτοιων φυτών, την αργή ανάπτυξή τους και την χαμηλή παραγωγή βιομάζας. Όλα αυτά κάνουν την διαδικασία χρονοβόρα και ως συνέπεια ακατάλληλη για χώρους με γρήγορο ρυθμό ρύπανσης ή για την επεξεργασία απόβλητων νερών. Οι ριζοσφαιρικοί μικροοργανισμοί όπως οι θυσσανοειδείς μυκόρριζες και τα ριζοβακτήρια, που παροτρύνουν την αύξηση των φυτών και με διάφορους μηχανισμούς παίζουν σημαντικό ρόλο για την ανθεκτικότητα σε μέταλλα, ευνοούν την ανάπτυξη σχεδίου φυτοεξυγίανσης με την επιλογή κατάλληλων πολυλειτουργικών συνδυασμών από μικροοργανισμούς της ριζόσφαιρας. Ίσως τον κύριο ρόλο στην φυτοεξυγίανση παίζει η ριζόσφαιρα και η απομάκρυνση των ρυπαντών πραγματοποιείται χάρη στην από κοινού δράση των φυτών και των μικροοργανισμών. Η βασική αιτία για την εντονότερη απομάκρυνση των μετάλλων στην ριζόσφαιρα ίσως είναι η αύξηση του αριθμού και την μεταβολικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών. Κατά την διαδικασία αποδόμησης στην ριζόσφαιρα η τοξικότητα των μετάλλων προς τα φυτά μπορεί να μειωθεί με τη χρήση βακτηρίων που ενθαρρύνουν την ανάπτυξη των φυτών – εδαφικοί μικροοργανισμοί που επηρεάζουν θετικά την ανάπτυξη των φυτών. Κατά την διαδικασία αυτή τα φυτά μπορούν να αυξήσουν κατά 10 – 100 φορές την μικροβιακή δραστηριότητα με διάφορες εκκρίσεις που περιέχουν υδατάνθρακες, αμινοξέα, φλαβονοειδή κ.α. Ως αντάλλαγμα τα ριζοσφαιρικά βακτήρια τους βοηθούν για την ανάπτυξη μεγαλύτερων ριζών, συμβάλλοντας έτσι για την καλύτερη επιβίωση των φυτών.

1.2. Βιοεξυγίανση οικοσυστημάτων, μολυσμένων με οργανικές ενώσεις

Το αργό πετρέλαιο και τα προϊόντα διύλισης του είναι η βασική πηγή οργανικών ενώσεων που μολύνουν τα οικοσυστήματα. Το πετρέλαιο αποτελείται από τρία βασικά κλάσματα υδρογονανθράκων (παραφίνη, ναφτένια και αρωματικοί). Κάθε ένα συνήθως αποτελείται από εκατοντάδες διαφορετικά μόρια υδρογονανθράκων και δεν έχει σταθερή σύσταση. Για αυτό το λόγο τα κλάσματα δεν έχουν την ίδια πτητικότητα, βιοδιαθεσιμότητα, τοξικότητα, αποδομησιμότητα και μακροπρόθεσμη σταθερότητα στο περιβάλλον. Η αποφυγή των διαρροών κατά την κατεργασία και την μεταφορά του πετρελαίου είναι δύσκολη. Αυτό το περίπλοκο μείγμα ενώσεων αποτελεί τεράστια πρόκληση όταν γίνεται λόγος για ανάπτυξη εφικτών στρατηγικών βιοεξυγίανσης.

Αφού έχουν καταλήξει στο περιβάλλον, οι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου μπορούν να προξενήσουν ζημιές με μερικούς τρόπους. Η αρχική τους βιολογική δράση συνίσταται στο γεγονός ότι το στρώμα πετρελαίου αποκλείει το νερό, τις θρεπτικές ουσίες, το οξυγόνο και

την πρόσβαση του φωτός. Η κυτταροτοξική και μεταλλαξιγόνος επίδραση των υδρογονανθράκων οδηγεί σε μακροπρόθεσμες συνέπειες από την ρύπανση. Μια τοξική ένωση με υψηλότερη βιοδιαθεσιμότητα παρουσιάζει, από τη μία, ισχυρότερες βλαβερές δράσεις, από την άλλη όμως χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη βιοαποδομησιμότητα. Αντιθέτως, το γερά προσροφημένο κλάσμα έχει χαμηλότερη τοξικότητα, αλλά και είναι δυσκολότερο για καθαρισμό. Αυτός ο βασικός κανόνας έχει σχέση με τον σχεδιασμό βιολογικών στρατηγικών για τον καθαρισμό μολυσμένων εδαφών ή ιζημάτων, γιατί οι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου τείνουν να προσροφούνται ισχυρά σε τέτοια περιβάλλοντα.

Η επιλογή κατάλληλης στρατηγικής εξυγίανσης λαμβάνει υπόψη τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μολυσμένου βασικού περιβάλλοντος και τις διαστάσεις και την ηλικία της διαρροής. Σκοπός της βιοεξυγίανσης είναι το ξεπέραςμα των περιοριστικών παραγόντων, οι οποίοι επιβραδύνουν την βιοαποδόμηση. Η βιοεξυγίανση οργανικών ενώσεων μπορεί να επιτευχθεί με επεξεργασία είτε *in situ*, είτε *ex situ*. Κατά τις μεθόδους *in situ* η οργανική μόλυνση επεξεργάζεται επί τόπου. Οι τεχνολογίες *ex situ* προϋποθέτουν την μετακίνηση του μολυσμένου εδάφους σε χώρο όπου μπορεί να κατασκευαστεί κατάλληλο σύστημα επεξεργασίας για την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων. Στην περίπτωση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου υπάρχουν τέσσερα δυνατά σενάρια:

1. Η υπερβολικά μεγάλη ποσότητα του άνθρακα ως αποτέλεσμα των υδρογονανθράκων στο περιβάλλον οδηγεί σε ανεπάρκεια των υπόλοιπων θρεπτικών ουσιών. Η εισαγωγή αζώτου και φωσφόρου μπορεί να αποκαταστήσει την ισορροπία και να αυξήσει την ταχύτητα της βιοαποδόμησης.
2. Η ανεπαρκής ποσότητα προσβάσιμου οξυγόνου μειώνει την ταχύτητα της βιοαποδόμησης. Η ανεπάρκεια οξυγόνου κατά την αερόβια αποδόμηση υδρογονανθράκων μπορεί να ξεπεραστεί με την παροχή οξυγόνου ή με απλή ανάμιξη.
3. Χαμηλή βιοδιαθεσιμότητα των υδρογονανθράκων. Η πρόσθεση οικολογικά καθαρών επιφανειοδραστικών ενεργών ουσιών (όπως τα μη τοξικά και βιοαποδομήσιμα επιφανειοδραστικά που συντίθενται από τους μικροοργανισμούς και τα φυτά) μπορεί να βελτιώσει την διαλυτότητα και ως αποτέλεσμα – την βιοδιαθεσιμότητα των υδρογονανθράκων.
4. Αναποτελεσματικό καταβολικό δυναμικό των φυσικών μικροβιακών κοινωνιών. Η εισαγωγή καθαρής κυτταροκαλλιέργειας ή κοινωνίας μικροοργανισμών που αποδομούν τους υδρογονάνθρακες, μπορεί να αυξήσει την ταχύτητα αποδόμησης.

1.2.1. Μικροβιολογική βιοεξυγίανση οργανικών ρυπαντών

Οι βασικές στρατηγικές εξυγίανσης μολυσμένων με υδρογονάνθρακες εδαφών *in situ* είναι η βιοδιέγερση, η βιοαύξηση και ο βιοαερισμός.

Η διαδικασία βιοδιέγερσης περιλαμβάνει την ενίσχυση του μεταβολισμού των αυτοχθόνων μικροοργανισμών μέσω διαχείρισης των παραγόντων του περιβάλλοντος και των θρεπτικών ουσιών. Όταν οι αυτόχθονες μικροβιακές κοινότητες δεν κατέχουν το απαραίτητο καταβολικό δυναμικό, για την πραγματοποίηση βιοαύξησης είναι απαραίτητη η εισαγωγή αυτοχθόνων ή εξωγενών μικροοργανισμών, οι οποίοι αποδομούν υδρογονάνθρακες. Με σκοπό την αύξηση του αερόβιου μεταβολισμού των οργανικών ενώσεων εφαρμόζεται βιοαερισμός μέσω δικτύου διάτρητων σωλήνων για την παροχή αέρα (είτε παθητική, είτε μέσω αναγκαστικού αερισμού).

Οι πιο διαδεδομένες τεχνολογίες για βιοεξυγίανση μολυσμένων με πετρέλαιο εδαφών *ex situ* είναι οι βιοσωροί, η κομποστοποίηση και η αγροκαλλιέργεια σε ελεγχόμενες συνθήκες (landfarming). Ο σκοπός τους είναι η αποδόμηση υδρογονανθράκων με την πρόσθεση φθηνών θρεπτικών ουσιών και οξυγόνου.

Κατά την αγροκαλλιέργεια η ελεγχόμενη διανομή οργανικών αποβλήτων στην επιφάνεια του εδάφους επιτρέπει στους αυτόχθονους μικροοργανισμούς να αποδομήσουν τους οργανικούς ρύπους σε αερόβιες συνθήκες. Αυτή είναι μια από τις πιο συχνές τεχνολογίες εξυγίανσης εδαφών, μολυσμένων με υδρογονάνθρακες πετρελαίου. Η τεχνολογία περιλαμβάνει την επεξεργασία λεπτού στρώματος μολυσμένου εδάφους (με πάχος έως 1.0 μ) σε περιφραγμένο χώρο, κατά την οποία παρέχονται θρεπτικές ουσίες και διεξάγεται αερισμός του εδάφους μέσω τακτικού οργώματος με στόχο την ενεργοποίηση της βιοαποδόμησης των υδρογονανθράκων του πετρελαίου και την μετατροπή τους σε πτητικές μορφές. Οι στρατηγικές επεξεργασίας διαφέρουν ανάλογα με τους χώρους αγροκαλλιέργειας και προσαρμόζονται στις ιδιαιτερότητες του τόπου όπως κλίμα, τοποθεσία, είδος του εδάφους και θερμοκρασία. Μπορούν να προσθέτουν θρεπτικά βελτιωτικά, ρυθμιστικά διαλύματα του Ph και διογκωτικά μέσα για την διευκόλυνση του αερισμού των συνυποστρωμάτων, του μικροβιακού μεταβολισμού ή των βακτηριακών εμβολιασμών και μπορούν να αυξήσουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα της βιοεξυγίανσης.

Οι βιοσωροί και η υπαίθρια κομποστοποίηση σε αύλακες περιλαμβάνουν ανάμιξη του μολυσμένου εδάφους με οργανικό υλικό για διογκωτικό μέσο. Αυτό το μείγμα ευνοεί την μικροβιακή δραστηριότητα, καθώς βελτιώνει την μηχανική δομή του εδάφους, τον αερισμό και τη διατήρηση της υγρασίας. Η βασική διαφορά ανάμεσα στις δυο τεχνολογίες είναι ο αερισμός και η μεθοδολογία. Ενώ τα κομπόστ αερίζονται μέσω περιοδικής αναστροφής του

μείγματος του εδάφους και του διογκωτικού μέσου μέσω μετατροποποιημένου αναστροφέα , στους βιοσωρούς ο αέρας προμηθεύεται μέσω δικτύου σωλήνων. Οι βιοσωροί και η υπαίθρια κομποστοποίηση εφαρμόζονται με επιτυχία για την εξυγίανση ευρύ φάσματος ρύπων.

1.2.2. Φυτοεξυγίανση οργανικών ρύπων

Η φυτοεξυγίανση στηρίζεται σε βασικές φυσιολογικές διαδικασίες που εξελίσσονται στα ανώτερα φυτά και τους συνδεδεμένους με αυτά μικροοργανισμούς, όπως διαπνοή, φωτοσύνθεση, μεταβολισμός και ανόργανη θρέψη. Τα φυτά παίζουν τον ρόλο συστημάτων άντλησης και διήθησης με ηλιακή ενέργεια, απορροφώντας ρύπους με τις ρίζες τους και μεταφέροντας/μετατοπίζοντάς τους σε διάφορους φυτικούς ιστούς, όπου υποβάλλονται σε μεταβολισμό, δέσμευση ή μεταμόρφωση σε πτητικές μορφές. Η φυτοεξυγίανση υπολογίζει στις ρίζες των φυτών, οι οποίες ευνοούν την μικροβιακή δραστηριότητα, εκκρίνοντας μεταβολικά προϊόντα και βελτιώνοντας τον αερισμό, κάτι που σε τελική ανάλυση ευνοεί την βιοαποδόμηση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου μέσω των μικροβιακών μεταβολικών δρόμων για αποδόμηση και συµμεταβολισμό. Η αποτελεσματικότητα της φυτοεξυγίανσης διαφέρει ανάλογα με την συγκέντρωση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου, το βάθος της ρύπανσης, τις κλιματικές συνθήκες και την εδαφική υγρασία στο χώρο, γιατί όλα αυτά επηρεάζουν την ανάπτυξη των φυτών. Οι ρίζες των φυτών εισχωρούν βαθιά στο έδαφος, τα ιζήματα και τα ύδατα και είναι σε θέση να απορροφούν οργανικές ενώσεις και ανόργανες ουσίες, να σταθεροποιούν και να συνενώνουν ουσίες στην επιφάνειά τους και κατά την αλληλεπίδρασή τους με τους μικροοργανισμούς στην ριζόσφαιρα. Οι ουσίες, που έχουν απορροφηθεί, μπορούν να μεταφερθούν, να συσσωρευθούν, να μετατραπούν ή να αποθηκευτούν σε διάφορα κύτταρα και ιστούς του φυτού. Και, τέλος, τα εναέρια μέρη του φυτού μπορούν να ανταλλάζουν αέρια με την ατμόσφαιρα, κάτι που αποτελεί προϋπόθεση για την αποδοχή και την εκπομπή μορίων.

1.3. Σύγχρονες στρατηγικές βιοεξυγίανσης

Μια σύγχρονη στρατηγική βιοεξυγίανσης είναι η χρήση γενετικά μεταλλαγμένων οργανισμών (ΓΜΟ) – μικροοργανισμών και φυτών - για τον καθαρισμό μολυσμένου περιβάλλοντος. Για πρώτη φορά αυτή η βιοτεχνολογική μέθοδος αναφέρεται στις αρχές της δεκαετίας του '90 του 20^{ου} αιώνα (Fulekar, 2009). Τώρα οι επιστήμονες εφαρμόζουν την γενετική μηχανική για την αύξηση της ικανότητας ενός οργανισμού να μεταβάλλει ορισμένες ουσίες όπως, π.χ., υδρογονάνθρακες και φυτοφάρμακα. Αυτή η μέθοδος ερευνείται εντατικά για την βελτίωση της αποδόμησης επικίνδυνων αποβλήτων υπό εργαστηριακές συνθήκες. Οι γενετικά μεταλλαγμένοι οργανισμοί κατέχουν υψηλότερο δυναμικό αποδόμησης και έχουν

ήδη χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την αποδόμηση διάφορων ρυπαντών υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Η τεχνολογία της γενετικής μηχανικής έχει πια εφαρμοστεί σε μικροοργανισμούς και φυτά ως μια σύγχρονη μέθοδος βιοεξυγίανσης.

1.3.1. Γενετικά μεταλλαγμένοι μικροοργανισμοί βιοεξυγίανσης

Η διαχείριση και η βελτιστοποίηση μικροβιακών διαδικασιών βιοεξυγίανσης αποτελεί περίπλοκο σύστημα πολλών παραγόντων. Οι παράγοντες περιλαμβάνουν: ύπαρξη πληθυσμού μικροοργανισμών, ικανών να αποδομούν τους ρυπαντές· ύπαρξη ρυπαντών που αποδομούνται από τον μικροβιακό πληθυσμό· παράγοντες του περιβάλλοντος. Ορισμένοι επιστήμονες ισχυρίζονται ότι η χρήση γενετικά μεταλλαγμένων μικροοργανισμών (ΓΜΜ) για την βιοεξυγίανση είναι πιο αποτελεσματική από την χρήση αυτοχθόνων μικροοργανισμών για τον ίδιο σκοπό.

1.3.2. Γενετικά μεταλλαγμένα φυτά βιοεξυγίανσης

Στη φύση πάνω από 450 είδη φυτών (χόρτα, ηλίανθος, καλαμπόκι, κάνναβη, λινάρι, μηδική, καπνός, ιτιά, ινδικό σινάπι, λεύκα, υάκινθος του νερού κ.α.) κατέχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν μέσα τους μέταλλα (Zn, Ni, Mn, Cu, Co και Cd), ημιμέταλλα (As) και αμέταλλα (Se). Επίσης, ο συνδυασμός των βιοτεχνολογικών μεθόδων με την βιοεξυγίανση αποτελεί μια αποτελεσματικότερη μέθοδο εξυγίανσης. Τα γενετικά μεταλλαγμένα φυτά (ΓΜΦ) έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία.

2. Προοπτικές

Οι ανασυνδυασμένες DNA τεχνολογίες επιτρέπουν τη δημιουργία αποτελεσματικών φυτών και μικροοργανισμών με ειδικές ιδιότητες για την εξυγίανση εδαφών, υδάτων και ενεργών ιζημάτων, οι οποίοι παρουσιάζουν αυξημένο δυναμικό για την αποδόμηση ευρύ φάσματος χημικών ρυπαντών. Οι οργανισμοί, καρπός της γενετικής μηχανικής, κατέχουν την ιδιότητα να αντέχουν σε δυσμενείς περιστάσεις στρες και μπορούν να χρησιμεύσουν ως βιοεξυγιαντές σε διάφορες και περίπλοκες συνθήκες του περιβάλλοντος.

Η γενετική μηχανική έχει αναπτύξει «μικροβιακούς βιοαισθητήρες» για την γρήγορη και ακριβή μέτρηση του βαθμού ρύπανσης ορισμένου χώρου. Έχει δημιουργηθεί μια ποικιλία βιοαισθητήρων για την αξιολόγηση της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων και ημιμετάλλων όπως Hg, Cd, Ni, Cu και As. Τα ενδόφυτα και τα ριζοσφαιρικά βακτήρια που προσφέρει η γενετική μηχανική για την αποδόμηση ρύπων στα εδάφη από κοινού με τα φυτά θεωρούνται μια από τις υποσχόμενες νέες τεχνολογίες για την εξυγίανση χώρων, ρυπασμένων με μέταλλα. Έχει επιδειχθεί πως βακτήρια όπως *Escherichia coli* και *Moreaxella* sp., τα οποία

παράγουν φυτοχελατίνη, συσσωρεύουν κατά 25 φορές περισσότερο Cd και Hg σε σχέση με τα φυσικά στελέχη.

Ο βασικός περιορισμός της τεχνολογίας φυτοεξυγίανσης είναι η συσσώρευση ρυπαντών και μεταβολιτών τους στους ιστούς των φυτών – κάτι που συντομεύει τη ζωή των φυτών, καθώς και οδηγεί στην εκπομπή ρυπαντών στην ατμόσφαιρα ως συνέπεια της εξάτμισης. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με χειρισμό της ανθεκτικότητας σε μέταλλα και του δυναμικού των φυτών να συσσωρεύουν και αποδοθούν διάφορους ανόργανους ρυπαντές. Τα βακτηριακά γονίδια, υπεύθυνα για την αποδόμηση των μετάλλων, μπορούν να εισαχθούν σε φυτά, ώστε να επιτρέψουν την αποδόμηση των μετάλλων στους ιστούς των φυτών. Στο προσκήνιο τώρα είναι η εφαρμογή της γενετικά τροποποιημένης βιοεξυγίανσης, η οποία στηρίζεται σε φυτά που προορίζονται για διάφορα βαρέα μέταλλα, τα οποία μολύνουν το περιβάλλον, χάρη στον οικολογικά καθαρό χαρακτήρα της και τον χαμηλότερο κίνδυνο για την υγεία σε σχέση με τις φυσικοχημικές στρατηγικές, οι οποίες απειλούν σε μεγαλύτερο βαθμό το φυσικό περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου. Στα διαγονιδιακά φυτά ενεργούν διάφορα γονίδια μικροοργανισμών για την αποτοξικοποίηση και την συσσώρευση ανόργανων ρύπων. Οι χηλικοί συμπλοκοποιητές, οι οποίοι αποτοξικοποιούν μέταλλα, όπως π.χ. οι μεταλλοθειονίνες και οι φυτοχελατίνες, μπορούν να εξασφαλίσουν την ανθεκτικότητα του φυτού, αυξάνοντας την απορρόφηση, την μεταφορά και την συσσώρευση διάφορων βαρέων μετάλλων. Τα φυτά με γρήγορη ανάπτυξη, καθώς και εκείνα που παράγουν μεγάλη βιομάζα όπως η λεύκα, η ιτιά και η γιατρόφα, θα μπορούσαν να εφαρμοστούν τόσο για βιοεξυγίανση, όσο και για την παραγωγή ενέργειας. Ανάμεσα στα φυτά που αναπτύσσονται γρήγορα και παράγουν μεγάλη βιομάζα ευρύτερα έχει ερευνηθεί η λεύκα για την γρήγορη ανάπτυξη και το δυναμικό της να συσσωρεύει μεγάλη βιομάζα μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα (5–8 χρόνια). Πολλές από τις υβριδικές μορφές της λεύκας είναι γενετικά τροποποιημένες με γονίδια μεταβολισμού των μικροοργανισμών και με ειδικούς μεταφορείς για αυξημένη εξυγίανση. Για παράδειγμα, τα γονίδια για την ρεντουκτάση υδραργύρου (II) και την συνθετάση της γ -γλουτάμυλο-κυστεΐνης προσδίδουν αυξημένη ανθεκτικότητα σε Hg και Cd και Cu αντίστοιχα χάρη στην συσσώρευση αυτών των μετάλλων σε υψηλότερη συγκέντρωση. Τα γενετικά τροποποιημένα φυτά με πολλά εισηγμένα γονίδια θα συμβάλουν για την πλήρη αποδόμηση των ρυπαντών, ώστε η βιομάζα να μπορεί να αξιοποιηθεί πλήρως και να αποδώσει πρόσθετα οφέλη.

Οι στρατηγικές σχεδιασμένης βιοεξυγίανσης περιλαμβάνουν είτε την εισαγωγή αυξητικών παραγόντων (δότες/δέκτες ηλεκτρονίων) στην ριζόσφαιρα για την αναγωγή των βαρέων μετάλλων, είτε πρόσθεση θρεπτικών ουσιών στο μολυσμένο έδαφος για την παρότρυνση της

μικροβιακής ανάπτυξης και των ιδιοτήτων βιοεξυγίανσης των μικροοργανισμών ή των γενετικά μεταλλαγμένων φυτών. Ήδη εφαρμόζεται μια σειρά γενετικά μεταλλαγμένων βακτηρίων με την ικανότητα αναγωγής βαρέων μετάλλων μέσω της παραγωγής βελτιωμένων ενζύμων, όπως ρεντουκτάση του χρωμίου και του ουρανίου, σε ειδική ριζόσφαιρα για την πραγματοποίηση ορισμένης λειτουργίας. Γνωστά είναι επίσης γενετικά μεταλλαγμένα φυτά, τα οποία συμμετέχουν στην ριζοσφαιρική μετατροπή βαρέων μετάλλων.

Τα κύρια μειονεκτήματα της τεχνολογίας φυτοεξυγίανσης αφορούν την αποθήκευση και την συσσώρευση ρυπαντών στα φυτικά υλικά και την καθυστέρηση της διαδικασίας εξυγίανσης, η οποία συχνά δεν είναι ικανοποιητική σε περιπτώσεις ύπαρξης πολλών ρυπαντών στο μολυσμένο χώρο. Η λύση αυτών των προβλημάτων είναι στη συμβίωση μικροοργανισμού-φυτού στην ριζόσφαιρα ή στην εισαγωγή μικροοργανισμών ως ενδοφύτων, κάτι που θα επέτρεπε την αποδόμηση των ρύπων στους φυτικούς ιστούς. Ο πληθυσμός των μικροοργανισμών στην ριζόσφαιρα είναι πολύ υψηλότερος από εκείνο στα εδάφη χωρίς βλάστηση, κάτι που οφείλεται στην ευνοϊκή δράση των φυτών μέσω έκκρισης θρεπτικών ουσιών για τους μικροοργανισμούς. Αυτή η προσέγγιση έχει δοκιμαστεί υπό εργαστηριακές συνθήκες και αν αποδειχθεί πετυχημένη υπό πραγματικές συνθήκες, θα μπορούσε να διευκολύνει την πιο γρήγορη απομάκρυνση των ρυπαντών, κάτι που θα συνέβαλε και για την παραγωγή περισσότερης βιομάζας για την παραγωγή βιοενέργειας. Οι βασικές στρατηγικές για την εφαρμογή της βιοεξυγίανσης περιλαμβάνουν τις μεθόδους βιοδιέγερσης και βιοαύξησης που πραγματοποιούνται από ειδικούς μικροοργανισμούς από κοινού με φυτά.

Εκτός από τις παραπάνω στρατηγικές, η εξυγίανση βαρέων μετάλλων και μικροστοιχείων μπορεί να επιτευχθεί και με τη βοήθεια της νανοτεχνολογίας. Η χρήση νανομορίων, τα οποία βελτιώνουν την ικανότητα των μικροοργανισμών να απομακρύνουν ρυπαντές, ονομάζεται «νανοβιοεξυγίανση». Οι νανοτεχνολογίες όχι μόνο μειώνουν τις δαπάνες για τον καθαρισμό ρυπασμένων χώρων μεγάλης κλίμακας, αλλά και συντομεύουν το απαραίτητο χρόνο. Η «βιονανοτεχνολογία» ή η «νανοτεχνολογία μέσω βιοτεχνολογίας» είναι η παραγωγή νανο-αντικειμένων ή διλειτουργικών μακρομορίων που χρησιμεύουν ως εργαλεία για την παραγωγή ή τον χειρισμό νανο-αντικειμένων. Η μεγάλη φυσιολογική ποικιλία, οι μικρές διαστάσεις, η καταλληλότητα προς γενετική τροποποίηση και ελεγχόμενη καλλιέργεια κάνουν τα μικροβιακά κύτταρα ιδανικούς παραγωγούς νανο-αντικειμένων – ξεκινώντας από φυσικά προϊόντα όπως πολυμερή και μαγνητοσώματα και φτάνοντας έως τεχνητές πρωτεΐνες και πρωτεϊνικές δομές όπως ιόμορφες πρωτεΐνες και προσαρμοσμένα μεταλλικά σωματίδια. Αυτή η καινοτομική μέθοδος θα μπορούσε να γίνει ένα υποσχόμενο εργαλείο για την

αντιμετώπιση του όλο και σοβαρότερου προβλήματος της ρύπανσης του περιβάλλοντος με βαρέα μέταλλα και οργανικές ενώσεις.

3. Επιλογος

Η ρύπανση του περιβάλλοντος και η παγκόσμια αναθέρμανση είναι γεγονός. Η δραστηριότητα του ανθρώπου έχει μεγάλο ρόλο για αυτά τα προβλήματα. Αυτά αφορούν τον πληθυσμό σε όλο τον κόσμο. Οι άνθρωποι οφείλουν να αρχίσουν να αντιμετωπίζουν το περιβάλλον υπεύθυνα. Η εξυγίανση των απορριμμάτων είναι πολύ πιο δύσκολη από την παραγωγή τους. Ιδού γιατί καλύτερα να αποφεύγεται η συσσώρευση αποβλήτων παρά αυτά να επεξεργάζονται και καθαρίζονται ύστερα από την εκπομπή τους.

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Atlas R. M. (1995). Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation. *Marine Pollution Bulletin*. 31: 178-182.
- Baker A.J.M, Brooks R.R., (1989). Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery* 1:81-126.
- Boopathy R., (2000). Factors limiting bioremediation technologies. *Bioresource Technology* 74: 63-67.
- Brooks R.R., Lee J., Jaffre T., (1974). Some New Zealand and New Caledonian plant accumulators of nickel. *Journal of Ecology* 62: 493-499.
- Brooks R.R., Lee J., Reeves R.D., Jaffre T., (1977). Detection of nicheliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. *Journal of Geochemical Exploration* 7: 49-57.
- Camenzuli D., B. L. Freidman (2015). On-site and *in situ* remediation technologies applicable to petroleum hydrocarbon contaminated sites in the Antarctic and Arctic. *Polar Research* 34: 24492,
- Chaney R., 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.
- Ellis D.R., Salt D.E., (2003). Plants, selenium and human health. *Current Opinion in Plant Biology* 6: 273-279.

- Fuentes S, V. Méndez, P. Aguila, M. Seeger (2014). Bioremediation of petroleum hydrocarbons: catabolic genes, microbial communities, and applications. *Appl Microbiol Biotechnology* 98:4781–4794.
- Fulekar M.H., Geetha M, (2008). Bioremediation of chlorpyrifos by *Pseudomonas aeruginosa* using scale up technique. *Journal of Applied Biosciences*, 12: 657-660.
- Fulekar M.H., (2009). Bioremediation of fenvalerate by *Pseudomonas aeruginosa* in a scale up bioreactor. *Romanian Biotechnological Letters*, 14 (6): 4900-4905.
- Fulekar M.H., (2010). *Environmental Biotechnology*. CRC Press and Science Publisher, USA.
- Juwarkar A. A., S. K. Singh, A. Mudhoo. A comprehensive overview of elements in bioremediation. *Rev Environ Sci Biotechnol* (2010) 9:215–288
- Kang J. W. (2014). Removing environmental organic pollutants with bioremediation and phytoremediation. *Biotechnol Lett* 36:1129–1139.
- Mani D. and C. Kumar (2014). Biotechnological advances in bioremediation of heavy metals contaminated ecosystems: an overview with special reference to phytoremediation. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11:843–872.
- Milner M.J., Kochian L.V., (2008). Investigating heavy-metal hyperaccumulation using *Thlaspi caerulescens* as a model system. *Annals of Botany*. 102: 3-13.
- Newman L. A., C. M. Reynolds (2004). Phytodegradation of organic compounds. *Current Opinion in Biotechnology*. 15:225–230.
- Pandey B. and Fulekar M.H., (2012). Bioremediation technology: A new horizon for environmental clean-up. *Biology and Medicine*, 4 (1): 51-59, 2012
- Rayu S., D. G. Karpouzas, B. K. Singh (2012). Emerging technologies in bioremediation: constraints and opportunities. *Biodegradation* 23:917–926
- Reeves R.D., (2006). Hyperaccumulation of trace elements by plants. In Morel J.L., Echevarria G., Goncharova N., eds. *Phytoremediation of metal-contaminated soil*. NATO science series:IV:earth and environment sciences. 68:New York, NY, USA:Springer,1-25.
- Reeves R.D., Baker A.J.M., (2000). Metal accumulating plants. In Raskin I. Ensley B.D. eds. *Phytoremediation of toxic metals:using plants to clean up the environment*. New York, NY, USA: John Wiley, 193-229.