

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΩΝ
ΓΕΩΠΟΝΩΝ



TECHNOLOGICAL
EDUCATIONAL
INSTITUTE *of* CRETE
SCHOOL *of* AGRICULTURE
FOOD AND NUTRITION
DEPARTMENT *of* AGRICULTURE

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΛΑΧΑΝΟΚΟΜΙΚΑ
ΕΙΔΗ»**

“BIOACCUMULATION OF HEAVY METALS IN VEGETABLES”

ΓΑΛΑΝΑΚΗ ΕΛΠΙΔΑ-ΚΑΛΛΙΟΠΗ

ΜΑΙΟΣ, 2019

ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

ΚΑΘ. ΓΟΥΜΕΝΑΚΗ ΕΛΕΝΗ

ΚΑΘ. ΠΑΠΑΔΑΚΗ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

ΚΑΘ. ΤΣΑΝΙΚΛΙΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

**ΤΟ ΕΡΓΟ ΑΥΤΟ ΥΛΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΛΑΧΑΝΟΚΟΜΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ
ΒΙΟΛΟΓΙΑΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΩΝ ΓΕΩΠΟΝΩΝ, ΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΤΟΥ ΤΕΙ ΚΡΗΤΗΣ**

Στον πατέρα μου, για όλα όσα μου χάρισες
ένα μεγάλο ευχαριστώ...

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή ξεκίνησε και ολοκληρώθηκε στο εργαστήριο Λαχανοκομίας και Περιβαλλοντικής Βιολογίας του τμήματος Τεχνολόγων Γεωπόνων της Σχολής Τεχνολογίας Γεωπονίας & Τεχνολογίας Τροφίμων, του ΤΕΙ Κρήτης με την επιστημονική υποστήριξη του εργαστηρίου Λαχανοκομίας και Περιβαλλοντικής Βιολογίας. Αυτή τη στιγμή που το έργο έχει ολοκληρωθεί και ένα κεφάλαιο σπουδαίων γνώσεων και εμπειριών κλείνει θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κ. Ελένη Γουμενάκη για το έναυσμα που μου έδωσε στην γνώση, την ευκαιρία να εργαστώ στο εργαστήριό της και να προσπαθήσω να φέρω σε πέρας ένα, όπως αποδείχθηκε, δύσκολο έργο. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την στήριξη και ενίοτε για την βοήθεια που μου πρόσφαιραν.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	6
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	7
ΛΙΣΤΑ ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΩΝ	9
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	10
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	14
1.1.1 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ	18
1.1.2 ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΙΣΤΟΡΙΑ.....	20
1.1.3 ΜΕΛΛΟΝ.....	30
1.2 ΣΚΟΠΟΙ ΤΗΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	31
2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	32
2.2 ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ.....	35
2.2.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ	37
2.2.2 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΗΣ ΠΗΓΗΣ.....	38
2.2.2.1 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ.....	38
2.2.2.2 ΓΕΩΡΓΙΑ.....	38
2.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ.....	46
2.4 ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΦΟΡΑ ΚΥΡΙΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	48
2.4.1 ΜΟΛΥΒΔΟΣ.....	49
2.4.2 ΚΑΔΜΙΟ	50
2.4.3 ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ.....	51
2.4.4 ΑΡΣΕΝΙΚΟ	52
2.4.5 ΧΡΟΜΙΟ	53
2.4.6 ΝΙΚΕΛΙΟ.....	54
2.4.7 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ.....	56
2.4.8 ΧΑΛΚΟΣ.....	56
2.4.9 ΒΗΡΥΛΛΙΟ	57
2.4.10 ΒΑΝΑΔΙΟ.....	57
3 ΛΑΧΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	58
3.1 ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΛΑΧΑΝΙΚΑ	58
3.1.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ	60
3.1.2 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ.....	65
3.1.3 ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	69
3.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	73
3.2.1 ΜΕΤΑΛΛΟΦΥΤΑ	75
4 ΑΝΘΡΩΠΟΣ ΚΑΙ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	78
4.1 ΣΧΕΣΗ ΑΝΘΡΩΠΟΥ ΜΕ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	78
4.1.1 ΕΙΣΟΔΟΣ ΚΑΙ ΠΟΡΕΙΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ	79
4.2 ΚΥΡΙΕΣ ΑΣΘΕΝΕΙΕΣ ΣΥΝΔΕΔΕΜΕΝΕΣ ΜΕ ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	85

4.2.1	ΜΟΛΥΒΔΟΣ.....	86
4.2.2	ΚΑΔΜΙΟ.....	89
4.2.3	ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ.....	91
4.2.4	ΑΡΣΕΝΙΚΟ.....	93
4.2.5	ΧΡΩΜΙΟ.....	95
4.2.6	ΝΙΚΕΛΙΟ.....	95
4.2.7	ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ.....	96
4.2.8	ΧΑΛΚΟΣ.....	97
4.2.9	ΜΑΓΓΑΝΙΟ.....	97
4.2.10	ΒΗΡΥΛΛΙΟ.....	97
4.2.11	ΒΑΝΑΔΙΟ.....	98
4.2.12	ΚΟΒΑΛΤΙΟ.....	98
5	ΘΕΡΑΠΕΙΑ-ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ.....	99
5.1	ΦΥΤΟΘΕΡΑΠΕΙΑ.....	99
5.1.1	ΜΕΤΑΛΛΟΦΥΤΑ-ΥΠΕΡΣΥΣΣΟΡΕΥΤΕΣ.....	100
5.1.2	ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΘΕΡΑΠΕΙΑ.....	102
5.2	ΆΛΛΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΗΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	107
6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	110
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	115

ΛΙΣΤΑ ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΩΝ

Πίνακας 1: Οι συντομεύσεις που χρησιμοποιούνται μέσα στο κείμενο και στις Εικόνες /Σχήματα.

<i>Σύντμηση</i>	<i>Πλήρες όνομα</i>	<i>Σύντμηση</i>	<i>Πλήρες όνομα</i>
<i>Pb</i>	<i>Μόλυβδος</i>	<i>Ti</i>	<i>Τιτάνιο</i>
<i>Cd</i>	<i>Κάδμιο</i>	<i>Sb</i>	<i>Αντιμόνιο</i>
<i>Hg</i>	<i>Υδράργυρος</i>	<i>Bi</i>	<i>Βισμούθιο</i>
<i>As</i>	<i>Αρσενικό</i>	<i>Ga</i>	<i>Γάλλιο</i>
<i>Cr</i>	<i>Χρώμιο</i>	<i>La</i>	<i>Λανθάνιο</i>
<i>Ni</i>	<i>Νικέλιο</i>	<i>Os</i>	<i>Όσμιο</i>
<i>Zn</i>	<i>Ψευδάργυρος</i>	<i>Rn</i>	<i>Ρόδιο</i>
<i>Cu</i>	<i>Χαλκός</i>	<i>Ir</i>	<i>Ιρίδιο</i>
<i>Nn</i>	<i>Μαγγάνιο</i>	<i>Ru</i>	<i>Ρουθίνιο</i>
<i>Be</i>	<i>Βηρύλλιο</i>	<i>Ba</i>	<i>Βάριο</i>
<i>V</i>	<i>Βανάδιο</i>	<i>Sn</i>	<i>Κασσίτερος</i>
<i>Li</i>	<i>Λίθιο</i>	<i>Se</i>	<i>Σελήνιο</i>
<i>Sr</i>	<i>Στρόνιο</i>	<i>Te</i>	<i>Τελλάδιο</i>
<i>Al</i>	<i>Αργίλιο</i>	<i>Pd</i>	<i>Παλλάδιο</i>
<i>Ti</i>	<i>Τιτάνιο</i>	<i>Ag</i>	<i>Άργυρος</i>
<i>Hf</i>	<i>Άφνιο</i>	<i>Pt</i>	<i>Λευκόχρυσος</i>
<i>Zr</i>	<i>Ζιρκόνιο</i>	<i>Au</i>	<i>Χρυσός</i>
<i>W</i>	<i>Βολφράμιο</i>	<i>Re</i>	<i>Ρήνιο</i>
<i>Nb</i>	<i>Νιόβιο</i>	<i>Mo</i>	<i>Μολυβδαίνιο</i>
<i>Ta</i>	<i>Ταντάλιο</i>	<i>UNFCCC</i>	<i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i>
<i>WHO</i>	<i>World Health Organization</i>	<i>IPCC</i>	<i>Intergovernmental Panel on Climate change</i>

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η κατανάλωση λαχανοκομικών προϊόντων είναι απαραίτητη για μια ισορροπημένη διατροφή καθώς περιέχουν πλήθος θρεπτικών συστατικών που συμμετέχουν καθοριστικά στη σωστή λειτουργία του μεταβολισμού και στη διατήρηση της υγείας. Πρόσφατα ερευνητικά αποτελέσματα έχουν δείξει σημαντική μείωση της ποσότητας και υποβάθμιση της ποιότητας των λαχανικών εξαιτίας της τοξικότητας που προκαλεί η συσσώρευση βαρέων μετάλλων. Τα βαρέα μέταλλα μεταξύ των ρύπων θεωρούνται από τα πλέον τοξικά και επικίνδυνα επειδή δεν διασπώνται εύκολα και παραμένουν για μεγάλο χρονικά διαστήματα στο περιβάλλον. Ακόμη συσσωρεύονται στους οργανισμούς και μέσω της τροφικής αλυσίδας ή/και του αέρα στον άνθρωπο. Η βιοσυσσώρευσή τους στον ανθρώπινο οργανισμό έχει συσχετιστεί με πολύ σοβαρά νοσήματα όπως καρκίνος, καρδιακές και αναπαραγωγικές τοξικότητες, τερατογένεση και γενετοξικότητα χωρίς να γνωρίζουμε επαρκώς όλες τις μακροπρόθεσμα βλαβερές επιδράσεις τους. Οι μέχρι σήμερα δημοσιευμένες μελέτες παρουσιάζουν την ιδιότητά της εκλεκτικής τους συσσώρευσης σε διάφορα όργανα όπως στο συκώτι ή τα νεφρά. Σαν μια ακόμη τρομακτική αλήθεια υποστηρίζεται ότι γίνεται μεταφορά στα έμβρυα μέσω της κύησης ή/και του θηλασμού ενώ συνδέονται και με την σωστή λειτουργία του εγκεφάλου των παιδιών.

Η συσσώρευση βαρέων μετάλλων στους φυτικούς ιστούς μπορεί να προκαλέσει παρεμπόδιση βασικών φυσιολογικών λειτουργιών των φυτών με ή χωρίς μορφολογικές αλλοιώσεις, βιοχημικές αλλαγές και διαφοροποιήσεις των μεταβολιτών και της έκφρασης γόνων. Η είσοδος στους φυτικούς ιστούς γίνεται με απορρόφηση από το ριζικό σύστημα, συνήθως μετά από συμπλοκοποίησή τους με άλλα στοιχεία στο εδαφικό διάλυμα, ή/και από τα στομάτια των φυτών, ως υδρατμοί ή αιωρούμενα σωματίδια. Η συνεχιζόμενη ανθρωπογενής ρύπανση από τη βιομηχανική δραστηριότητα και την μη ορθολογική χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων στη γεωργία, αυξάνει την ανησυχία επιστημόνων και καταναλωτών για τη συσσώρευση βαρέων μετάλλων σε γεωργικά εδάφη και τη μεταφορά τους στα παραγόμενα τρόφιμα. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων το φυτικό κύτταρο καταφεύγει σε μηχανισμούς αποφυγής της τοξικότητας όπως αποκλεισμό μετάλλων, μετατόπιση και συμπλοκοποίησή τους στο κυτταρόπλασμα. Μέταλλα όπως Fe, Cu, Cr, V και Co συμμετέχουν άμεσα στην παραγωγή ενεργών ριζών οξυγόνου (ROS). Σε άλλη ομάδα

όπως τα Hg, Cd και Ni το αρχικό μονοπάτι της τοξικότητάς τους είναι η ποσοτική μείωση του γλουταθείου και η δημιουργία δεσμών με τις σουλφυδρικές ομάδες των πρωτεϊνών. Το μεταλλοειδές As θεωρείται ότι δεσμεύεται απευθείας με κρίσιμης σημασίας θειόλες παρόλο που έχουν προταθεί και άλλοι μηχανισμοί συμπεριλαμβανομένης της δημιουργίας H₂O₂. Οι ζημιές που έχουν καταγραφεί στον φωτοσυνθετικό μηχανισμό αποδίδονται, επιπλέον των προαναφερθέντων, σε άμεσες αντιδράσεις των μετάλλων με τη φωτοσυνθετική πρωτεΐνη Rubisco (Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase). Ενδιαφέρον ακόμη παρουσιάζουν η υπεροξειδωση λιπιδίων των θυλακοειδών μεμβρανών, η απώλεια φωτοσυνθετικών χρωστικών και η αποικοδόμηση πρωτεϊνών που συχνά προκαλείται. Τα μεταλλικά κατιόντα τροποποιούν τη δομική οργάνωση και τις φωτοχημικές αντιδράσεις των χλωροπλαστών ενώ παράλληλα ευνοείται ο σχηματισμός ROS. Η ποσότητα των μετάλλων που προσλαμβάνει ένα φυτό έχει συσχετιστεί με το είδος, τη μορφή και την κινητικότητα του μετάλλου, τη σύσταση του εδαφικού διαλύματος, όσον αφορά και την παρουσία άλλων στοιχείων, το pH, την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και την εδαφική υγρασία. Τα καλλιεργούμενα είδη παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στον τρόπο που απορροφούν βαρέα μέταλλα εξαιτίας της διαφοροποίησης των χαρακτηριστικών ανάπτυξης των φυτών, των γενετικών χαρακτηριστικών, των φυσιολογικών ιδιοτήτων, των μορφολογικών-ανατομικών χαρακτηριστικών και των μηχανισμών μεταφοράς των διαφορετικών ιόντων. Όμως υπάρχουν και κάποιοι ερευνητές οι οποίοι διαφοροποιούν τη μεταφορά στους καρπούς με τις ιδιότητες του εδάφους όπως pH, οργανική ουσία ή δομή.

Οι καλλιεργητικές τεχνικές που υιοθετούνται είναι πιθανόν να οξύνουν ή να αμβλύνουν τη βιοσυσσώρευση των βαρέων μετάλλων στα καταναλισκόμενα μέρη των φυτών. Για αυτό τον σκοπό αγρονομικές πρακτικές όπως το σύστημα διαχείρισης λιπασμάτων και νερού, η χρήση μικροοργανισμών, ο εμβολιασμός και η αμειψισπορά μπορούν να επηρεάσουν τη βιοδιαθεσιμότητα και τη συσσώρευση βαρέων μετάλλων στα λαχανικά. Απαιτούνται περαιτέρω έρευνες για να διαπιστωθούν οι διακυμάνσεις της πρόσληψης μετάλλων σε περισσότερα είδη λαχανικών και οι κατευθυντήριες γραμμές για την εκτίμηση επικινδυνότητας, ώστε να επισημανθούν και να ελαχιστοποιηθούν οι δυνητικοί κίνδυνοι για την υγεία από την βρώση λαχανικών που περιέχουν υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων.

Λέξεις κλειδιά: βαρέα μέταλλα, μεταλλοειδή, αβιοτική καταπόνηση, βιοσυσσώρευση, μόλυβδος, κάδμιο, υδράργυρος, αρσενικό, χρώμιο, νικέλιο, ψευδάργυρος, χαλκός

ABSTRACT

Consumption of vegetable products is essential for a balanced diet and they are decisively involved in the proper functioning of metabolism and in maintaining health. Recent research results have shown a significant reduction in the quantity and degradation of the quality of vegetables due to the toxicity caused by the accumulation of heavy metals. Heavy metals among pollutants are considered to be the most toxic and dangerous because they are not easily decomposed and remain for long periods of time in the environment. They also accumulate in organisms through the food chain or the air in humans. Their bioaccumulation in the human body has been associated with very serious diseases such as cancer, cardiac and reproductive toxicities, teratogenicity and genotoxicity without knowing sufficiently all their long-term harmful effects. Up to now published studies show their selective accumulation in various organs such as the liver or kidneys. As another frightening truth it is argued that it is transported to the embryos through pregnancy and/or breastfeeding while they are also associated with the proper functioning of the children's brain.

Accumulation of heavy metals in plant tissues can cause inhibition of basic physiological functions of plants with or without morphological alterations, biochemical changes, and differentiation of metabolites and germ expression. Entry into plant tissues is by absorption from the root system, usually after complexation with other elements in the soil solution and/or from plant stems such as water vapor or suspended particles. Continued anthropogenic pollution from industrial activity and the unusual use of pesticides and fertilizers in agriculture raises the concern of scientists and consumers about the accumulation of heavy metals in agricultural soils and their transport to manufactured foods. At low metal concentrations the plant cell resorts to mechanisms to avoid toxicity such as metal blocking, displacement and complexation in the cytoplasm. Metals such as Fe, Cu, Cr, V and Co are directly involved in the production of active oxygen radicals (ROS). In another group such as Hg, Cd and Ni their initial pathway of toxicity is the quantitative reduction of glutathione and the formation of bonds with the sulfhydryl groups of the proteins. As metalloid is believed to be directly bound to critical thiols, although other mechanisms including the formation of H_2O_2 have been proposed. The damage recorded in the photosynthetic mechanism is attributed, in addition to the above, to direct reactions of the metals with Rubisco's photosynthetic protein (Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase). Also an

interesting fact is that they may cause lipid peroxidation of follicular membranes, loss of photosynthetic pigments and protein degradation. Metallic cations modify the structure and photochemical reactions of chloroplasts while favoring ROS formation. The amount of metals involved in a plant has been associated with the species, shape and mobility of the metal, the composition of the soil solution, and the presence of other elements, pH, organic matter content and soil moisture. Cultivated species exhibit significant differences in the way they absorb heavy metals due to the differentiation of plant growth characteristics, genetic characteristics, physiological properties, morphological-anatomical characteristics and mechanisms of transport of different ions. But there are also some researchers who differentiate the transfer to fruit with soil properties such as pH, organic substance or structure.

Cultivation techniques adopted are likely to exacerbate or mitigate the bioaccumulation of heavy metals in the consumed parts of plants. For this purpose, agronomic practices such as the fertilizer and water management system, the use of micro-organisms, vaccination and crop rotation can affect the bioavailability and accumulation of heavy metals in vegetables. Further research is needed to detect variations in the intake of metals in more vegetables and the risk assessment guidelines to highlight and minimize the potential health risks of eating vegetables containing high levels of heavy metals.

Key words: heavy metals, metalloids, abiotic stress, bioaccumulation, lead, cadmium, mercury, arsenic, chromium, nickel, zinc, copper

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αλματώδης τεχνολογική ανάπτυξη των τελευταίων δύο αιώνων μαζί με τα οφέλη της για τον ανθρώπινο πολιτισμό συνδέεται με μία σειρά γεγονότων οικολογικής καταστροφής του πλανήτη μας (Γεντεκάκης, 2010). Ολοένα και περισσότερες καταγραφές σκιαγραφούν την επιβάρυνση του περιβάλλοντος από ρύπους οι οποίοι αυξάνονται με τρομακτικούς ρυθμούς. Οι αναφερόμενοι ως ρύποι αφορούν ένα υλικό, μόριο ή σωματίδιο που προστίθεται στο αέριο, υδάτινο ή στερεό περιβάλλον και το οποίο έχει μακροπρόθεσμα ή βραχυπρόθεσμα επιπτώσεις στο οικοσύστημα χωρίς να γίνονται πάντα εύκολα αντιληπτές οι αλλαγές (Γεντεκάκης, 2010). Όλες αυτές οι παράμετροι συνιστούν τους κύριους γενεσιουργούς παράγοντες της περιβαλλοντικής κρίσης την οποία και διανύουμε ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες. Οι επακόλουθοι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι που έπονται της κρίσης προβληματίζουν την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα για τον ζοφερό αντίκτυπο που επιφέρουν στο οικοσύστημα και στην δημόσια υγεία ειδικότερα (Karagkouni et al., 2015). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) εκτιμά ότι το ένα τρίτο των ασθενειών που αντιμετωπίζει σήμερα η ανθρωπότητα συνιστά αποτέλεσμα της παρατεταμένης έκθεσης του ανθρώπινου οργανισμού στην υφιστάμενη περιβαλλοντική ρύπανση (WHO, 2014). Η ρύπανση του αέρα από τη χρήση στερεών καυσίμων και η αστική ατμοσφαιρική ρύπανση εκτιμάται ότι είναι υπεύθυνη για 3,1 εκατομμύρια πρόωρους θανάτους παγκοσμίως κάθε χρόνο και 3,2% για το παγκόσμιο βάρος των ασθενειών. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι έχουν συνδεθεί με μια σειρά αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία, συμπεριλαμβανομένων των λοιμώξεων του αναπνευστικού συστήματος, των καρδιαγγειακών παθήσεων και του καρκίνου του πνεύμονα. Περισσότερο από το ήμισυ της υγειονομικής επιβάρυνσης από την ατμοσφαιρική ρύπανση

βαραίνει τους κατοίκους της αναπτυσσόμενες χώρες (WHO, 2010).

Τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους επειδή δεν διασπώνται και με την είσοδό τους στους εδαφικούς πόρους μεταφέρονται με μορφές οξειδωσης έχοντας ικανότητα συσσώρευσης και παραμονής στο περιβάλλον για χιλιάδες χρόνια. Η είσοδο τους γίνεται κυρίως από την ατμοσφαιρική εναπόθεση και μέσω των υδάτων. Τα αποτελέσματα της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων αφορούν όλο το οικοσύστημα. Αρκετές μελέτες υποστηρίζουν την σύνδεση μεταξύ της εδαφικής ρύπανσης, με βαρέα μέταλλα, και της εμφάνισης αιματολογικών διαταραχών και αναπνευστικών νοσημάτων μεταξύ άλλων χρόνιων ή οξείων βλάβων ανάλογα την έκθεση, συμπεριλαμβανομένου και του καρκίνου (Järup, 2003, Kim et al., 2012) Οι φυτικοί οργανισμοί όταν βρίσκονται σε κατάσταση καταπόνησης σταματάει η εύρυθμη λειτουργία τους και εν αντιθέσει με τους ζωικούς οργανισμούς η διαφυγή τους περιορίζεται στην εκκίνηση μηχανισμών αντίδρασης που ανάλογα τον ή τους παράγοντες καταπόνησης επιτυγχάνουν ή όχι την επιβίωσή τους. Σε εντελώς αντίξοες συνθήκες και υπέρβαση των κρίσιμων ορίων συνεπάγεται για τα περισσότερα είδη με μη αντιστρεπτές φυσιολογικές μεταβολές (Chen et al., 2009, Dotaniya et al., 2017). Έχει παρατηρηθεί ότι η συσσώρευση βαρέων μετάλλων στους φυτικούς ιστούς μπορεί να προκαλέσει παρεμπόδιση βασικών φυσιολογικών λειτουργιών των φυτών (Garmash et al., 2011) με ή χωρίς μορφολογικές αλλοιώσεις (Peralta-Videa et al., 2009), βιοχημικές αλλαγές και διαφοροποιήσεις των μεταβολιτών και της έκφρασης γόνων. Η είσοδος στους φυτικούς ιστούς γίνεται με απορρόφηση από το ριζικό σύστημα, συνήθως μετά από συμπλοκοποίησή τους με άλλα στοιχεία στο εδαφικό διάλυμα, ή/και από τα στομάτια των φυτών, ως υδρατμοί ή αιωρούμενα σωματίδια από το αέριο περιβάλλον (Dotaniya et al., 2017). Η συνεχιζόμενη ανθρωπογενής ρύπανση από τη βιομηχανική δραστηριότητα και την μη ορθολογική χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων στη γεωργία, αυξάνει την ανησυχία επιστημόνων και καταναλωτών για τη συσσώρευση των βαρέων μετάλλων σε γεωργικά εδάφη και τη μεταφορά στα παραγόμενα τρόφιμα (Sharma et al., 2018). Για τον άνθρωπο η κατανάλωση τροφίμων με συγκέντρωση βαρέα μέταλλα πέραν των μέγιστων επιτρεπτών τιμών αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες απειλές για την ανθρώπινη υγεία. Τα λαχανικά λόγω της θρεπτικής αξίας και της χημικής τους σύνθεσης αποτελούν απαραίτητο μέρος μιας ισορροπημένης διατροφής καθώς περιέχουν πλήθος βιταμινών ανόργανων συστατικών και ινών ενώ έχουν ωφέλιμες αντιοξειδωτικές επιδράσεις δρώντας προστατευτικά ενάντια σε κάποιες ασθένειες (Sridhara

Chary et al., 2008, Hu et al., 2013, Sharma et al., 2018). Ωστόσο, η βρώση λαχανικών που έχουν εκτεθεί σε συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων έχει αποδειχθεί ότι θέτουν εν δυνάμει σε κίνδυνο τον άνθρωπο στον οποίο βιοσυσσωρεύονται. Διανύοντας τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται ένα παγκόσμιο κύμα έρευνας εστιασμένο στην ανησυχία για την ασφάλεια των τροφίμων σχετικά με τους κινδύνους που πιθανόν εμπεριέχονται σε αυτά καθώς και τις μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία αλλά και σε αναταραχές γενικά στο οικοσύστημα (X. Li et al., 2018). Η συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα είδη διατροφής συμπεριλαμβάνεται στα κεφαλαιώδη ζητούμενα όλων των συστημάτων ποιότητας που πιστοποιούν την ασφάλεια των τροφίμων (Khan et al., 2013). Διεθνή και εθνικά πρότυπα για την ποιότητα των τροφίμων έχουν μειώσει τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα συγκεντρώσεων των τοξικών μετάλλων στα τρόφιμα (Radwan and Salama, 2006). Οι πληροφορίες σε περιφερειακό επίπεδο σχετικά με τη ρύπανση βαρέων μετάλλων στα αγρο-οικοσυστήματα είναι απαραίτητες για την επισιτιστική ασφάλεια, επειδή τα υπερβολικά υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων στις καλλιέργειες δημιουργούν κινδύνους για τον άνθρωπο.

Η εργασία αυτή επιχειρεί βιβλιογραφική ανασκόπηση (narrative review) παλαιότερων αλλά και πλέον σύγχρονων επιστημονικών δημοσιεύσεων σε ότι αφορά τη ρύπανση των εδαφών, των υδάτων και της ατμόσφαιρας με βαρέα μέταλλα, τη διασπορά, την απορρόφηση από τα λαχανικά, και τις συνακόλουθες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, θα διερευνηθούν μέθοδοι περιορισμού της απορρόφησης από τα καλλιεργούμενα φυτά και εξυγίανσης των εδαφών και την όσο το δυνατόν ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων.

1.1 Ιστορική αναδρομή

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας αλλά και η παρατήρηση των επιπτώσεων αυτής δεν είναι ένα σύγχρονο εύρημα των επιστημόνων, οι ρίζες της μάλιστα, μας ταξιδεύουν στο μακρινό παρελθόν. Δεν είναι εξάλλου άγνωστο το γεγονός ότι στην προϊστορία οι άνθρωποι υιοθέτησαν νομαδικό τρόπο ζωής επειδή αναγκαζόταν να μεταναστεύουν ανά διαστήματα κατά τόπους λόγω της δυσάρεστης οσμής που παρήγαγε η ίδια τους η δραστηριότητα. Η δυσχέρεια του αέρα επιδεινώθηκε μάλιστα όταν ο άνθρωπος γνώρισε την φωτιά (Nriagu, 1996, Γεντεκάκης, 2010). Την εποχή του χαλκού και του σιδήρου, τα χωριά ήταν εκτεθειμένα

σε σκόνη και καπνό και για αυτό εντοπίζονται οι πρώτες καταγραφές για το πόσο υπέφεραν. Η εξόρυξη χαλκού και χρυσού χρονολογείται πριν το 4000 π.Χ. Αργότερα, περίπου το 1000 π.Χ., ξεκίνησε η χρήση του σιδήρου (Γεντεκάκης, 2010). Από τις πρώτες γραπτές αναφορές για επιπτώσεις στην υγεία τοποθετούνται και στην αρχαία Ρώμη (Bell and Treshow, 2002). Πρόσφατες αναλύσεις από πυρήνες γεωτρήσεων στους παγετώνες της Γροιλανδίας αποκάλυψαν ότι δείγματα πάγου της Ελληνιστικής και Ρωμαϊκής Περιόδου, από το 500 π.Χ. έως το 300 μ.Χ. περιείχαν μόλυβδο σε περιεκτικότητα 4 φορές μεγαλύτερη αότου οι πολιτισμοί αυτοί άρχισαν να λιώνουν τα μέταλλα και να απελευθερώνουν μόλυβδο στην ατμόσφαιρα. Η ρύπανση με μόλυβδο παρατηρήθηκε επίσης σε δείγματα πάγου από τη Μεσαιωνική και Αναγεννησιακή Περίοδο (Nriagu, 1996). Στα αποφθέγματα του Ρωμαίου φιλόσοφου Σενέκα, περιγράφεται διεξοδικά η δυσαρέσκειά του για την ατμοσφαιρική ρύπανση της Ρώμης, εξαιτίας των καπνοδόχων και άλλων ρυπογόνων πηγών καύσης. Η ανησυχία για την ατμοσφαιρική ρύπανση πιο τεκμηριωμένα εντοπίστηκε στο μεσαιωνικό Λονδίνο, όπου η εισαγωγή άνθρακα δια θαλάσσης από τα ανθρακωρυχεία της βορειοανατολικής Αγγλίας και η καύση του σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες οδήγησαν σε νομοθεσία που αποσκοπούσε σε απαγορεύσεις από τον δέκατο τρίτο αιώνα, χωρίς όμως να έχει το επιθυμητό αντίκτυπο (Γεντεκάκης, 2010). Το 1157 μ.Χ. αναφέρεται ότι η σύζυγος του Βασιλιά της Αγγλίας Ερρίκου II δίχως να μπορεί να αντέξει την αφόρητη πλέον ατμόσφαιρα που είχε δημιουργηθεί, μετακινήθηκε στο απομακρυσμένο από την άμεση πόλη, κάστρο του Νόττινχαμ ως μέτρο προστασίας της ανθρώπινης υγείας. Το 1273 ο Εδουάρδος I της Αγγλίας ως λύση έκτακτης ανάγκης απαγόρευσε τη καύση άνθρακα στο Λονδίνο που ασφαλώς δεν επικράτησε (Γεντεκάκης, 2010). Το 1661 από τον χρονολογιογράφο John Evelyn δημοσιεύθηκε ένα από τα πρώτα δοκίμια για την ατμοσφαιρική ρύπανση στο Λονδίνο με τίτλο «*Fumifugium, or The inconveniencie of the aer and smoak of London dissipated together with some remedies humbly proposed*» που έστειλε στο βασιλιά Κάρολο και στόχευε στην καταγραφή των επιπτώσεων της αιθαλομίχλης στην υγεία των ανθρώπων και το περιβάλλον συγκρίνοντας τον επιβαρυσμένο αέρα της Αγγλίας και ιδιαίτερα του Λονδίνου με των γειτονικών χωρών. Ως λύση περιορίστηκε στο να προτείνει την φύτευση αρωματικών φυτών στα περίχωρα και σε κενούς χώρους της πόλης του Λονδίνου εννοώντας ότι αυτό καθεαυτό το ευχάριστο άρωμα των φυτών επαρκούσε στην ελάφρυνση της ατμόσφαιρας από την βαριά μυρωδιά του καπνού (Evelyn, 1661). Ασφαλώς, με το σημερινό επίπεδο γνώσης η λύση αυτή φαντάζει ως μια γιγαντιαία σκέψη κάλυψης του προβλήματος χωρίς καμία

ουσιαστική επίλυσή του, όμως την εποχή εκείνη εκφράζει την αγωνία και ίσως την απελπισία των ανθρώπων έναντι ενός ανεξήγητου κινδύνου της καθημερινότητάς τους, το οποίο φαίνεται να συνεχίστηκε μέχρι και τον 20^ο αιώνα.

1.1.1 Βιομηχανική επανάσταση

Οι πρώτες βιομηχανίες που συνδέθηκαν με το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης προηγήθηκαν της βιομηχανικής επανάστασης και ήταν μεταλλουργίας, κεραμικών και ζωικών προϊόντων, βυρσοδεψία (Γεντεκάκης, 2010). Η Βιομηχανική Επανάσταση γενικότερα αποτέλεσε κομβικό σημείο για την ατμοσφαιρική ρύπανση και ήλθε ως επακόλουθο της χρήσης του ατμού στην παραγωγή ενέργειας και την κίνηση μηχανών (Εικ.1) όπου πολλά και διαφορετικά βαρέα μέταλλα απελευθερώθηκαν στην ατμοσφαιρα (Das and Dash, 2017). Η παραγωγή αυξήθηκε με τον άνθρωπο να μπαίνει σε νέο κεφάλαιο της ιστορίας που όμως επέφερε και μεγάλες αναταραχές όχι μόνο για τους εργάτες αλλά και για το περιβάλλον. Τίποτα πια δεν έμοιαζε με την καθημερινότητα των προηγούμενων αιώνων.



Εικόνα 1: βιομηχανική επανάσταση και επίδραση στην ατμόσφαιρα (University of Cambridge, 2017)

Οι ατμομηχανές και οι τουρμπίνες χρησιμοποιούταν κατά κύριο λόγο στις μονάδες παραγωγής ενέργειας, στα τζάκια, στα πλοία αλλά πλέον και στο σιδηροδρομικό δίκτυο (πρώτο τρένο στη Μεγάλη Βρετανία το 1830 όπου τα επόμενα χρόνια επεκτάθηκε και σε

άλλα κράτη (Εικ. 2) και συνέθεταν το σοβαρότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα πολλών περιοχών εκείνη την εποχή λόγω του παραγόμενου καπνού και της ιπτάμενης τέφρας (Science and Industry Museum, 2018). Αν και πιο απλού τύπου ατμομηχανές είχαν κατασκευαστεί από αρχαιοτάτων χρόνων όπως για παράδειγμα την πρώτη ατμομηχανή του Έλληνα μηχανικού και γεωμέτρη Ήρων ο Αλεξανδρεύς (Bentley, 2007), πρακτική εφαρμογή ήρθε να δώσει, στα πρώτα χρόνια του 18ου αιώνα, ο Thomas Savery (Encyclopedia Britannica, 2018). Έπειτα οι προσπάθειες για την τελειοποίηση της ατμομηχανής συνεχίστηκαν από τους Denis Papin και Thomas Newcomen ενώ η τελική παλινδρομική ατμομηχανή δημιουργήθηκε από τον James Watt γύρω στο 1776. Η εφεύρεση του Watt κυριάρχησε μέχρι και τον 20ο αιώνα και αντικατέστησε τις μέχρι τότε τουρμπίνες που όμως επίσης η τροφοδοσία για την λειτουργία τους γινόταν με ορυκτά κυρίως καύσιμα (BBC, 2014; Γεντεκάκης, 2010).



Εικόνα 2: το πρώτο τρένο στην Αγγλία το 1830 (Peterson, 2017)

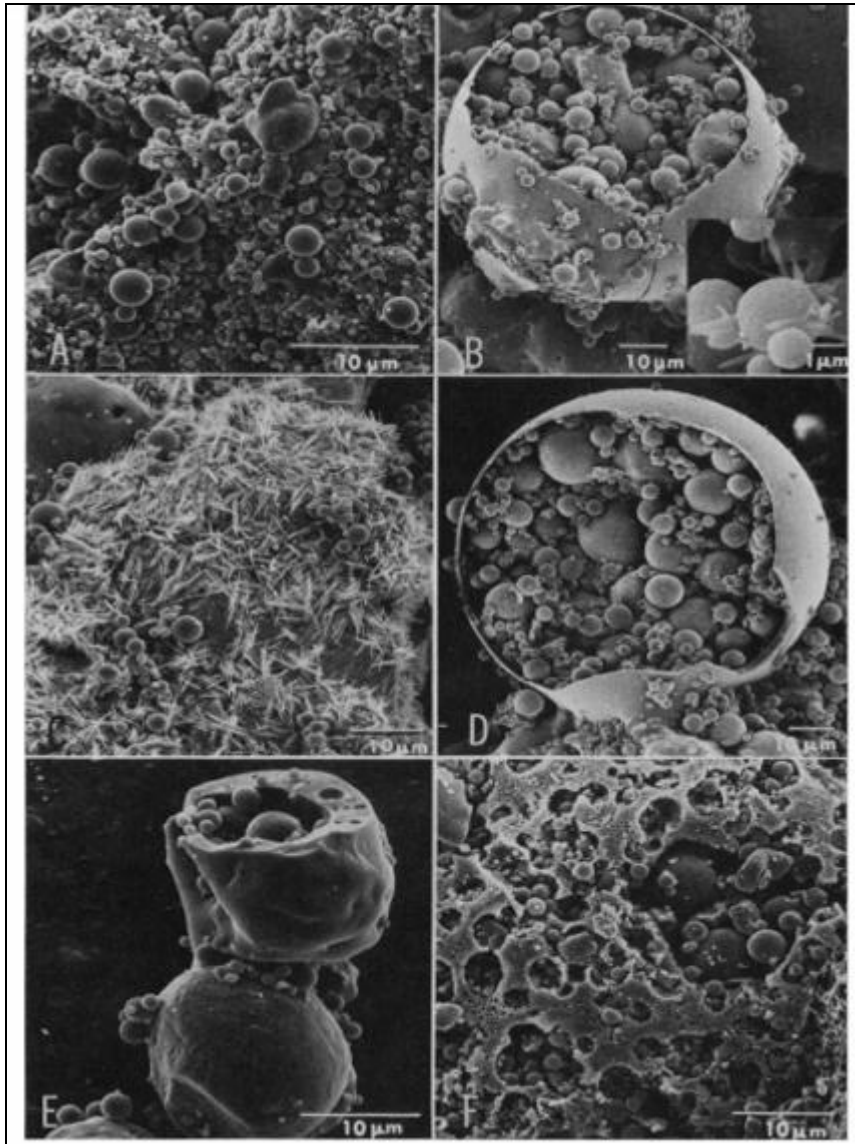
Η ανησυχία για τις ραγδαίες εξελίξεις της ρύπανσης οδήγησαν το 1863 στην ίδρυση της πρώτης επιθεώρησης ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Alkali inspectorate) που αφορούσε τον έλεγχο του υδροχλωρικού οξέος ως αέριο που προερχόταν από αλκαλικές δραστηριότητες (Bell and Treshow, 2002). Ως εκ τούτου, δημιουργήθηκε η θέση του Επιθεωρητή Αλκαλίων με τον πρώτο επιθεωρητή τον Robert Angus Smith, ο οποίος ήταν γνωστός για τις μετρήσεις και αναλύσεις του πάνω στη χημεία της βροχής κοντά σε βιομηχανικές περιοχές της βορειοδυτικής Αγγλίας. Παρόλα αυτά στα τέλη του 18^{ου} αιώνα κοντά σε χυτήρια στην Κεντρική Ευρώπη και τη Βρετανία παρατηρήθηκε ότι η βλάστηση συμπεριλαμβανομένου των δασικών ειδών άρχισε προοδευτικά να «πεθαίνουν» (αποπληξία),

με αποτέλεσμα την εστίαση του ενδιαφέροντος βιολόγων και εξειδικευμένων επιστημόνων της εποχής, στην δασική παθολογία. Οι ζημιογόνες συνιστώσες του καπνού ήταν αμφισβητήσιμες μέχρι το 1866 όπου αποδείχθηκε ότι υπαίτιο ήταν το θειώδες οξύ ενώ θεωρήθηκαν λιγότερο επιβλαβή άλλα άξια ανησυχίας ήταν τα αρσενικό, μόλυβδος, ψευδάργυρος, χαλκός καθώς και άλλες μεταλλικές εκπομπές (Bell and Treshow, 2002). Το αποτέλεσμα ήταν ότι βρέθηκαν άφθονοι όγκοι θειούχων ενώσεων σε μεταλλεύματα με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο, μαζί με αρσενικό και διάφορα άλλα βαρέα μέταλλα, τα οποία απελευθερώνονταν με πυκνό καπνό κατά τις διεργασίες τήξης. Το 1872 τα στοιχεία του επιθεωρητή αλκαλίων εμπεριστατωμένα δημοσιεύτηκαν στο βιβλίο του «Air and Rain: The Beginning of a Chemical Climatology», όπου τόνιζε την σπουδαιότητα του καθαρού αέρα, παρά το ότι η σύστασή του δεν ήταν πλήρως γνωστή την εποχή εκείνη. Επίσης ορίζεται για πρώτη φορά η όξινη βροχή (Smith, 1872). Το 1880 αντίθετα από όλες τις προσπάθειες των προηγούμενων χρόνων ο αιώνας κλείνει με ένα σοβαρό επεισόδιο ατμοσφαιρικής ρύπανσης όπου λόγω του μείγματος ρύπων και καπνό βρήκαν τραγικό θάνατο περίπου 2.200 άνθρωποι (Miller and Spoolman, 2008).

1.1.2 Σύγχρονη ιστορία

Η Βιομηχανική Επανάσταση κατά τον 18ο και 19ο αιώνα βασίστηκε στη χρήση άνθρακα από βιομηχανίες που πολύ συχνά βρίσκονταν μέσα στις πόλεις και συνήθως σε συνεργασία με την ομίχλη δημιουργούσαν αστικά νέφη προκαλώντας δραματική αύξηση στα ποσοστά θνησιμότητας, ειδικά στις πόλεις με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα. Στην συνέχεια οι 20^ο και 21^ο αιώνας οι οποίοι χαρακτηρίζονται από τους ιστορικούς ως σύγχρονη ιστορία εμπερικλείουν μία σειρά πολεμικών γεγονότων με κύρια σημεία αναφοράς τον 1^ο και τον 2^ο παγκόσμιο πόλεμο. Κατά τη διάρκεια του πρώτου μέρους του 20^{ού} αιώνα, λόγω των αυστηρότερων βιομηχανικών ελέγχων που επιβλήθηκαν, σημειώθηκε μια σχετική μείωση της ρύπανσης από νέφη στις αστικές περιοχές. Ο 20^{ος} αιώνας επίσης χαρακτηρίζεται από ραγδαία πορεία ανακαλύψεων τόσο για εφαρμογές στη χημική βιομηχανία, όσο και για το θεωρητικό υπόβαθρο της Χημείας. Μια εκπληκτική πορεία ανακαλύψεων της κβαντικής χημείας, των νέων και ευαίσθητων αναλυτικών τεχνικών, της σύνθεσης πολύπλοκων οργανικών ενώσεων και πολυμερών διαδραματίζουν εκείνη τη σημαντική πρόοδο για τη Χημεία. Η ανάπτυξη της Μηχανικής για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης μεταφραζόταν με τη βελτιστοποίηση

συσκευών επεξεργασίας των καυσαερίων στην έξοδο των πηγών που επέτρεψε την δημιουργία μεγάλης κλίμακας συστημάτων επεξεργασίας των εκπομπών. Με τις νέες εξελίξεις οι πόλεις και τα εργοστάσια αναπτύχθηκαν σε μέγεθος και αντίστοιχα αυξήθηκε και η σοβαρότητα του προβλήματος της ρύπανσης. Ιστορικές πηγές αναφέρουν ότι η κατάσταση με τον καπνό είχε φτάσει στο απροχώρητο ώστε να προκαλέσει το θάνατο πάνω από 1.100 Λονδρέζους το 1911 (Miller and Spoolman, 2008). Οι ειδικοί απέδωσαν την τραγωδία σε αυτό που χαρακτήρισαν για πρώτη φορά ως νέφος το οποίο ήταν ένα μίγμα καπνού, άνθρακα και ομίχλης. Για το λόγο αυτό μια από τις βασικές τεχνολογικές αλλαγές αφορούσε την αντικατάσταση της ατμομηχανής από τον ηλεκτρικό κινητήρα που μείωσε τις εκπομπές καπνού και ιπτάμενης τέφρας και τις περιόρισε στον χώρο του σταθμού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που συνήθως είναι απομονωμένο από κατοικημένες περιοχές. Επίσης η ανακάλυψη του πρώτου ηλεκτροστατικού κατακρυσμηστή (electrostatic precipitators, ESP) στο πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας από τον βραβευμένο F.G. Cottrell, έκανε εφικτή τη δέσμευση της ιπτάμενης τέφρας (99%) με αποτέλεσμα να μειώνει τις εκπομπές (ως αριθμό σωματιδίων) κατά 80% (Kim, 2004, Mizuno, 2009) και να είναι δυνατή η σύγκριση και η μελέτη της (Εικ.3).



Εικόνα 3: Χρήση ESP δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας που συλλέχθηκαν από σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας των ΗΠΑ και τροφοδοτούνται με δυτικό άνθρακα. Λεπτομερής σύγκριση μορφής και μεγέθους των ιπτάμενων σωματιδίων καθώς και της διαφορετικής πυκνότητας ανά δείγμα (Fisher et al., 1976).

Ένα από τα σημαντικότερα γεγονότα της αρχής του 20^{ου} αιώνα ήταν η διάδοση του αυτοκινήτου του 1908, ένα μέσω διευκόλυνσης της ποιότητας ζωής του ανθρώπου που όμως μοιραία συνδέεται μέχρι και σήμερα με πλήθος εκπομπών ρύπων. Αναφέρεται μάλιστα ότι μέχρι το 1925 ο αριθμός των αυτοκινήτων σε εκατομμύρια.



Εικόνα 4: το πρώτο αυτοκίνητο όχημα με τη μορφή που γνωρίζουμε σήμερα, οφείλεται στον Ιρλανδό Henry Ford με την ονομασία του ως Ford Model T (Arlt, 2018)

Η αιθαλομίχλη, το 1909, στη Γλασκώβη και το Εδιμβούργο θεωρήθηκε η κύρια αιτία για 1000 περίπου θανάτους ανθρώπων. Το 1930, πάλι σε επεισόδιο αιθαλομίχλης, στη βιομηχανική περιοχή της κοιλάδας του Meuse στο Βέλγιο όπου αρρώστησαν εκατοντάδες άτομα, από τα οποία 60 πέθαναν τις επόμενες μέρες. Μέχρι το τέλος του αιώνα η πορεία των πρώτων υλών καύσης παρατηρούμε να αλλάζουν δραματικά αφού από το χειροκίνητη τροφοδότηση με κάρβουνο περνάμε στην θρυμματισμένη μορφή του ή στην εναλλακτική επιλογή χρήσης πετρελαίου ενώ ακόμα δημιουργήθηκε η καινοτομία χρήσης αέριων καυσίμων στην παραγωγική διαδικασία (Bell and Treshow, 2002). Δεν θα πρέπει όμως να λησμονούμε ότι κάθε μορφή καύσης είχε και το αντίστοιχο αντίκτυπο σε εκπομπές ρύπων στην ατμόσφαιρα παρόλο που η ιπτάμενη τέφρα αντιμετωπίστηκε σε μεγάλο βαθμό. Το ότι ο άνθρακας αντικαταστάθηκε από το πετρέλαιο αλάφρυνε από την άποψη της ιπτάμενης τέφρας την ατμόσφαιρα όμως εξαιτίας των αυξημένων αναγκών η ρύπανση κατέληξε να γίνεται κατά πάρα πολύ χειρότερη. Μάλιστα την περίοδο γύρω από το 1940 έκανε την εμφάνισή του ένας νέος τύπος ρύπανσης που ονομάστηκε φωτοχημική. Το φαινόμενο έλαβε

χώρα αρχικά στο Λος Άντζελες των ΗΠΑ όμως σταδιακά άρχισε να παρατηρείται σε πολλές μεγαλουπόλεις μέχρι και σήμερα, μη εξαιρετέας και της Αθήνας (Γεντεκάκης, 2010). Το 1948 στην πόλη Donora των Ηνωμένων Πολιτειών καταγράφηκε το πρώτο θανατηφόρο επεισόδιο της ατμοσφαιρική ρύπανσης στο οποίο για τέσσερις μέρες πρωταγωνιστούσε ένα τμήμα νέφους με διοξείδιο του θείου και αιωρούμενα σωματίδια ύλης. Από το συμβάν 20 θάνατοι και 6,000 ασθένειες από τους 14000 κατοίκους της πόλης. Το φονικό νέφος θεωρήθηκε ότι προήλθε από την ορεινή περιοχή που περιβάλλει την κοιλάδα όπου παγιδεύτηκαν ρύποι των βιομηχανικών εγκαταστάσεων παραγωγής ατσαλιού, ψευδάργυρου και θεικού οξέος της περιοχής από τις σταθερές καιρικές συνθήκες (Hagan, 2008; Vallero, 2006). Τα επεισόδια συνεχίστηκαν στις ΗΠΑ κατά την διάρκεια του 1950 στην Καλιφόρνια και τις ανατολικές ακτές των ΗΠΑ με αποτέλεσμα την επιτακτική ανάγκη ανάπτυξης παραπάνω μεθόδων αντιμετώπισης. Η πρόταση που δόθηκε και μπήκε σε εφαρμογή ήταν η αντικατάσταση του κάρβουνου και του πετρελαίου από το φυσικό αέριο πράγμα που βελτίωσε κατά πολύ την ποιότητα του αέρα και μείωσε τις πηγές των εκπομπών κυρίως στα δίκτυα μεταφοράς.

Κατά την δεκαετία του 40' στη μικρή κωμόπολη του Μεξικό Poza Rica των 15,000 κατοίκων με πετροχημικές δραστηριότητες, αντιμετώπισε σοβαρό πρόβλημα ατμοσφαιρικής ρύπανσης λόγω της διαρροής H_2S από έναν αγωγό. Το ατύχημα συνέβη σε έναν αγωγό μεταφοράς ενός εργοστασίου και κράτησε μόλις 25 λεπτά, απελευθερώνοντας ποσότητες H_2S στον αέρα της πόλης όπου σε συνδυασμό πάλι με τις μετεωρολογικές συνθήκες της άπνοιας και της ομίχλης που επικρατούσαν προκλήθηκε ο θάνατος σε 22 ανθρώπους ενώ οι εισαγωγές στα νοσοκομεία με σοβαρότατα αναπνευστικά προβλήματα ανέρχεται στα 320 περιστατικά (Vallero, 2006). Ανεξάρτητα από όλες τα προσπάθειες για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, στο Λονδίνο λόγω μίας θερμοκρασιακής αναστροφής που προκλήθηκε από έναν αντικυκλώνα είχε σαν αποτέλεσμα να παγιδεύσει κρύο αέρα κάτω από μία θερμή μάζα αέρα, και σε συνδυασμό με την αυξημένη κατανάλωση κάρβουνου, δημιούργησε ένα δηλητηριώδες κίτρινο νέφος σε συνθήκες απόλυτης άπνοιας που κράτησε από τις 5 ως τις 9 Δεκεμβρίου του 1952. Αυτό χαρακτηρίστηκε ως το μεγαλύτερο θανατηφόρο επεισόδιο της ιστορίας όπου προκλήθηκε θάνατος σε 4.000 κατοίκους κυρίως παιδιά και ηλικιωμένα άτομα. Ακολούθησαν οι χρονολογίες 1956, 1957, και 1962 όπου αθροιστικά προστέθηκαν άλλοι 2.500 ανθρώπους (Hirst, 2018). Σαν αποτέλεσμα, το Λονδίνο και πάλι υιοθέτησε τη συμβουλή του Εδουάρδου του Α' και θέσπισε αυστηρά μέτρα ελέγχου

για την ατμοσφαιρική ρύπανση. Έτσι το 1956 ψηφίστηκε για πρώτη φορά το Clean Air το οποίο ήταν νόμος που αφορούσε κυρίως το περιορισμό της καύσης λιγνίτη για την θέρμανση, όπως και την αντικατάσταση του άνθρακα από καύσιμα ενώ η μέχρι τότε χρήση τζακιών ως μέσο θέρμανσης περιορίστηκε στο ελάχιστο (McLoughlin, 1972, Γεντεκάκης, 2010). Σε άλλες περιοχές την ίδια περίοδο παρατηρήθηκαν παρόμοια προβλήματα ρύπανσης ιδιαίτερα στις μεγαλουπόλεις με αποτέλεσμα την θέσπιση όλο και περισσότερων εθνικών νομοθεσιών για τον έλεγχο κατά το βέλτιστο δυνατόν της καταστάσεως. Η ανάγκη επιβολής νόμων χρειαζόταν και το αντίστοιχο υπόβαθρο γνώσης και για αυτό το λόγο διανύοντας εκείνες τις δεκαετίες ιδρύθηκαν μεγάλα εθνικά ερευνητικά κέντρα με έντονη δραστηριότητα τόσο στην Ευρώπη όσο και στις ΗΠΑ ενώ πολυάριθμα κέντρα υπήρχαν ήδη στην Ιαπωνία (Γεντεκάκης, 2010). Το 1961 ο Dr. Morris Katz κατάφερε να συνοψίσει τις συνολικές εκπομπές SO₂ σε παγκόσμια κλίμακα. Η κατεργασία των μεταλλευμάτων χαλκού, μολύβδου και ψευδαργύρου αντιπροσώπευε το 65% περίπου των εκπομπών SO₂ και το υπόλοιπο απελευθερωνόταν από τις μονάδες διύλισης πετρελαίου και ηλεκτροπαραγωγής. Η πραγματικότητα όμως σήμερα όσον αφορά τη εξόρυξη μεταλλευμάτων είναι αρκετά περιορισμένη στις σύγχρονες εγκαταστάσεις αφενός λόγω της συνεχής βελτίωση των μεθόδων περιορισμού των εκπομπών και αφετέρου από την οικονομική σκοπιμότητα ή από τις αντιδικίες που κατά καιρούς έχουν γίνει λόγω της πίεσης που πλέον ασκούν οι δημόσιοι φορείς, τουλάχιστον στις βιομηχανικές χώρες. Η ιστορία, όμως του διοξειδίου του θείου εκτείνεται πολύ πέρα από τις όποιες φυσικές πηγές και συνδέονται με μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, που παρήγαγαν κάποιες χιλιάδες τόνους άνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε θείο κάθε μέρα (Lodge, 1959, Bell and Treshow, 2002). Ένα ακόμα θανατηφόρο επεισόδιο καταγράφηκε το 1963 στην Νέα Υόρκη προκαλώντας το θάνατο σε 300 ανθρώπους λόγω υψηλών συγκεντρώσεων ρύπων στον αέρα, επίσης χιλιάδες ήταν και οι ασθενείς με συμπτώματα που όμως δεν κατέληξαν. Καθώς τα επεισόδια αυξανόταν και σε άλλες μεγάλες πολιτείες την δεκαετία του 1960, μέχρι το 1970 εφαρμόστηκαν όλο και αυστηρότερα προγράμματα ελέγχου της ρύπανσης. Στις 10 Ιουλίου του 1976 σε μία μικρή εργοστασιακή μονάδα παραγωγής χημικών προϊόντων, στην πόλη Seveso περίπου 15 χιλιόμετρα βόρεια του Μιλάνου στην περιφέρεια της Λομβαρδίας στην Ιταλία σημειώθηκε η λεγόμενη καταστροφή του Seveso. Ένα βιομηχανικό ατύχημα που προκάλεσε μαζική διαρροή διοξίνης από το εργοστάσιο παραγωγής τριχλωροφαινόλης της εταιρείας ICMESA ελβετικών συμφερόντων ύστερα από βλάβη σε δικλίδα ασφαλείας. Υπολογίζεται ότι η έκλυση του τοξικού νέφους από το ατύχημα στον αέρα αφορούσε 35 kg

σχεδόν καθαρής διοξίνης, που αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν και όχι τελική μορφή παραγωγής, που ρύπανε έκταση 15 τετραγωνικών χιλιομέτρων με 37.000 κατοίκους. Το ατύχημα προκάλεσε την υψηλότερη γνωστή έκθεση σε 2,3,7,8-τετραχλωροδιβενζο-παρα-διοξίνη (TCDD) η οποία ως βιομηχανικό παραπροϊόν παράγεται από εργοστάσια παραγωγής χαρτοπολλτού, γεωργικών φαρμάκων, πλαστικών (PVC), αντισηπτικών για αποσμητικά και σαπούνια (τριχλωροφαινόλη), από χυτήρια μετάλλων και κυρίως από τους αποτεφρωτικούς κλιβάνους στερεών αποβλήτων λόγω ατελούς καύσης. Έπειτα από το συμβάν ολόκληρη η περιοχή εκκενώθηκε και ανάλογα με την απόσταση από το κέντρο της διαρροής γνωστοποιήθηκαν οι άμεσες κυρίως δερματικές επιπτώσεις με την πρόκληση χημικών εγκαυμάτων ή γλοόσματος και μάλιστα σε παιδιά και νεαρά άτομα. Παρατηρήθηκε επίσης αύξηση της θνησιμότητας από καρδιαγγειακά και αναπνευστικά νοσήματα μεταξύ άλλων σοβαρών ασθενειών με τις οποίες συνδέθηκε καθώς η διοξίνη δεν διασπάται αλλά παραμένει στο περιβάλλον για μεγάλο διάστημα. Μέσα σε λίγες μέρες συνολικά 3,300 ζώα βρέθηκαν νεκρά. Λόγω του έντονου αυτού επεισοδίου δόθηκε αφορμή για πολλές επιστημονικές μελέτες και τυποποιημένους βιομηχανικούς κανονισμούς ασφαλείας της ΕΕ είναι γνωστοί και ως Οδηγία Seveso I,II και III (Hakkinen, 2005, Schecter, 2012).



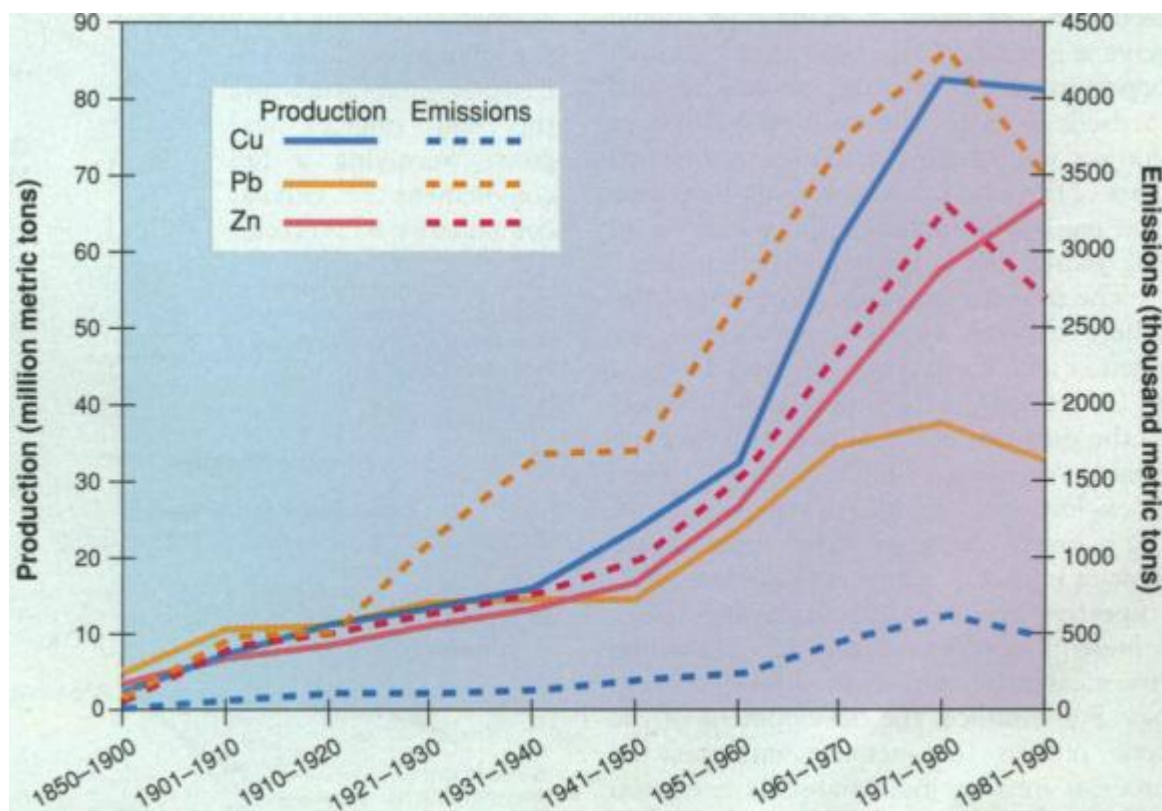
Εικόνα 5: Εργάτες με ειδικές προστατευτικές στολές προσπαθούν να απολυμάνουν το Seveso. Λίγες μέρες μετά το «ατύχημα» και ενώ η πόλη έχει εκκενωθεί (Kenney, 2017)

Τη δεκαετία 1980-1990 υπήρξε καλύτερη κατανόηση της ανάγκης για την ανάπτυξη περιβαλλοντικής συνείδησης και ουσιαστικής προσέγγισης του προβλήματος ενώ για πρώτη φορά δόθηκε έμφαση σε πτυχές της κλιματικής αλλαγής όπως είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το όζον, η μεταφορά των ρύπων και η όξινη βροχή (Γεντεκάκης, 2010). Το 1980 αφού το τεχνολογικό ενδιαφέρον είχε στραφεί στην ατμοσφαιρική ρύπανση και στη επίλυση των κακώς κειμένων της μέχρι τότε πραγματικότητας, πρωτοεμφανίστηκαν μαθηματικά μοντέλα για την πρόβλεψη της εξέλιξης της ρύπανσης της ατμόσφαιρας και των επιδράσεων στα καιρικά φαινόμενα ενώ παράλληλα εξελίχθηκε η φωτοχημεία για τον ίδιο σκοπό. Τότε εγκαταστάθηκαν πλήθος συστημάτων παρακολούθησης της ποιότητας του αέρα και δημιουργήθηκαν πολλά όργανα μέτρησης των ρύπων. Επιπλέον εξελίχτηκαν τεχνολογικά και εξειδικεύθηκαν οργανισμοί αρμόδιοι για τους ελέγχους της ποιότητας του αέρα και του νερού, τη μείωση του θορύβου και τον έλεγχο των κινδύνων από ραδιενέργεια ή εντομοκτόνα. Η ευθύνη της βιομηχανίας ενέτεινε το αίσθημα ανάγκης προστασίας του περιβάλλοντος το οποίο ενίσχυε μια γενική φιλοσοφία για την πρόληψη της ρύπανσης αντί για την προσπάθεια αποκατάστασης εκ των συνεπειών αυτής.

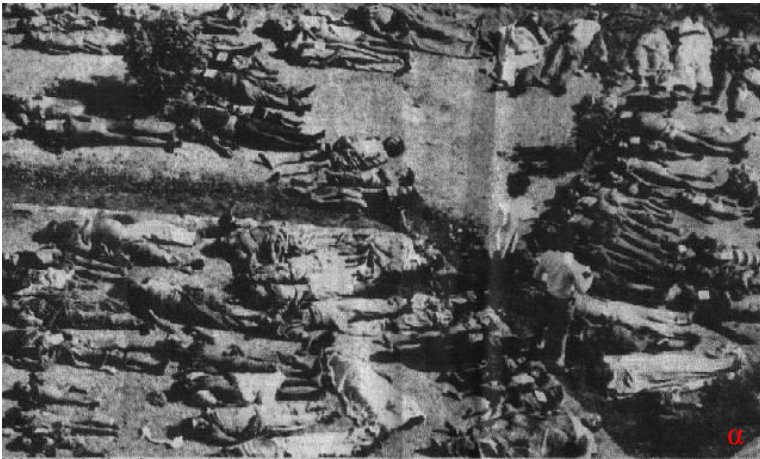
Το 1984 έπειτα από μία σειρά εγκληματικών λαθών της διοίκησης του εργοστάσιο της εταιρίας Union Carbide Corporation (UCC), στο Μποπάλ της κεντρικής Ινδίας, το οποίο παρήγαγε το παρασιτοκτόνο «carbaryl», το οποίο πωλούνταν με την εμπορική ονομασία «Sevin», δημιούργησε το μεγαλύτερο βιομηχανικό δυστύχημα. Κατά τη διάρκεια της νύχτας, στις 3 Δεκεμβρίου 1984, εισέρρευσε νερό, σε μια δεξαμενή αποθήκευσης, που περιείχε 42 τόνους τοξικού MIC(ισοκυανικό μεθύλιο) το οποίο αντιδρούσε έντονα με το νερό. Έτσι, ξεκίνησε μια αντίδραση της ουσίας, που ανέβασε τη θερμοκρασία της δεξαμενής όπου φυλασσόταν παραπάνω από την επιτρεπόμενη ποσότητα MIC, πάνω από 200 βαθμούς Κελσίου, ενώ η συνιστώμενη θερμοκρασία αποθήκευσης, ήταν μόλις 4,5 βαθμοί. Η πίεση της δεξαμενής αυξήθηκε ασφυκτικά και καθώς το σύστημα ασφαλείας ήταν ανενεργό διέφυγαν 33 τόνοι αερίων στην ατμόσφαιρα, μέσα σε λιγότερο από 1 ώρα. Οι πυκνοκατοικημένες παραγκουπόλεις, που είχαν κτιστεί γύρω από το εργοστάσιο πλήγηκαν πρώτες με το τοξικό νέφος, που περιείχε εκτός του MIC, υδροκυάνιο, μονοξείδιο του άνθρακα, υδροχλώριο, και διοξείδιο του άνθρακα (Eικ. 6^β). Το τοξικό νέφος είχε την ιδιότητα να παραμένει κοντά στο έδαφος, επηρεάζονταν αρχικά τα παιδιά και τους ανθρώπους που δεν μπορούσαν να σηκωθούν από το κρεβάτι. Τα αρχικά συμπτώματα, περιελάμβαναν, βήχα, εμετό, ερεθισμό ή

παραμόρφωση στα μάτια και ασφυξία (Εικ.6^α). Ως αίτια θανάτου χαρακτηρίστηκαν τα εξής: κατάρρευση του κυκλοφορικού συστήματος και πνευμονικό οίδημα. Ένα από τα επακόλουθα της καταστροφής, ήταν και η αυξημένη θνησιγένεια, για τις μητέρες που επηρεάστηκαν από τη διαρροή, καθώς και μια υπερβολική αύξηση στους θανάτους νεογνών. Χαρακτηρίστηκε, ως το χειρότερο βιομηχανικό δυστύχημα στην ιστορία, και εκτιμάται ότι πέθαναν 4 έως 8 χιλιάδες άτομα μόνο από την αρχική διαρροή. Άλλοι τόσοι υπολογίζεται ότι έχασαν τη ζωή τους μετά τις πρώτες 12 ώρες του ατυχήματος. Ο συνολικός αριθμός των θυμάτων, στάθηκε αδύνατο να επιβεβαιωθεί, επειδή πολλοί κάτοικοι, δεν ήταν εγγεγραμμένοι σε κανένα μητρώο. Η τοξική καταστροφή, επηρέασε όλες τις επόμενες γενιές, με αποτέλεσμα πολλά παιδιά να γεννιούνται με σοβαρά διανοητικά και κινητικά προβλήματα (Magill, 2014).

Η πορεία των βαρών μετάλλων στην ρύπανση μέσα από την ιστορία συνδέεται με πολλές πηγές και οι εκπομπές τους στο περιβάλλον πολλές φορές είναι αλληλένδετες και με άλλους ρύπους. Η πορεία εξέλιξης της ρύπανσης των βαρέων μετάλλων σκιαγραφείται στο γράφημα 1 παρακάτω.



Γράφημα 1: Εξέλιξη παραγωγής και εκπομπής των μετάλλων Cu, Pb και Zn κατά την διάρκεια της ιστορίας (Nriagu, 1996)



Εικόνα 6: α) Θύματα του θανατηφόρου επεισοδίου ρύπανσης από την διαρροή του MIC (ICJB, 2014), β) πυκνό τοξικό μείγμα επιζήμιων αερίων στην πόλη Bhopal στην Ινδία το 1984 (Navarro, 2014).

Από το 1990 και μέχρι σήμερα θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως μια περίοδο πολλών γεγονότων με μεγάλο ενδιαφέρον να αναφερθούν. Στην Αμερική έπειτα από τις νέες αυστηρές νομοθεσίες για την καθαρή ατμόσφαιρα, ακολούθησαν αποδοκιμασίες αφού θιγόταν κάποια οικονομικά συμφέροντα τα οποία, όπως και πολλές φορές μέσα στην ιστορία, απέκτησαν προτεραιότητα έναντι της δημόσιας ασφάλειας. Από την άλλη μεριά ο αντίλογος τόσο από τα ΜΜΕ όσο και από τον επιστημονικό κόσμο διατύπωνε με σαφήνεια την αίτια της κλιματικής αλλαγής και γεγονότα που συνεχιζόταν να συμβαίνουν και να πλήττουν το περιβάλλον και την υγεία. Ανεξάρτητα όμως από αυτό από ορισμένες χώρες επικράτησε μια στάση σκεπτικισμού ή ακόμα και άρνησης που στην ουσία αψηφούσαν της προειδοποιήσεις της φύσης για τις επερχόμενες επιπτώσεις. Αυτό αποτυπώθηκε εντονότερα την σύνοδο που συνέστησε ο ΟΗΕ για την κλιματική αλλαγή (UNFCCC). Χρειάστηκε να περάσουν δύο χρόνια για να κλείσει η συμφωνία με αρχικά 50 χώρες οι οποίες στις μέρες έχουν ανέρθει στις 180 ενώ απουσιάζουν ακόμα πολλές οικονομικά ισχυρές, εκπομπές των οποίων αφορούν μεγάλο ποσοστό της ρύπανσης. Στόχος των δεσμευμένων χωρών ήταν η μείωση ή συγκράτηση σε κάποιες περιπτώσεις τις τιμές των εκπομπών χαμηλότερες από εκείνες που ορίζονται στην συνθήκη του ΟΗΕ το 1990 με εστίαση στα αέρια του θερμοκηπίου (CO_2 , CH_4 , N_2O , SF_6 HFCs & PFCs) πράγμα που σημαίνει κατά μία έννοια μείωση του εύκολου κέρδους ή και ανάγκη αλλαγής τεχνολογιών που μέχρι τώρα χρησιμοποιούταν. Η συμμετοχή της χώρας μας σε όλη την συμφωνία ήταν η δέσμευση της συγκράτησης των σχετικών εκπομπών +25% σε σχέση με το 1990 πράγμα που δεν επιτεύχθηκε καθώς για την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας δεν χρησιμοποιήθηκαν επαρκώς οι ανανεώσιμες πηγές

ενέργειας καθώς προβλεπόταν (20,1% το 2010 και 29% μέχρι το 2020) παρά μόνο περίπου στο 5,5% παρόλο που σύμφωνα με την θέση της μπορεί και οφείλει να επιτύχει τους στόχους της (Γεντεκάκης, 2010).

1.1.3 Μέλλον

Με την αυξημένη χρήση ορυκτών και πυρηνικών καυσίμων καθώς και με τον ολοένα και αυξανόμενο πληθυσμό της Γης είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν προβλέψεις για το μέλλον σε ένα πλανήτη υπό την επήρεια της κλιματικής αλλαγής. Φυσικά, οι απόψεις δίστανται περί της μελλοντολογίας όμως οι περισσότερες τεκμηριωμένες μελέτες επί του θέματος υποστηρίζουν ότι εάν συνεχιστούν τα πράγματα να ρέουν ως έχουν, οι συνθήκες επιβίωσης θα επιδεινωθούν ραγδαία. Σε αυτές τις έρευνες υποστηρίζεται ακόμα ότι για την αποφυγή των μελλόντων θα πρέπει να μειωθούν οι εκπομπές κατά 25-40% μέχρι το 2020 και 60-80% μέχρι το 2050. Οι ευοίωνες προβλέψεις από την άλλη πλευρά, υποστηρίζουν την επάρκεια των ενεργειακών πόρων 80-100 χρόνια σε σχέση με την παγκόσμια κατανάλωση η οποία πιστεύεται ότι μέχρι το 2020 θα αυξηθεί τουλάχιστον στο διπλάσιο (Γεντεκάκης, 2010). Όσοι ερευνητές αναζητούν το τι μέλει γενέσθαι δημιουργούν προσεγγιστικά μοντέλα όπου προσαρμόζουν και μεταβάλλουν της συνθήκες περιβάλλοντος και έτσι διερευνούν την αλληλεπίδραση που έχουν οι διάφοροι οργανισμοί προς εξέταση (Mansour et al., 2009). Σύμφωνα με παρόμοιες μεθόδους ενέργησαν οι Jackson et al. (2010) όπου ασχολήθηκαν με τους σχετικούς κινδύνους θνησιμότητας κατά την αύξηση της θερμοκρασίας σύμφωνα με τρία διαφορετικά σενάρια, ανά τα έτη 2025, 2045 και 2085 για τη Ουάσινγκτον. Σε μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας προβλέπεται αυξημένη θνησιμότητα σε ηλικίες 65 και άνω.

1.2 Σκοποί της Πτυχιακής Εργασίας

Η εργασία αυτή επιχειρεί βιβλιογραφική ανασκόπηση (narrative review) παλαιότερων αλλά και πλέον σύγχρονων επιστημονικών δημοσιεύσεων. Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται γύρω από τους εξής άξονες:

- Επισκόπηση ρύπανσης εδαφών, υδάτων και ατμόσφαιρας από βαρέα μέταλλα
- Πηγές ρύπανσης και διασποράς στο περιβάλλον
- Απορρόφηση και επιδράσεις βαρέων μετάλλων στα φυτά
- Μηχανισμοί αντίδρασης φυτών έναντι της καταπόνησης
- Επιπτώσεις βαρέων μετάλλων στην ανθρώπινη υγεία
- Μέθοδοι εξυγίανσης των εδαφών

2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.1 Βασικές έννοιες

Σύμφωνα με τον περιοδικό πίνακα περίπου 84 από τα γνωστά σήμερα στοιχεία μπορούν να θεωρηθούν ως μέταλλα, αν και η διάκριση μεταξύ μετάλλων και μη-μετάλλων δεν είναι πάντοτε ξεκάθαρη. Γενικά, ένας από τους συνηθέστερους ορισμούς για τα βαρέα μέταλλα τα περιγράφει ως στοιχεία με μεγάλη πυκνότητα περίπου 5g/cm^{-3} και ατομικό αριθμό υψηλότερο του 20 όπου δεν συμπεριλαμβάνονται τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες (Järup, 2003, Martin, 2012, Dotaniya et al., 2017). Στην κατηγορία αυτή εμπίπτουν 69 στοιχεία, από τα οποία τα 16 είναι συνθετικά και δεν απαντώνται στη φύση. Παρόλη την σαφήνεια του ορισμού των βαρέων μετάλλων υπάρχει σύγχυση για το τι στοιχεία θα περιλαμβάνει. Μάλιστα η διάκριση μεταξύ απαραίτητων και τοξικών ιχνοστοιχείων δεν είναι πάντοτε εύκολη ενώ τα μεταλλοειδή συχνά κατηγοριοποιούνται μαζί με τα βαρέα μέταλλα λόγω ομοιοτήτων που παρουσιάζουν στην τοξικότητα που προκαλείται στους δέκτες (Martin and Coughtrey, 1982). Για τα φυτά τα βόριο, χαλκός, σίδηρος, μαγγάνιο, μολυβδαίνιο, πυρίτιο, βανάδιο και ψευδάργυρος έχει βρεθεί να απαιτούνται για την ομαλή λειτουργία τους

ενώ για τα ζώα απαραίτητα είναι ο χαλκός, το ιώδιο, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το μολυβδαίνιο, το σελήνιο και ο ψευδάργυρος. Οι ρόλοι του αρσενικού, του φθορίου, του νικελίου, του πυριτίου, του κασσίτερου και του βαναδίου έχουν επίσης καθιερωθεί ως χρήσιμα, τα τελευταία χρόνια, στη διατροφή. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις πολλά από τα ιχνοστοιχεία μπορεί να αποδειχθούν τοξικά για τα φυτά ή/και τα ζώα ενώ σίγουρα επηρεάζουν την ποιότητα των τροφίμων για ανθρώπινη κατανάλωση (Lepp, 2012). Προσεγγιστικά τα μέταλλα σύμφωνα με την βιολογική τους υπόσταση επιτρέπουν την ταξινόμησή τους σε τρεις ομάδες (Gupta, 2013, Prasad et al., 2013, Kirdey and Veselov, 2017). Οι Prasad et al. (2013) για την διευκόλυνση της ταξινόμησης χρησιμοποίησε επίσης όμοια ομαδοποίηση των μετάλλων ανάλογα την τοξικότητα αλλά και την διαθεσιμότητα τους σε μη τοξικά ή ελαφρά μέταλλα, στα τοξικά αλλά η παρουσία τους είναι σπάνια και στα τοξικά μέταλλα τα οποία είναι διαθέσιμα και θεωρούνται από τους βασικότερους παράγοντες ρύπανσης (Πίν. 2).

Πίνακας: κατηγοριοποίηση μετάλλων ανάλογα τον βαθμό τοξικότητας (Prasad, 2013).

Μη τοξικά μέταλλα	Τοξικά αλλά σπάνια μέταλλα	Τοξικά & διαθέσιμα μέταλλα
Na, K, Mg, Ca, Fe, Li, Sr, Al	Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba	Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Ti, Pb, Sb

Τα βαρέα μέταλλα βιβλιογραφικά είναι συνυφασμένα με την ρύπανση του περιβάλλοντος, μια ρύπανση που δεν διαφέρει κατά πολύ από αυτή που προκαλούν άλλοι παράγοντες. Οι έρευνες που ασχολούνται με την ατμοσφαιρική ρύπανση συχνά αναφέρονται σε σωματιδιακούς ρύπους ή αλλιώς σωματίδια τα οποία περιγράφουν όλες τις ουσίες στην ατμόσφαιρα και τους συνδυασμούς τους. Διακρίνονται για την υγρή ή ξηρή εναπόθεσή τους στη γη ή οποία αποτελεί ένα σύστημα συνεχής ανατροφοδότησης από τις πηγές. Τα σωματίδια ποικίλουν σε μεγέθη και από αυτό εξαρτάται ο ρυθμός εναπόθεσής τους άλλα και οι τοξικολογικές ιδιότητές τους. Έχουν εντοπιστεί σωματίδια μέχρι 0,25 μm και χαρακτηριστεί ως λεπτά σωματίδια όπως οι ενώσεις μολύβδου, εν αντιθέσει με τα χονδρόκοκκα που φτάνουν περίπου τα 10 μm (Γεντεκάκης, 2010, US EPA, 2016)(εικ.7).



Εικόνα 7: Συγκριτικό μέγεθος σωματιδίων. Τα μέταλλα ανήκουν στην μικρότερη κλίμακα μεγέθους (US EPA, 2016)

Ως σωματίδια τα βαρέα μέταλλα εντοπίζονται σε πολύ μικρό μέγεθος και χάρη σε αυτά μεταφέρονται και εναποτίθενται στο νερό ή στο έδαφος. Με την είσοδό των βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα ως σωματιδιακή ύλη, παραμένουν σε αυτή από λίγες μέρες μέχρι 2-3 εβδομάδες ανάλογα το μέγεθος και το είδος μέχρι να φτάσουν στην επιφάνεια της γης. Με τον όρο βιοσυσσώρευση εννοούμε το φαινόμενο κατά το οποίο τοξικές χημικές ουσίες οι οποίες τείνουν στο να αργούν ή δεν μεταβολίζονται και διασπώνται, αλλά χρησιμοποιώντας διάφορες οδούς εισέρχονται στους έμβιους οργανισμούς από τους οποίους δεν αποβάλλονται αλλά συνήθως μεταφέρονται αναλλοίωτες από το ένα τροφικό επίπεδο στο επόμενο, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή τους να αυξάνεται. Τα βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται ως μη βιοδιασπώμενοι-ανθεκτικοί περιβαλλοντικοί ρύποι λόγω της ικανότητάς τους να παραμένουν στο νερό και στο έδαφος για πολλά χρόνια ενώ έχουν επίσης δυναμικό εκλεκτικής συσσώρευσης. Η παρουσία τους ανάλογα με την συγκέντρωσή τους μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στα στοιχεία του περιβάλλον χώρου και στην δυνατότητα προσλήψεως του από άλλους οργανισμούς (Liu et al., 2018). Ο χρόνος παραμονής αλλά και η μορφή τους ενισχύει την μεταφορά και τον διασκορπισμό τους σε μεγάλη κλίμακα (Gebrekidan et al., 2013).

Με μία ευκρινή πορεία μέσω της τροφικής αλυσίδας ή/και απευθείας με την εισπνοή μπορούν να καταλήξουν στον άνθρωπο. Έπειτα από χρόνιες έρευνες πάνω στα βαρέα μέταλλα λόγω των χαρακτηριστικών τους, έχουν συσχετιστεί με βραχυπρόθεσμα ή

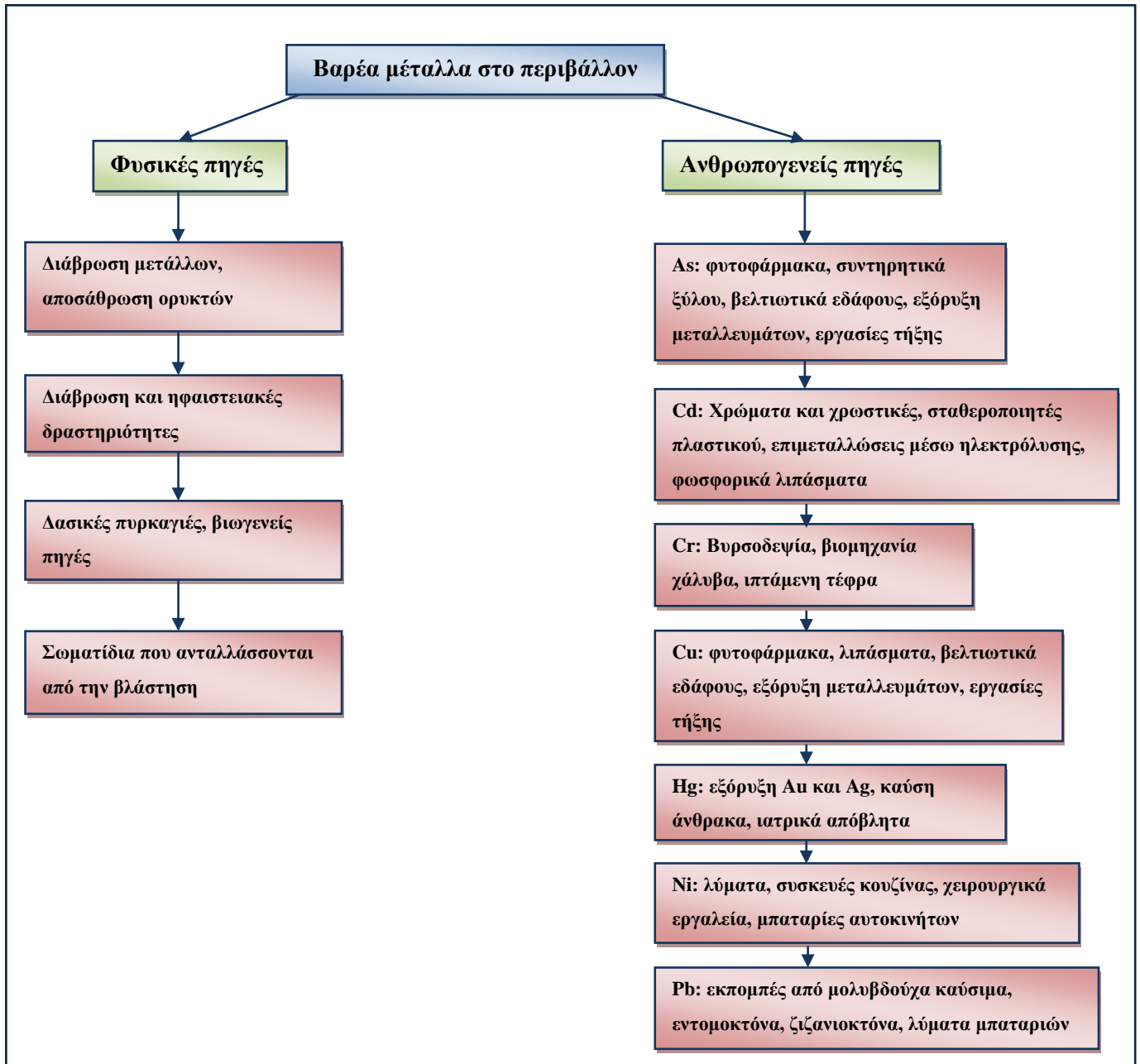
μακροπρόθεσμα προβλήματα υγείας για αυτόν τα οποία δύναται να καταλήξουν στο θάνατο (Järup, 2003, Kim et al., 2012).

2.2 Πηγές προέλευσης

Ο φλοιός της Γης αποτελείται από 95% εκρηξιγενές πυριγενή πετρώματα και 5% ιζηματογενή πετρώματα από τα τελευταία περίπου 80% είναι οι σχιστόλιθοι, 15% ψαμμίτες και 5% ασβεστόλιθοι. Ωστόσο, τα ιζήματα είναι συχνότερα στην επιφάνεια του φλοιού και τείνουν να καλύπτουν τα πυριγενή πετρώματα από τα οποία προέρχονται (Lepp, 2012). Σε στοιχεία περιλαμβάνει περίπου 90 εκ των οποίων τα Al, Ca, Fe, Mg, O, K, Si και Ti αποτελούν το 99% του συνολικού βάρους του. Τα υπόλοιπα στοιχεία γνωστά και ως ιχνοστοιχεία συνεισφέρουν σε λιγότερο από το 1%, πολλά από τα οποία είναι βαρέα μέταλλα (Alloway, 2012, Gupta, 2013) . Τα ιχνοστοιχεία υπολογίζονται σε μέρη στο εκατομμύριο (ppm ή $\mu\text{g/g}$) στα γεωλογικά και στα βιολογικά δείγματα, όμως οι επιπτώσεις τους στη ζωή των οργανισμών είναι δυσανάλογες της αφθονίας τους (Prasad, 2013). Τα μέταλλα, όπως είναι γνωστό και αναφέρθηκε, αποτελούν συστατικά του περιβάλλοντος και μέσα από φυσικά φαινόμενα μπορεί να προκληθούν εκπομπές τους και υπό μορφή ρύπων να λειτουργήσουν αρνητικά σε αυτό. Εάν όμως ρίξουμε μία ματιά σε σύγχρονες και μη μετρήσεις αλλά κυρίως αν επικαλεστούμε και πάλι την ιστορία, γρήγορα θα συμπεράνουμε ότι η έκταση των επιπτώσεων τυχόν φυσικών καταστροφών σε σύγκριση με τον παράγοντα άνθρωπο είναι μηδαμινές. Βέβαια, ο γενικευμένος διαχωρισμός σε φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές δεν είναι πάντοτε εύκολος ή προφανής δεδομένου ότι τις περισσότερες φορές υπάρχει έντονη αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Για παράδειγμα η έλλειψη γλυκού νερού που είναι ένα αναδυόμενο ζήτημα πρόκλησης ανά τον κόσμο, έχει αναγκάσει πολλούς αγρότες να χρησιμοποιούν οριακά ποιοτικά ύδατα για άρδευση προερχόμενα βιομηχανικά ή οικιακά λύματα με υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων (Saha et al., 2010, Dotaniya et al., 2017).

Οι κοινές οδοί εισαγωγής βαρέων μετάλλων σε γεωργικά εδάφη περιλαμβάνουν ατμοσφαιρική απόθεση, εφαρμογή εμπορικών ή οργανικών λιπασμάτων και νερού άρδευσης. Ο ρυθμός συσσώρευσης βαρέων μετάλλων μέσω αυτών των οδών είναι αρκετά αργός και έτσι μπορεί να χρειαστούν δεκαετίες για την ανίχνευση των τάσεων συσσώρευσης με την

επανειλημμένη δειγματοληψία των εδαφών (Gebrekidan et al., 2013, Hu et al., 2013).



Εικόνα 8: Σχεδιάγραμμα ανθρωπογενών και φυσικών πηγών ρύπανσης που σχετίζονται με τις εκπομπές βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον (Das and Dash, 2017)

2.2.1 Φυσικές πηγές

Η φύση ως ρυπογόνο παράγοντας, συμπεριλαμβάνει όλες εκείνες τις παραμέτρους που συμβαίνουν σε αυτήν, ανεξάρτητα από την επέμβαση του ανθρώπου, από όπου εκπέμπονται ρύποι. Παρατηρείται ένα ευρύ φάσμα φυσικών πηγών ρύπανσης για τα περισσότερα βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον. Πρώτο και βασικότερο ρόλο παίζουν τα γονικά υλικά από τα οποία παράγεται το έδαφος επειδή από αυτό γίνεται και βασικό μέρος της αποθήκευσης και μεταφορά των βαρέων μετάλλων στον αέρα στο νερό και στους οργανισμούς (Khan et al., 2013). Η ορυκτολογική σύσταση του μητρικού πετρώματος διαμορφώνει το αναγωγικό ή το οξειδωτικό περιβάλλον επιταχύνοντας ή επιβραδύνοντας τις αντίστοιχες χημικές διαδικασίες, και επομένως τις συγκεντρώσεις που προσδιορίζουν την τοξικότητα (Khan et al., 2013, Huang et al., 2014). Τα πιο βιολογικά σημαντικά ιχνοστοιχεία, όπως ο Cu, το Co, το Mn και ο Zn, εμφανίζονται κυρίως στα πιο ευκόλως απομακρυσμένα συστατικά των πυριγενών πετρωμάτων όπως το augite, το hornblende και το olivine. Από τους ιζηματογενείς βράχους, οι ψαμμίτες αποτελούνται από ορυκτά που λόγω δυσμενών καιρικών συνθηκών περιέχουν συνήθως μικρές ποσότητες ιχνοστοιχείων. Οι σχιστόλιθοι, από την άλλη πλευρά, μπορεί να είναι ανόργανης ή οργανικής προέλευσης και συνήθως περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες ιχνοστοιχείων. Ειδικά οι μαύροι σχιστόλιθοι περιέχουν μεγάλες ποσότητες Cu, Pb, Zn, Mo και Hg. Επιπλέον ο βαθμός στον οποίο διατίθενται τα ιχνοστοιχεία κατά τη διάβρωση των πυριγενών πετρωμάτων εξαρτάται από τον τύπο των ορυκτών στα οποία είναι παρόντα και από την ευαισθησία που τυχόν παρουσιάζουν στις καιρικές συνθήκες όπως και το pH και η Eh (Alloway, 2012, Lepp, 2012). Υπάρχουν επίσης και τα εδάφη γνωστότερα των οποίων είναι τα σερπεντινικά, τα οποία είναι εντελώς αφιλόξενα για τα περισσότερα φυτικά είδη διότι εκτός από τα αυξημένα επίπεδα βαρέων μετάλλων (κυρίως Fe, Ni, Zn, Co, Cr και Mg) χαρακτηρίζονται και από χαμηλή υγρασία και χαμηλές συγκεντρώσεις μικροστοιχείων. Δεν μπορούν να αναπτυχθούν πολλά από τα φυτικά είδη σε αυτά τα εδάφη και εκείνα που τα καταφέρνουν είτε έχουν ανάπτυξη μηχανισμούς ανοχής και αποφυγής είτε παρουσιάζουν αρκετά φυσιολογικά και μορφολογικά προβλήματα (Harrison and Rajakaruna, 2011)

Άλλοι φυσικοί παράγοντες ρύπανσης με βαρέα μέταλλα είναι η ηφαιστειακή δραστηριότητα και οι ανεξέλεγκτες πυρκαγιές που πολλές φορές ξεσπούν από ανάφλεξη συνήθως λόγω υψηλών θερμοκρασιών τους καλοκαιρινούς μήνες (Peralta-Videa et al., 2009). Επίσης η διάβρωση των ακτών όπως και οι μεγάλοι υδάτινοι όγκοι (ωκεανοί, ποτάμια, λίμνες

και θάλασσες) είναι σημαντικά αίτια ρύπανσης αλλά και εξάπλωσής της (Γεντεκάκης, 2010). Επιπλέον η σκόνη είναι ίσως από τους πιο πολυσυζητημένες παραμέτρους επειδή με την βοήθεια του ανέμου τόσο φυσικά παραγόμενοι ρύποι όσο και οι λοιποί είναι ικανό να μεταφερθούν με την μορφή σωματιδιακής ύλης σε μεγάλες αποστάσεις και να καταλήξουν άνω των ορίων για τα κριτήρια ποιότητας αέρα. Λόγω, λοιπόν, φυσικών γεωχημικών διαδικασιών είναι δυνατόν να συγκεντρώνονται υψηλές ποσότητες βαρέων μετάλλων στο φυσικό περιβάλλον. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις περιορίζονται σε ορισμένες μόνο περιοχές και σε μεγάλες αποστάσεις ανά την έκταση της γης ώστε να μην συμβάλλουν ως σπουδαίο παράγοντα ρύπανσης.

2.2.2 Ανθρωπογενής πηγές

Ο άνθρωπος από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα καταχράται την νοημοσύνη του και την εξέλιξη της τεχνολογίας, για την επιβίωση αλλά και την κυριαρχία του πάνω στη Γη, εις βάρος της φύσης. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο αιώνων, οι εκπομπές βαρέων μετάλλων αυξήθηκαν δραματικά, και μάλιστα υπερέβησαν κατά πολύ τις εκπομπές από φυσικές πηγές (Peralta-Video et al., 2009, Yi et al., 2018). Η έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα και στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων, οι οποία συνήθως αφορά την επεξεργασία των πρώτων υλών διαβίωσης συνοδεύονται μοιραία με την ανεπιθύμητη έμμεση ή άμεση απελευθέρωση τοξικών παραπροϊόντων από παράλληλες ή επάλληλες αντιδράσεις οι οποίες υπερτερούν των φυσικών εκπομπών βαρέων μετάλλων (Lepp, 2012). Οι πηγές ανθρωπογενούς ρύπανσης είναι η εξόρυξη, η διαρροή πετροχημικών, καύση άνθρακα, ιλύς καθαρισμού λυμάτων, χρώματα, άρδευση λυμάτων, φυτοφάρμακα, λιπάσματα, ζωικές κοπριές και απόρριψη αποβλήτων με υψηλότερη συγκέντρωση μετάλλων (Sharma et al., 2018).

Μια ακόμη παράμετρος που συμβάλει μοιραία στην ρύπανση σχετίζεται με την οικονομία αλλά και την κοινωνία. Σε αναπτυσσόμενες χώρες με έντονη οικονομική κρίση η ανάγκη για επιβίωση αυξάνει τους ανθρώπους που ασχολούνται με την γεωργία. Ωστόσο οι κακές γεωργικές πρακτικές που οφείλονται είτε σε άγνοια είτε σε σκευάσματα που έχουν αποσυρθεί από τις αναπτυγμένες χώρες, εντείνουν την εισαγωγή βαρέων μετάλλων στο

περιβάλλον. Επιπλέον, και η ποιότητα το νερού άρδευσης εκείνων των περιοχών δεν ενδείκνυται όπως έχει αναφερθεί για το Μπενίν της δυτικής Αφρικής (Koumoulou et al., 2013). Μια παρόμοια αναφορά υπάρχει και για την Ζιμπάμπουε της νοτιοανατολικής Αφρικής όπου υπάρχει μεγάλη ανησυχία για την παράνομη καλλιέργεια λαχανικών σε εδάφη που με λυματολάσπη ή αρδεύονται με προσμίξεις λυμάτων και ιλύος καθαρισμού. Έπειτα από ανάλυση για τα Cd, Cu, Pb και Zn στα tsunga (*Brassica juncea*), ντομάτα (*Lycopersicon esculentum*), φασόλι (*Vicia faba*), αραβόσιτο (*Zea mays*), ζαχαροκάλαμο (*Saccharum officinarum*) και πιπερια (*Capsium annuum*) βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων ήταν πάνω από τα επιτρεπτά όρια σύμφωνα με τον κανονισμό και μάλιστα τα φύλλα του λαχανικού tsunga περιείχαν Cd 18 φορές πάνω από το επιτρεπόμενο όριο. Η έρευνα καταλήγει υπογραμμίζοντας τους κινδύνους για την υγεία των καταναλωτών (Muchuweti et al., 2006). Επίσης οι Sharma et al., (2009) ασχολήθηκαν με τα λαχανικά *Beta vulgaris* L. (palak), *Abelmoschus esculentus* L. και *Brassica oleracea* L. από καλλιεργούμενα εδάφη αλλά και από τις αγορές της Ινδίας, όπου τα ανέλυσαν με σκοπό να ανιχνεύσουν Cu, Cd, Zn και Pb. Από τα λαχανικά που συλλέχθηκαν από την αγορά στο palak ο Zn και το Cd ήταν πάνω από τα επιτρεπτά όρια του προτύπου PFA ενώ για το κουνουπίδι υπερέβαινα οι συγκεντρώσεις των Cu, Zn και Cd. Για το κουνουπίδι που συλλέχθηκε από τον αγρό επίσης ο Zn υπερέβαινε τα όρια του προτύπου ενώ όσον αφορά τις συγκεντρώσεις Cd από όπου και αν προήλθαν ξεπερνούσαν κατά πολύ τα όρια της Ε.Ε. Ακόμη, η περιεκτικότητα σε Pb στα λαχανικά ήταν χαμηλότερη των ορίων του προτύπου PFA αλλά σημαντικά υψηλότερη από τα πρότυπα που ισχύουν στην Ε.Ε. και από τον WHO. Η μελέτη καταλήγει στο συμπέρασμα ότι τα συστήματα μεταφορών και εμπορίας λαχανικών διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην άνοδο των επιπέδων ρύπων των βαρέων μετάλλων που μπορούν να αποτελέσουν απειλή για την ποιότητα των λαχανικών με συνέπειες για την υγεία των καταναλωτών.

2.2.2.1 Βιομηχανική δραστηριότητα

Η προσωπική συνεισφορά του κάθε ανθρώπου για την κάλυψη των προσωπικών καθημερινών αναγκών συμβάλει στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος όμως η βιομηχανική δραστηριότητα υπερτερεί (Islam et al., 2007). Οι εκπομπές από τις βιομηχανίες ποικίλουν σε περιεχόμενο αλλά συχνά και σε πολυπλοκότητα, μάλιστα ανάλογα με την διεργασία είναι

πιθανόν να συμβεί συνδυασμός αέριων ρύπων, αερολυμάτων, καπνού και σκόνης (πιν.3) (Γεντεκάκης, 2010). Οι εκλύσεις αυτές μπορούν να έχουν οσμή ή όχι, να είναι πολύ ή λίγο τοξικές. Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις επειδή παρουσιάζουν μεγάλο βιολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη βιομηχανία με πολλαπλούς τρόπους. Η εκτεταμένη συσσώρευση βαρέων μετάλλων, όμως, σε καλλιεργούμενα και μη εδάφη αποτελεί πλέον μία σημαντική παρενέργεια της βιομηχανικής δραστηριότητας η οποία οφείλεται σε απόβλητα μεταλλείων, διαφόρων βιομηχανιών και σε κατακρημνίσματα ρύπων (Mwamba et al., 2016, Ai et al., 2018, Li et al., 2018). Μερικές υπηρεσίες όπως η παραγωγή ενέργειας και επεξεργασίας υγρών και στερεών αποβλήτων είναι από της μεγαλύτερες πηγές παραγωγής ρύπων (Prasad et al., 2011, Rene et al., 2017). Ένας υπερφορτωμένος ή με ελλιπή υποδομής βιολογικός καθαρισμός, για παράδειγμα, μπορεί να προκαλέσει μεγάλο πρόβλημα ρύπανσης στην τοπική κλίμακα (Liu et al., 2018). Στην Ινδία παράγονται 45 τόνοι αστικών στερεών αποβλήτων από τα οποία το 10 % χρησιμοποιείται για compost. Επίσης η μεταβλητότητα των μητρικών υλικών και των κλιματικών συνθηκών δημιουργεί ένα ευρύ φάσμα τύπων εδάφους και, ως εκ τούτου, μεγάλη ποικιλία η ικανότητα ακινητοποίησης των βαρέων μετάλλων λόγω διαφορών στα συστατικά και στις ιδιότητές τους. Οι Saha et al., (2010) διεξήγαγαν έρευνα με σκοπό να προσδιορίσουν τα όρια συγκέντρωσης Pb και Cd στο γεωργικό έδαφος και στην κομποστοποίηση. Το φυτικό υλικό ήταν το σπανάκι το οποίο ως φυλλώδη λαχανικό διακρίνεται από μεγάλη ευκολία απορρόφησης βαρέων μετάλλων. Σε πείραμα γλάστρας με ελαφρά όξινο έδαφος με διαφορετικές δόσεις εφαρμογής για Pb σε 0,4-150 mg/kg και για Cd σε 0,02-20 mg/kg. Έπειτα από ανάπτυξη σε περίοδο σταθεροποίησης 2 μηνών τα ανώτερα όρια των μετάλλων υπολογίστηκαν μέσω στατιστικής προσέγγισης τα σωρευτικά όρια φόρτωσης υπολογίστηκαν σε 170 kg Pb/ha και 0,8 kg Cd/ha τα οποία και προτάθηκαν. Επίσης συμπέραναν ότι επειδή το πειραματικό έδαφος ήταν όξινο περιείχε χαμηλότερα επίπεδα αργίλου και οξειδία του Fe άρα η ικανότητα ακινητοποίησης του μετάλλου ήταν χαμηλή. Ως εκ τούτου το ανώτατο όριο συγκέντρωσης και το αθροιστικό όριο φόρτωσης για το γεωργικό έδαφος, καθώς και οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις Pb και Cd σε κομποστοποίηση MSW που καθορίστηκαν μπορεί προστατεύουν τις καλλιέργειες τροφίμων.

Κατά την παρασκευή σαπουνιών και απορρυπαντικών οι εκπομπές των αιωρούμενων σωματιδίων είναι τόσο μεγάλη που συγκρίνεται με την ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλούν τα διυλιστήρια (Γεντεκάκης, 2010). Και βέβαια, η μεταλλουργική βιομηχανία έχει

τον πρωταγωνιστικό ρόλο στις εκπομπές βαρέων μετάλλων με τις βασικές εκπομπές να είναι της μορφής οξειδίων, καπνού και σκόνης. Οι βιομηχανίες σιδήρου και χάλυβα έχουν συνδεθεί με πολύ έντονες εκπομπές σωματιδιακών ρύπων από την αρχή της ιστορίας με αποτέλεσμα σήμερα να επιβάλλονται τόσο αυστηρά κριτήρια για χαμηλά όρια εκπομπών. Παρόλο που τα νέου τύπου χυτήρια σχετίζονται με μικρές εκπομπές δεν είναι αμελητέες καθώς ένας φούρνος τήξης σιδήρου εκπέμπει ανά ώρα 50kg σκόνης, καπνού και ατμού λαδιών και οργανικών μεταξύ άλλων ρύπων (Γεντεκάκης, 2010, Das and Dash, 2017). Όσον αφορά τις επιδράσεις των βιομηχανιών χαλκού, μολύβδου και ψευδαργύρου ήταν ανέκαθεν τεράστιες για το περιβάλλον. Μάλιστα είχε παρατηρηθεί ότι η καταστροφή στην βλάστηση ήταν πλήρης κοντά στις μονάδες και πάντα σύμφωνα με την κλίση του αέρα. Τα ζητήματα ξεκινούσαν από την φρύξη των ορυκτών που κατά κύριο λόγο ήταν σουλφίδια μετάλλων. Για την ανάκτηση του μετάλλου χρησιμοποιούταν τεράστιες εκλύσεις SO₂. Σήμερα παρά το υψηλό κόστος υπάρχουν συστήματα φρύξης που κάνουν επαρκή έλεγχο των εκπομπών SO₂. Η βιομηχανία παραγωγής αλουμινίου από βωξίτη (Al₂O₃) συνδέεται με ρύπανση φθορίου εφόσον γίνεται ηλεκτρόλυση σε διάλυμα φθοριούχων αλάτων. Οι σύγχρονες μονάδες λαμβάνουν σοβαρά μέτρα ελέγχου. Η ρύπανση από επεξεργασία άλλων μετάλλων είναι κυρίως ατμοί αυτών ή οξειδιά τους ως σωματίδια μικρής διαμέτρου. Αέρια οξειδίου του ψευδαργύρου ποικίλουν από 0,03 έως 0,3 μm και είναι άκρως τοξικά. Τα οξειδία του μολύβδου, αρσενικού, καδμίου και βισμούθιου μεταξύ άλλων παρουσιάζουν επίσης μεγάλη τοξικότητα. Ακόμη, αν και τα περισσότερα διυλιστήρια χρησιμοποιούν αυστηρά μέτρα ελέγχου οι ρύποι που εξακολουθούν να εκπέμπονται επιφέρουν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Η καύση του πετρελαίου και της βενζίνης δημιουργεί σύμπλοκα μετάλλων τα οποία μεταφέρονται με τον αέρα στο έδαφος. Ακόμη, στα αστικά λύματα συμπεριλαμβάνονται και τα υπολείμματα απορρυπαντικών τα οποία λόγω των ενζύμων τους ενισχύουν τη συγκέντρωση και δράση των βαρέων. Από τα κατακρημνίσματα στις μεγαλουπόλεις, τα γειτνιασμένα ποτάμια στην επαρχία αλλά και τις ναυτιλιακές δραστηριότητες είναι αναπόφευκτος ο διασκορπισμός στη θάλασσα μεγάλων ποσοτήτων βαρέων μετάλλων κυρίως Pb. Ακόμη ιδιαίτερα σημαντική είναι η παραγωγή ρύπων από καύσεις όπου μετατρέπεται η χημική ενέργεια σε θερμική οδηγεί στη δημιουργία μεγάλης ποσότητας ρύπων. Η Tunçbilek, είναι ένας από τους μεγαλύτερους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς (TTPP) στην Τουρκία που λειτουργούν με άνθρακα, έχει την ικανότητα να παράγει ηλεκτρική ενέργεια 365 MW (ετησίως). Ο Özkul, (2016) συνέλλεξε πενήντα δείγματα εδάφους βάθους περίπου 20 cm στην περιοχή κοντά στο

ΤΤΡΡ από τυχαία σημεία και σε διαφορετικές αποστάσεις. Η ανάλυση ICP-MS έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις στα εδάφη της γύρω περιοχής κυμάνθηκαν από 4,4 έως 317,5 mg/kg για As, 0,03 έως 0,26 mg/kg για Cd, 20,3 έως 1028 mg / kg για Cr, 4,8 έως 76,8 mg/kg για Cu, 0,09 έως 9,3 mg/kg για Hg, 16,6 έως 2385 mg/kg για Νί, 4,8 έως 58,6 mg/kg για Pb και 14,5 έως 249,5 mg/kg για Zn. Σύμφωνα με τους γεωλογικούς υπολογισμούς, ο δείκτης συσσώρευσης (I_{geo}) έδειξε ότι τα επιφανειακά εδάφη γύρω από το ΤΤΡΡ έφταναν μέχρι την διαβάθμιση της εξαιρετικής ρύπανσης για As, Hg και Ni. Για το Cr παρουσιάστηκε μια σχετική ρύπανση ενώ μέτρια ήταν η ρύπανση για Pb και Zn. Ουσιαστική ρύπανση δεν θεωρήθηκε για Cd και Cu. Ένα επιπλέον συναφή παράδειγμα όσον αφορά την εξέλιξη του ανθρώπου και την παράλληλη εκτεταμένη περιβαλλοντική ρύπανση φαίνεται στην ταχεία οικονομική ανάπτυξη στην Κίνα τις τελευταίες δεκαετίες (Chen et al., 2009, Yang et al., 2018). Το 1/6 της γεωργικής γης στην Κίνα αντιμετωπίζει διαφορετικούς βαθμούς (14,49% ήπιο, 1,45% μέτριο και 0,72% σοβαρό) ρύπανσης από βαρέα μέταλλα (Bao et al., 2008, Zhou and Feng, 2014, Li et al., 2018). Οι Yang et al., (2018) συνέλεξαν χώμα από 402 διαφορετικών βιομηχανικών περιοχών και 1041 αγροτικών περιοχών για την αξιολόγηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων και τους αντίστοιχους περιβαλλοντικούς κινδύνους που τις συνόδευαν. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι η ρύπανση το κάδμιο, ο μόλυβδος και το αρσενικό είναι πιο σοβαροί. Επίσης όπως ήταν αναμενόμενο ο κίνδυνος στις βιομηχανικές περιοχές ήταν μεγαλύτερος και οι αγροτικές περιοχές που ήταν κοντά στις βιομηχανικές είχαν σαφώς υψηλότερα αποτελέσματα επικινδυνότητας στα παραγόμενα γεωργικά προϊόντα. Σύμφωνα και με άλλες έρευνες στην περιοχή, λόγω της διαδικασίας συσσώρευσης και αργής απομάκρυνσης, το έδαφος με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων αποτελεί απειλή για την ανθρώπινη υγεία μέσω των καλλιεργειών λαχανικών με τις ευπαθείς ομάδες και τα παιδιά να είναι σε προτεραιότητα (Chen et al., 2013, Khan et al., 2015). Γενικότερα, τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, οι εγκαταστάσεις οικιακής θέρμανσης και η καύσης απορριμμάτων συμπεριλαμβάνονται στα λεγόμενα αστικά απόβλητα (κατεργασμένα ή ακατέργαστα) και αποτελούν μια πολύ σημαντική πηγή εισόδου των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον κοντά στα αστικά κέντρα με υγρή μορφή ή ως αερολύματα με ευκολία μετάδοσης (Rene et al., 2017). Όλα αυτά τα λήμματα της βιομηχανίας μαζί με τα αστικά απόβλητα που εμπεριέχουν τοξικές ουσίες μετάλλων εναποτίθενται είτε στο έδαφος ή στα επιφανειακά ύδατα είτε ακόμα αιωρούνται στην ατμόσφαιρα μεταφέροντας ίχνη βαρέων μετάλλων με μηχανισμούς συσσώρευσης στις διάφορες καλλιέργειες και κατ' επέκταση στους καταναλωτές (Sridhara Chary et al., 2008).

Οι Kumar Sharma et al., (2007) έκαναν μία προσπάθεια εκτίμησης της επίδρασης άρδευσης με λύματα του φυτικού είδους *Beta vulgaris* (palak) var All green H1. Αυτό το εξαιρετικά θρεπτικό φυλλώδες αυτό λαχανικό βρίσκει μεγάλη απήχηση ιδιαίτερα από τα κατώτερα οικονομικά στρώματα του πληθυσμού της Ινδίας. Για αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα διαλέχθηκαν τρεις περιοχές στις οποίες έγινε άρδευση με και χωρίς επεξεργασίας λύματα. Η συλλογή των δειγμάτων έγινε μηνιαία και η ανάλυση έγινε για τα Cd, Cu, Zn, Pb, Cr, Mn και Ni. Τα βαρέα μέταλλα στα ύδατα άρδευσης ήταν κάτω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια που καθορίζονται ο WHO για γεωργική χρήση για όλα τα βαρέα μέταλλα εκτός από το Cd σε όλες τις τοποθεσίες. Ομοίως, οι μέσες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο έδαφος ήταν κάτω από τα ινδικά πρότυπα για όλα τα βαρέα μέταλλα, αλλά η μέγιστη τιμή του Cd που καταγράφηκε κατά τη διάρκεια του Ιανουαρίου ήταν υψηλότερη από τον κανονισμό ασφαλείας. Επιπλέον, στο βρώσιμο τμήμα του *B.Vulgaris*, η συγκέντρωση Cd ήταν υψηλότερη από τα επιτρεπτά όρια του ινδικού προτύπου κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, ενώ οι συγκεντρώσεις Pb και Ni ήταν υψηλότερες τόσο στους καλοκαιρινούς όσο και στους χειμερινούς μήνες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα οι ερευνητές κατέληξαν ότι η χρήση επεξεργασμένων και ακατέργαστων λυμάτων για άρδευση έχει αυξήσει τη συσσώρευση των Cd, Pb και Ni σε βρώσιμα μέρη των λαχανικών που προκαλούν μακροπρόθεσμα πιθανό κίνδυνο για την υγεία. Επίσης, τονίστηκε ότι η τήρηση των προτύπων στο νερό άρδευσης και στο έδαφος δεν εξασφαλίζει πάντα ασφαλή τρόφιμα.

Πίνακας 3: συνοπτική παρουσίαση βιομηχανιών και των αντίστοιχων εκπομπών βαρέων μετάλλων (Das and Dash, 2017).

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ	ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ
➤ Βιομηχανία εξόρυξης μετάλλων	Al, As, Cd, Hg, Mn, Mo, Pb, Pd
➤ Ηλεκτρική βιομηχανία	Ag, As, Be, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, In, Pb Ni, Zn
➤ Χημική βιομηχανία	Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, Os, Pb, Sn, Ta, Ti, Zn
➤ Βιομηχανία βαφών και χρωστικών	Al, As, Cd, Cu, Fe, Pb, Sb, Tl, Ti
➤ Βιομηχανία μελανιού	Co, Cu, Fe, Hg, Ni
➤ Βιομηχανία κεραμικών/πορσελάνης	As, Cr, Sb
➤ Βιομηχανία κραμάτων	Be, Ga, In, Os Pd, Ta
➤ Τυπογραφία	Ba, Cr, Os, Pb, Ti, Zn
➤ Φωτογραφία	Ag, Au, Cd, Cr, Mo, Pb
➤ Βιομηχανία γυαλιού	As, Ba, Co, Ni, Ti
➤ Βιομηχανία χαρτιού	Al, Cr, Cu, Hg, Pd, Sb, Ta, Ti
➤ Βυρσοδεψία	Al, As, Ba, Cr, Cu, Fe, Hg, Zn
➤ Φαρμακευτική βιομηχανία	Al, Cu, Fe, Ga, Hg, Os, Ta
➤ Υφαντουργία	Al, Ag, Ba, Cd, Cu, Fe, Hg, Os, Ni, Sb
➤ Βιομηχανία πυρηνικής τεχνολογίας	Ba, Cd, In
➤ Βιομηχανία λιπασμάτων	Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pd, Ni, Zn
➤ Παραγωγή χλωροαλκαλίων	Al, As, Cd, Cr, Fe, Hg, Mn, Pd, Sn, Zn
➤ Διυλιστήρια πετρελαίου	Al, As, Cd, Cr, Fe, Ga, Hg, Pb, Ni, Zn

Οι περιοχές καλλιέργειας κοντά στους αυτοκινητόδρομους εκτίθενται επίσης στην ατμοσφαιρική ρύπανση με τη μορφή αερολυμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα (Radwan and Salama, 2006, Sharma et al., 2008).

2.2.2.2 Γεωργία

Η γεωργία συγκαταλέγεται σε μία από της βασικότερες πηγές ρύπανσης βαρέων

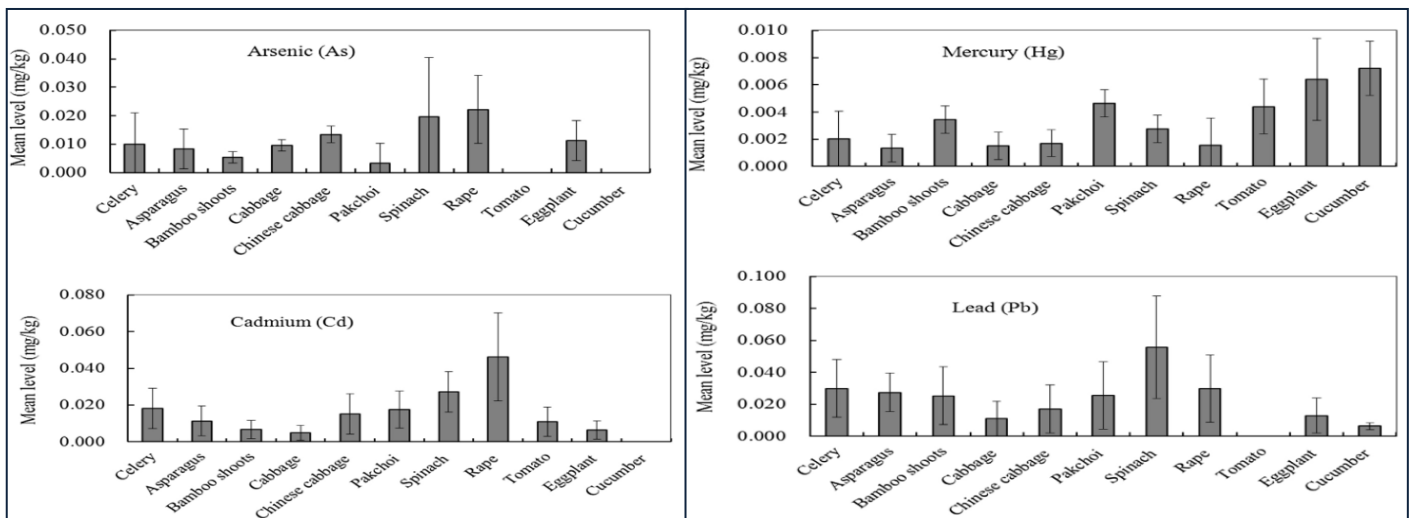
μετάλλων εξαιτίας των εισροών και συμβάλουν στην ατμοσφαιρική, εδαφική και υδρόβια ρύπανση με την εναπόθεση σωματιδίων αερολύματος (Radwan and Salama, 2006, Alloway, 2012, Gebrekidan et al., 2013, Das and Dash, 2017, Yi et al., 2018). Μια μεγάλη ποσότητα χημικών ουσιών εφαρμόζεται ετησίως στα γεωργικά εδάφη ως λιπάσματα και φυτοφάρμακα όπου μία από τις επιπτώσεις που έχουν σε αυτά είναι η αύξηση των βαρέων μετάλλων, ιδιαίτερα των Cd, Pb και As. Τα λιπάσματα με μακροθρεπτικά είναι σε ολόκληρο τον κόσμο πηγές εισροών βαρέων μετάλλων σε γεωργικά εδάφη. Επιπλέον μελέτες τεκμηριώνουν την παρουσία βαρέων μετάλλων σε λιπάσματα ιχνοστοιχείων ψευδαργύρου και σε οργανικά λιπάσματα όπως κοπριά. Τα αζώτου(N), φώσφορο(P) και κάλιο(K) είναι τα μακροθρεπτικά συστατικά της βασικής λίπανσης που χρησιμοποιείται σε όλες τις καλλιέργειες για τη βελτίωση και απόδοση των φυτών. Οι ενώσεις αυτών των θρεπτικών ουσιών εφαρμόζονται στο χώμα είτε μεμονωμένα, όπως απαιτείται, είτε πιο ελεύθερα μαζί σε διάφορους συνδυασμούς ως σύνθετα λιπάσματα. Ειδικοί τύποι NPK που είχαν αναλυθεί περιλαμβάνουν το MAP (monoammonium phosphate), το DAP (diammonium phosphate), το TSP (triple super phosphate), το MP (ποτάσα ή κάλιο) και λιπάσματα πολλαπλών θρεπτικών συστατικών τα οποία συνέβαλαν κατά πολύ στην αξημένη προσθήκη βαρέων μετάλλων στα γεωργικά εδάφη μετά την χρήση τους (EPA, 2000). Τα φωσφορικά λιπάσματα περιέχουν γενικά τις υψηλότερες συγκεντρώσεις εξαιτίας των πρώτων υλών παρασκευής τους. Τα φωσφορικά ορυκτά, που είναι μακράν η μεγαλύτερη πηγή P για λιπάσματα, είναι εμπλουτισμένα με μεγάλο αριθμό στοιχείων. Ως αποτέλεσμα των προσμείξεων που περιέχονται στα λιπάσματα, συχνά τα καλλιεργούμενα εδάφη μπορούν να συσσωρεύουν σημαντικές συγκεντρώσεις ορισμένων βαρέων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων των As, Cd, U, Th και Zn (Alloway, 2012). Μεγάλο μέρος του καδμίου όπως και πολλών άλλων μετάλλων παραμένει με το φωσφορικό άλας κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Τα φωσφορικά λιπάσματα, όμως δεν είναι τα μοναδικά λιπασμάτων με μετρήσιμα επίπεδα βαρέων μετάλλων. Οι Atafar et al. (2010) διερεύνησαν την μεταβλητότητα των χημικών εφαρμογών σε Cd, Pb, και As συγκεντρώσεις των καλλιεργούμενων από το σιτάρι εδάφη και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις Cd, Pb και As αυξήθηκαν στα καλλιεργούμενα εδάφη λόγω της εφαρμογής λιπασμάτων. Η στατιστική ανάλυση έδειξε σημαντική αύξηση για όλα τα βαρέα μέταλλα όμως ιδιαίτερα αύξηση κατείχε ο μόλυβδος. Τα αποτελέσματα εξηγήθηκαν με την υπερβολική εφαρμογή λιπασμάτων καθώς και με τα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται για παράσιτα και ζιζάνια.

Το σύστημα καλλιέργεια και το είδος λιπασμάτων και φυτοπροστατευτικών προϊόντων διαφοροποιεί επίσης την ρύπανση με βαρέα μέταλλα. Οι Hu et al. (2013) σε συλλογή και ανάλυση εδάφους και λαχανικών από διαφορετικές συνθήκες καλλιέργειας συμπέραναν ότι η εντατική μορφή καλλιέργειας λαχανικών είχε ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση Cd, Pb, Cu και Zn σε επιφανειακά εδάφη κοντά στο Nanjing της Κίνας. Επίσης η μακροχρόνια και υπερβολική εφαρμογή οργανικών λιπασμάτων ήταν η κύρια πηγή Cd, Pb, Cu και Zn στα εδάφη. Σύμφωνα με τις τρέχουσες γεωργικές πρακτικές, τα Cd, Pb, Cu και Zn αναμένεται να υπερβούν την επιτρεπόμενη συγκέντρωση εντός 100 ετών βέβαια προς το παρόν οι εκτιμώμενες διατροφικές προσλήψεις των Cd, Pb, Cu και Zn ήταν πολύ χαμηλότερες από τις τιμές των δείκτων κινδύνου (HQ και HI). Οι Chen et al., (2013) μελέτησαν επίσης την παραγωγή πολλών και διαφορετικών λαχανοκιμικών ειδών με διαφορετικά συστήματα καλλιέργειας σε θερμοκήπια σε σύγκριση με τα αντίστοιχα υπαίθρια. Η έρευνα έγινε μεταξύ βιολογικών και συμβατικών συστημάτων διαφορετικής διάρκειας καλλιεργητικής περιόδου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα εδάφη και τα λαχανικά από τα μικρής καλλιεργητικής διάρκειας και τα βιολογικά είχαν σαφώς μικρότερες ποσότητες συσσώρευσης βαρέων μετάλλων. Ακόμη φάνηκε ότι οι συνθήκες θερμοκηπίου αύξησαν σημαντικά ορισμένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο έδαφος σε σχέση με τις συνθήκες υπαίθρου. Ωστόσο, δεν συνέβηκε στα φυλλώδη λαχανικά σε συνθήκες θερμοκηπίου εν αντιθέσει συσσώρευση Pb μειώθηκε αποτελεσματικά. Η κύρια πηγή βαρέων μετάλλων εδάφους θεωρήθηκε ότι ήταν η εφαρμογή μεγάλων ποσοτήτων λιπασμάτων και όσον αφορά την υγεία των ανθρώπων μεγαλύτερος κίνδυνος υπήρχε για τα παιδιά των παραγωγών που καταναλώνουν άλλα και βρίσκονται στους χώρους εφαρμογής το εισροών έναντι με άλλα παιδιά των ίδιων περιοχών σύμφωνα με τον δείκτη κινδύνου HI. Υπήρχε μεγαλύτερος κίνδυνος για τα παιδιά των παραγωγών να καταναλώνουν λαχανικά από τις τρεις περιοχές από αυτές των κατοίκων των παιδιών.

2.3 Παράγοντες συσσώρευσης

Η αλληλεπίδραση και το τελικό αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με τους οργανισμούς και ιδιαίτερα τα φυτά επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Πιο συγκεκριμένα,

τα επίπεδα συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα φυτά έχει βρεθεί να επηρεάζεται από το είδος του μετάλλου και αντίστοιχα το είδος του φυτού (Sridhara Chary et al., 2008). Επιπρόσθετα όσον αφορά τη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων εντός των φυτών σημαντική παράμετρος είναι η ηλικία του φυτού και ο βαθμός ωρίμανσης του καρπού σε σχέση με τον ιστό όπου γίνεται η συσώρευση καθώς και το σύστημα καλλιέργειας που ακολουθείται (Yi et al., 2018).



Εικόνα9: Συσσώρευση βαρέων μετάλλων As, Cd, Hg και Pb στα εδάσματα μέρη 11 διαφορετικών λαχανοκομικών ειδών από τα οποία το Cd, ο Hg και ο Pb βρέθηκαν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια της νομοθεσίας (Huang et al. 2014)

Ακόμη, συνυπολογίζεται η θρεπτική ισορροπία του φυτού με το αν βρίσκεται ή όχι σε άλλο είδος καταπόνησης ταυτοχρόνως. Η φύση του εδάφους εκτός από το ρόλο που παίζει για το φυτό, είναι και ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα στα φυτά. Η ρύπανση των γεωργικών εδαφών με βαρέα μέταλλα έχει ως τελικό αποτέλεσμα μακροχρόνια περιβαλλοντικά ζητήματα καθώς λόγω του ότι τα μέταλλα δεν διασπώνται αποθηκεύονται σε αυτό με δυνατότητα συσώρευσης για χρόνια στα καλλιεργούμενα φυτά (Islam et al., 2007). Η αποστάσεις του φυτού από την πηγή ρύπανσης όπως και η γονιμότητα, το pH και η Eh του εδάφους στο οποίο καλλιεργείται το φυτό είναι επίσης παράγοντες επιρροής (Islam et al., 2007, Dotaniya et al., 2017). Εντούτοις, η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα στα φυτά μπορεί να μεταβάλλεται και από άλλους παράγοντες όπως υπολείμματα από εφαρμογή λιπασμάτων, η ιλύς καθαρισμού λυμάτων ή η

άρδευση με λύματα (Mangwayana, 1995, Devkota and Schmidt, 2000, Frost and Ketchum, 2000). Από την πλευρά του μετάλλου, το περιβάλλον και η κλιματολογικές συνθήκες παίζουν τόσο θετικό όπως και αρνητικό ρόλο στο ρυθμό ή/και τη δυνατότητα συσσώρευσης. Όταν τα μέταλλα προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές, αυτό μπορεί να επηρεάσει έντονα τη συσσώρευση τους και επομένως τη βιοδιαθεσιμότητα, όπως συμβαίνει όταν εφαρμόζεται λάσπη λυμάτων σε γεωργική γη όπως και με τη ατμοσφαιρική εναπόθεση. Επιπλέον, υπολογίζεται και η παρουσία περισσότερων του ενός μετάλλου στο έδαφος είναι πολλές αναφορές επιτάχυνσης, επιβράδυνσης ή ακόμη και ολικής αναστολής της συσσώρευσης. Στο Cd (II) το οποίο είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα και τοξικά βαρέα μέταλλα, η παρουσία των μετάλλων χαλκού (Cu (II)), ψευδαργύρου (Zn (II)) και ασβεστίου (Ca (II)) ελαττώνει σε μεγάλο βαθμό την επαγόμενη από Cd τοξικότητα, συμπεριλαμβανομένων των κατεστραμμένων ριζών, του οξειδωτικού στρες και της εσωτερικής συσσώρευσης Cd (II) (Chen et al., 2018). Στις περιοχές του Kanpur στην Ινδία, υπήρχαν μερικοί γεωργοί οι οποίοι χρησιμοποιούσαν βιομηχανικά ή/και οικιακά απόβλητα για την παραγωγή λαχανικών καθώς πίστευαν ότι αυτά τα λύματα μπορούσαν να παρέχουν νερό και φυτικά θρεπτικά συστατικά για την καλλιέργεια. Γρήγορα όμως, η παρουσία σημαντικών ποσοτήτων ιχνοστοιχείων όπως Cr, Zn και Cd σε αυτά τα απόβλητα έφεραν επιπτώσεις στο σύστημα των φυτών και του εδάφους. Παρατηρήθηκε ότι κάθε μέταλλο συμπεριφερόταν διαφορετικά σε αυτό το ζωντανό σύστημα πράγμα που εξαρτιόταν από τη φύση και τη χημεία του οικοσυστήματος (Mwamba et al., 2016)

2.4 Τοξικολογικός μηχανισμός και αναφορά κύριων βαρέων μετάλλων

Λόγω της αυξανόμενης περιβαλλοντικής ρύπανσης με βαρέα μέταλλα, όλο και περισσότερη προσοχή δίνεται στις επιπτώσεις τους στους διάφορους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των φυτών. Πολλά μέταλλα λειτουργούν ως βασικοί συμπαράγοντες ενζύμων. Η υποκατάσταση από ένα παρόμοιο αλλά τοξικό μέταλλο μπορεί να προκαλέσει ενζυμική δυσλειτουργία στα ενεργά κέντρα ενζύμων. Οι περισσότερες μελέτες επικεντρώνονται στην επίδραση των βαρέων μετάλλων σε συγκεκριμένες βιολογικές διαδικασίες όμως οι μηχανισμοί των τοξικών επιδράσεων των βαρέων μετάλλων ποικίλουν.

Τα βαρέα μέταλλα αλληλεπιδρούν με διάφορες λειτουργικές ομάδες πρωτεϊνών, κυρίως με τις ομάδες SH. Ως αποτέλεσμα, η διαμόρφωση των πρωτεϊνών αλλάζουν όπως και πολλών ενζύμων όπου επίσης σχετίζονται με ομάδες SH στα ενεργά κέντρα τους. Επιπροσθέτως, ο μεταβολισμός των κυττάρων παρεμποδίζεται επίσης από τη σύνδεση των μετάλλων σε ομάδες SH των φυσιολογικά ενεργών μεταβολιτών χαμηλού μοριακού βάρους. Επομένως, η δέσμευση βαρέων μετάλλων μόνο σε SH-ομάδες μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς τον μεταβολισμό των κυττάρων με πολλούς τρόπους (Ivanov et al., 2003, Watts et al., 2009, Lepp, 2012). Εκτός από την άμεση τοξικότητα μετάλλων, τα βαρέα μέταλλα παράγουν επίσης αντιδράσεις υπερευαισθησίας στα κύτταρα (Watts et al., 2009). Άλλοι μηχανισμοί τοξικότητας βαρέων μετάλλων περιλαμβάνουν μετατόπιση Ca, σύνδεση με καρβοξυλικές ομάδες, κτλ. Εντούτοις, σε ορισμένες περιπτώσεις, τα αποτελέσματα των βαρέων μετάλλων είναι πιο συγκεκριμένα, π.χ., αντικατάσταση ενός παρόμοιου μεταλλικού ιόντος σε μεταλλοένζυμα και ειδική σύνδεση μεταλλικών συμπλοκών τις συγκεκριμένες ομάδες σε μακρομόρια, π.χ. σύνδεση του cisdichloro-diaminoplatinum (II) με το DNA. Επιπλέον, μικρές μεταβολές στη δομή μιας σύνθετης μεταλλικής ένωσης συχνά οδηγούν στην πλήρη απώλεια της βιολογικής της δραστηριότητας (Ivanov et al., 2003).

2.4.1 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος (Pb) θεωρείται από τα πιο επικίνδυνα βαρέα μέταλλα με μεγάλη τοξικότητα για τους εμβίους οργανισμούς. Πρώτες εφαρμογές του Pb ήταν στα δομικών υλικών, χρωστικές για κεραμικά υαλοπίνακες και σωλήνες μεταφοράς νερού. Στην αρχαία Ρώμη, ο οξείδιο του μολύβδου χρησιμοποιήθηκε για να γλυκάνει το παλιό κρασί και ορισμένοι Ρωμαίοι ίσως κατανάλωναν ένα γραμμάριο μολύβδου την ημέρα (Jägar, 2003). Ο μόλυβδος μπορεί να εισέλθει στο περιβάλλον μέσω απελευθερώσεων από μολύβδου εξόρυξης και άλλα μέταλλα, από εργοστάσια που παράγουν ή χρησιμοποιούν μολύβδο, κράματα μολύβδου ή ενώσεις μολύβδου, από καύση άνθρακα και από εξάτμιση οχημάτων. Η μέση τιμή του μολύβδου στο παγκόσμιο έδαφος είναι 27 mg/kg (Özkuş, 2016). Η έκθεση υψηλών συγκεντρώσεων σε ανόργανο μόλυβδο είναι προφανή στα ορυχεία και τα μεταλλεία θειούχων και άλλων μεταλλευμάτων, καθώς και στη συγκόλληση άλλων μετάλλων με μόλυβδο και όπως σε εγκαταστάσεις μπαταρίας, κατασκευή βαφών και άλλων χημικών

(Peralta-Videa et al., 2009). Χαμηλή ή μέτρια έκθεση μπορεί να συμβεί στη βιομηχανία γυαλιού (Jägar, 2003). Υψηλά επίπεδα ατμοσφαιρικών εκπομπών μπορεί να μολύνουν περιοχές κοντά σε ορυχεία και χυτήρια. Ο μόλυβδος έχει την τάση να επικάθεται από την ατμόσφαιρα ως σωματίδιο στο έδαφος με αποτέλεσμα να μπορεί να εντοπιστεί σε τρόφιμα και νερό έτσι ώστε να δημιουργείται έμμεση τοξικότητα στον άνθρωπο. Απελευθερώνεται στα εδάφη και τα επιφανειακά-υπόγεια νερά συνήθως σε στοιχειακή μορφή, ως οξειδία-υδροξείδια, και σύμπλοκα ανιόντων από τα οποία εξαρτάται και ο βαθμός τοξικότητάς του (Watts et al., 2009). Η συνηθέστερη και ενεργότερη μορφή μολύβδου είναι η δισθενής ενώ το κατιόν Pb^{2+} και διάφορα υδροξυ-σύμπλοκα είναι σταθερότερα είδη, ακόμη εντοπίζεται και ως ελεύθερο στοιχείο. Τα καυσαέρια, ιδιαίτερα αυτοκινήτων παλαιάς τεχνολογίας, εκπέμπουν μεγάλες ποσότητες μολύβδου στην ατμόσφαιρα λόγω της προσθήκης του στην βενζίνη για ανύψωση του αριθμού οκτανίων της. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν περιοριστεί αρκετά οι εκπομπές μολύβδου με την χρήση αμόλυβδης βενζίνης χωρίς αυτό να σημαίνει ότι έχουν εκλείψει εντελώς καθώς των τελευταίο αιώνα υπολογίζεται ότι πάνω από το 50% των εκπομπών στο περιβάλλον οφείλονται σε αυτή Μάλιστα υπολογισμοί δείχνουν ότι από τα πρόσθετα της βενζίνης είναι υπεύθυνα για το 80% προσθήκης μολύβδου στην ατμόσφαιρα που εκτιμώνται στους 4 εκατομμύρια τόνους ανά έτος.(Jägar, 2003). Ωστόσο, δεδομένου ότι η απομάκρυνση του μολύβδου από βενζίνη στις Η.Π.Α. από το 1976, έχει μετριάσει την έκθεση στο οργανικό μόλυβδο περιορίζεται γενικά σε επαγγελματικό πλαίσιο Ο ατμοσφαιρικός αέρας με περιεκτικότητα περίπου $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ σε Pb θεωρείται επικίνδυνος για τους ζώντες οργανισμούς (Γεντεκάκης, 2010). Η συμβολή των φυσικών πηγών είναι σχεδόν ασήμαντη.

2.4.2 Κάδμιο

Το κάδμιο (Cd) θεωρείται πιο τοξικό από το μόλυβδο, αλλά η χρήση του είναι κατά πολύ περιορισμένη. Η τοξικότητά του έγκειται στο γεγονός της υψηλής κινητικότητάς του και των σοβαρών επιπτώσεων στους οργανισμούς, ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση (Chen et al., 2018). Η μέση περιεκτικότητα Cd για την κρούστα της Γης δίνεται ως 0,1 mg/kg και βρίσκεται συνήθως ως CdS ή CdCO_3 , σπάνια εμφανίζεται στη φύση σε καθαρή μορφή. Ο κύριος παράγοντας που καθορίζει τις συγκεντρώσεις Cd στο έδαφος είναι το μητρικό υλικό

και η μέση τιμή του είναι 0,4 mg/kg (Özkul, 2016). Ωστόσο, τα λιπάσματα που παράγονται από φωσφορικά ορυκτά αποτελούν σημαντική πηγή ρύπανσης όπως και η ακατάλληλη χρήση μη σωστά επεξεργασμένων αποβλήτων που περιέχουν Cd (Järup, 2003, Peralta-Videa et al., 2009, Kumar et al., 2015, Özkul, 2016, Chen et al., 2018). Εντοπίζεται σε μεταλλεύματα ως προσμίξεις σε μικρές ποσότητες μαζί με τον ψευδάργυρο, το μόλυβδο και το χαλκό και χρησιμοποιείται ευρέως ως κατασκευαστικό υλικό σε επιμεταλλώσεις, στη βιομηχανία χρωμάτων, κραμάτων, τσιμέντου και πλαστικών μέσο (Chen et al., 2018). Οι ενώσεις του καδμίου χρησιμοποιούνται, επίσης ως σταθεροποιητές σε προϊόντα PVC, σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου-καδμίου και έχει χρησιμοποιηθεί για αντιδιαβρωτικό (Järup, 2003). Το κάδμιο κατατάσσεται στον κατάλογο προτεραιότητας των επικίνδυνων ουσιών με τον αριθμό 7 του Αμερικανικού Οργανισμού Τοξικών Ουσιών και Ασθενειών Μητρώο και είναι μη απαραίτητο για την ανάπτυξη των φυτών ενώ μάλιστα ανήκει στα συχνότερα βαρέα μέταλλα που ανιχνεύεται στα λαχανικά απειλώντας την παραγωγή και την υγεία (Ai et al. 2018, Garg and Singh, 2018). Η διαδικασία πρόσληψης του καδμίου του εδάφους από τα φυτά είναι γνωστό ότι ενισχύεται σε χαμηλό pH γύρω στο 4. Η χρήση καδμίου στην ΕΕ μειώθηκε σημαντικά κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1990, κυρίως λόγω της σταδιακής κατάργησης των προϊόντων καδμίου μέχρι ένα βαθμό και της επιβολής αυστηρότερης περιβαλλοντικής νομοθεσίας της ΕΕ (οδηγία 91/338 / ΕΟΚ). Παρά ταύτα, κατά τη διάρκεια του 20ου αιώνα η παραγωγή, η κατανάλωση και οι εκπομπές καδμίου στο περιβάλλον αυξήθηκαν δραματικά παγκοσμίως. Αυτό εξηγείται επειδή τα προϊόντα που περιέχουν κάδμιο σπάνια ανακυκλώνονται αλλά καταλήγουν μαζί με τα οικιακά απορρίμματα που πολύ συχνά μάλιστα αποτεφρώνονται. (Mwamba et al., 2016)

2.4.3 Υδράργυρος

Ο υδράργυρος (Hg), εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα στο έδαφος και στο νερό ως στοιχείο όπου αποτελεί μεγάλο περιβαλλοντικό κίνδυνο. Έχει εντοπιστεί στην φύση ως στοιχειακός ή μεταλλικός υδράργυρος (Hg^0), ως ανόργανες ενώσεις υδραργύρου (I-Hg) με πιο συνηθισμένος το χλωριούχο υδράργυρο και τέλος ως οργανικός υδράργυρος, με κύρια αναφορά στο μεθυλικό υδράργυρο (MeHg). Από την μορφή με την οποία απομονώνεται αναλογεί και η αντίστοιχη τοξικότητα (Harada, 1995, Guzzi et al., 2008). Σε θερμοκρασία

περιβάλλοντος 25°C είναι σε υγρή μορφή όπου είναι διαλυτός παρουσία ελεύθερων ιόντων ή διαλυτών ενώσεων και μπορεί να εξατμίζεται εύκολα από τις πηγές ρύπανσης. Στο έδαφος εντοπίζεται σε τρεις καταστάσεις σθένους (0, +1, και +2) που καθορίζονται από τη Eh και το pH (Yu et al., 2018). Η μέση παγκόσμια περιεκτικότητα σε εδάφη υπολογίζεται 0,07 mg / kg (Özkul, 2016). Από τα αρχαία χρόνια αναφέρεται η χρήση του όπως στην προϊστορία με την κοκκινόχρωμη γραφή στα σπήλαια ή κατά την Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία όπου χρησιμοποιούνταν για ανακούφιση του οδοντικού πόνου. Ακόμη και στην αρχαία Ελλάδα ο υδράργυρος ήταν γνωστός σαν μέταλλο αλλά και ως καλλυντικό (Jägar, 2003). Από το 1300 μέχρι τα τέλη του 1800 χρησιμοποιήθηκε ως φάρμακο για τη σύφιλη. Μέχρι τη δεκαετία του 1970, ο μεθυλικός υδράργυρος χρησιμοποιούνταν συνήθως για τον έλεγχο των μυκήτων σε κόκκους σπόρων. Οι ενώσεις υδραργύρου έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί στην ιατρική ως διουρητικά [calomel ($Hg_2 Cl_2$)] αλλά και για σοβαρές ασθένειες ενώ ευρεία χρήση έχει και στην οδοντιατρική. Ο μεταλλικός υδράργυρος χρησιμοποιείται σε θερμομέτρα, βαρόμετρα και όργανα μέτρησης της πίεσης του αίματος. Μια σημαντική χρήση του υδραργύρου είναι στη βιομηχανία χλωροαλκαλίων, στην ηλεκτροχημική διαδικασία παραγωγής χλωρίου, όπου ο υδράργυρος χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο (Harrison and Rajakaruna, 2011; Jägar, 2003). Απελευθερώνεται επίσης σαν ρύπο από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα και λαδιού, την παραγωγή τσιμέντου, την παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων και χάλυβα, την παραγωγή χρυσού, την αποτέφρωση αποβλήτων και από την παραγωγή του ίδιου του υδραργύρου (Peralta-Videa et al., 2009, Özkul, 2016).

Έπειτα από έρευνες, αποδείχθηκε ως εξαιρετικά τοξικό από τα βαρέα μέταλλα και κατατάσσεται τρίτος στον κατάλογο ουσιών CERCLA υπηρεσία της EPA (United States Environmental Protection Agency) από την άποψη του κινδύνου που ενέχει για την ανθρώπινη νοσηρότητα και θνησιμότητα (CFR, 2011). Ο υδράργυρος, ακόμη, αλληλεπιδρά σε διάφορα μέρη του οικοσυστήματος και προκαλεί σοβαρές βιοχημικές και φυσιολογικές διαταραχές ιδιαίτερα στον φυτικό κόσμο (Panda and Panda, 2009).

2.4.4 Αρσενικό

Το αρσενικό είναι ένα ευρέως διαδεδομένο μεταλλοειδές, που απαντάται σε πετρώδη εδάφη, στο νερό και στον αέρα ως σωματίδιο και ως συστατικό στο φλοιό της Γης (Özkul,

2016). Η κατεργασία των μη σιδηρούχων μετάλλων, οι διαδικασίες εξόρυξης, οι γεωργικές πρακτικές και η παραγωγή ενέργειας από ορυκτά καύσιμα είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες προερχόμενους από βιομηχανικές διεργασίες που οδηγούν σε ρύπανση του αέρα, του νερού και του εδάφους με αρσενικό. Οι δραστηριότητες τήξης, ακόμη, αποτελούν τη μεγαλύτερη ανθρωπογενή πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Järup, 2003, Peralta-Videa et al., 2009, Özkul, 2016). Το ανόργανο αρσενικό υπάρχει στα υπόγεια ύδατα που χρησιμοποιούνται ως πόσιμα σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες σε ολόκληρο τον κόσμο όπως το Μπανγκλαντές, η Χιλή και η Κίνα, ενώ οργανικές αρσενικές ενώσεις (όπως η αρσενοβεταΐνη) εντοπίζονται κυρίως σε ψάρια, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε έμμεση έκθεση του ανθρώπου. Άλλες πηγές ρύπανσης είναι η παρασκευή και η χρήση φυτοφαρμάκων και συντηρητικών ξύλου. Η ομάδα εργασίας Περιβάλλοντος της ΕΕ κατέληξε στο συμπέρασμα ότι υπήρξαν μεγάλες μειώσεις των εκπομπών αρσενικού στον αέρα σε διάφορες χώρες μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης στη δεκαετία του 1980. Το 1990, οι συνολικές εκπομπές αρσενικού στην ατμόσφαιρα στα κράτη μέλη εκτιμήθηκαν σε 575 τόνους. Το 1996, οι εκτιμώμενες συνολικές απελευθερώσεις αρσενικού στην ατμόσφαιρα στο Ηνωμένο Βασίλειο ήταν 50 τόνοι (Järup, 2003). Οι συγκεντρώσεις στον αέρα στις αγροτικές περιοχές κυμαίνονται από <math><1</math> έως 4 ng/m^3, ενώ οι συγκεντρώσεις στις πόλεις μπορεί να φθάσουν τα 200 ng/m^3. Πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις (> 1000 mg/m^3) έχουν μετρηθεί κοντά σε βιομηχανικές περιοχές. Οι συγκεντρώσεις στο νερό είναι συνήθως <math><10 \text{ μg/l}</math>, αν και υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρείται να συμβαίνουν κοντά σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τα επίπεδα στα εδάφη κυμαίνονται συνήθως από 1 έως 40 mg/kg, αλλά η εφαρμογή φυτοφαρμάκων και η διάθεση αποβλήτων μπορούν να οδηγήσουν σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις (Järup, 2003).

2.4.5 Χρώμιο

Το χρώμιο (Cr) θεωρείται ένα από τα πιο επιβλαβή στοιχεία για το περιβάλλον. Το χρώμιο απελευθερώνεται στο περιβάλλον από γεωγενείς και ανθρωπογενείς πηγές, με τη μεγαλύτερη συμβολή εκπομπής να έχει η βιομηχανία.. Παρουσιάζεται φυσικά ως χρωμίτης (FeCr_2O_4), ενώ παράλληλα συνδέεται και με άλλα βαρέα μέταλλα με τις μορφές crocoite (PbCrO_4), bentonite $\text{Ca}_6(\text{Cr,Al})_2(\text{SO}_4)_3$ και tarapacaitite (K_2CrO_4). Η μέση τιμή του Cr στο

παγκόσμιο έδαφος είναι 59,5 mg/kg. Η μέση περιεκτικότητα σε χρώμιο είναι 288 mg/kg και κυμαίνεται από 20,3 έως 1028 mg/kg. Εκτός από τη φυσική εμφάνισή του, το Cr απελευθερώνεται στο περιβάλλον και από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες, όπως η ηλεκτρολυτική επίστρωση, η βυρσοδεψία, η στύλβωση, η βαφή, η παραγωγή χρωστικών ουσιών και η συντήρηση του ξύλου. Το χρώμιο μπορεί επίσης να απελευθερωθεί στο περιβάλλον από την καύση του άνθρακα (Özkul, 2016). Οι πιο σταθερές και συνηθισμένες μορφές οξείδωσης του Cr είναι τρισθενής (Cr (III)) και εξασθενής (Cr (VI)). Το εξασθενές Cr είναι το πλέον τοξικό είδος επειδή έχει υψηλό δυναμικό οξειδώσεως, διαλυτότητα και κινητικότητα δια μέσου των μεμβρανών στους οργανισμούς. Το τρισθενές Cr είναι σχετικά αδιάλυτο στο νερό και τείνει να σχηματίζει ιζήματα υδροξειδίου με Fe στις τυπικές τιμές pH του υπόγειου νερού. Ωστόσο, σε υψηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου ή οξειδίων του Mn, το Cr (III) μπορεί να οξειδωθεί σε Cr (VI) και να είναι υπεύθυνο για συμπτώματα φυτοτοξικότητας (Peralta-Videa et al., 2009, Prasad et al., 2011).

2.4.6 Νικέλιο

Το νικέλιο (Ni), για πρώτη φορά απομονώθηκε από τον Σουηδό χημικό Cronstedt το 1751 και θεωρείται ως το εικοστό δεύτερο σημαντικότερο στοιχείο του φλοιού της γης (περιλαμβάνει περίπου το 0,008%), όπου εμφανίζεται σε πυριγενή πετρώματα ως ελεύθερο μέταλλο ή μαζί με το σίδηρο. Έχει ατομικό αριθμό 28, ατομικό βάρος 58.71 και θεωρείται ως το 24ο πιο άφθονο στοιχείο του φλοιού της γης. Η μέση τιμή του Ni στη παγκόσμια εδάφη 29mg/kg (Özkul, 2016). Περίπου 150.000 τόνοι νικελίου απελευθερώνονται στο περιβάλλον εξαιτίας ηφαιστειών και πετρωμάτων, ενώ περίπου 180.000 τόνοι απορρίπτονται από ανθρωπογενείς πηγές, συμπεριλαμβανομένης της καύσης ορυκτών καυσίμων, και βιομηχανικής χρήσης/διάθεσης ενώσεων και κραμάτων νικελίου. Λόγω της φυσικής της αφθονίας και των πολλών εφαρμογών του νικελίου, η δυνατότητα έκθεσης στο νικέλιο και τις ενώσεις του είναι αρκετά εκτεταμένη τόσο σε περιβαλλοντικές όσο και σε ανθρωπογενείς συνθήκες (Chervona et al., 2012, Özkul, 2016). Οι συγκεντρώσεις Ni που φυσικά συναντώνται στο έδαφος και στα επιφανειακά ύδατα είναι μικρότερες από 100 και 0,005 ppm, αντίστοιχα. Τα εδάφη που προέρχονται από πυριγενή πετρώματα, ιδιαίτερα σερπεντινικά, περιέχουν υψηλό Ni και η τοξικότητα του Ni στα φυτά είναι κοινή (Harrison

and Rajakaruna, 2011, Rahman et al., 2013). Χρησιμοποιείται κυρίως ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες μεταλλουργίας και ηλεκτρολυτικής, ως καταλύτης στη βιομηχανία χημικών και τροφίμων και ως συστατικό των ηλεκτρικών στηλών. Τα τελευταία χρόνια, η ρύπανση από Ni έχει αναφερθεί από ολόκληρο τον κόσμο, συμπεριλαμβανομένης της Ασίας, της Ευρώπης και της Βόρειας Αμερικής. Η ρύπανση οφείλεται κυρίως στη διάθεση των αποβλήτων από τις βιομηχανίες εξόρυξης, τήξης και ηλεκτρολυτικής, καθώς και από ιλύ καθαρισμού λυμάτων και λιπασματοποίηση. Το Ni είναι απαραίτητο για τα φυτά, αλλά σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση (0,05-10 mg/kg ξηρού βάρους).

Παρά το γεγονός ότι το Ni ενεργεί ως βασικό στοιχείο η ρύπανση από αυτό μπορεί να προκαλέσει τοξικότητα στα φυτά και να παραχθούν δευτερογενείς μεταβολίτες (Prasad et al., 2011), ωστόσο τα τοξικά επίπεδα σε διάφορα φυτικά είδη και ποικιλίες μπορεί να κυμαίνονται από 40 έως 246 mg/kg⁻¹ ξηρού βάρους (Akhtar et al., 2018). Μάλιστα έχει βρεθεί ότι είναι λίγα φυτά αλλά και βακτήρια που είναι σε θέση να επιβιώσουν σε υψηλές Ni στο έδαφος (Abou-Shanab et al., 2006). Η υπερβολική ποσότητα Ni σε pH 5,5 αναστέλλει την δέσμευση μεταλλικών μικροθρεπτικών συστατικών, όπως ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο και ο ψευδάργυρος σε μερικά φυτά όπου παρατηρηθήκαν οπτικά συμπτώματα τοξικότητας. (Rahman et al., 2005, Chen et al., 2009). Επιπλέον η παρουσία του Ni στο εδαφικό διάλυμα επιβάλλει επιβλαβείς επιπτώσεις στον κύκλο ζωής των φυτών όχι μόνο επηρεάζοντας τη βλάστηση μέσω επιβράδυνσης των δραστηριοτήτων ριβονουκλεασών, αμυλασών και πρωτεασών, αλλά και η επαγωγή οξειδωτικής καταπόνησης που επηρεάζει την ανάπτυξη, την απορρόφηση θρεπτικών ουσιών, τη διαπνοή, τη φωτοσύνθεση και τις μεταβολικές δραστηριότητες των φυτών, οδηγώντας τελικά σε μειωμένη παραγωγικότητα των καλλιεργειών (Chen et al., 2009, Ahmad and Ashraf, 2011). Μάλιστα οι εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις Ni στο έδαφος έχουν αφήσει ορισμένες καλλιεργήσιμες εκτάσεις ακατάλληλες για καλλιέργειες. (Baccouch et al., 1998, Chen et al., 2009). Ως εκ τούτου, υπάρχει ανάγκη να μειωθούν τα τοξικά επίπεδα του Ni στα εδάφη. Παρόλο που πολλές αναφορές έχουν επικεντρωθεί στις τοξικές επιδράσεις του Ni στα φυτά, οι γνώσεις μας για την τοξικότητά του είναι ελλιπείς και οι λεπτομερείς μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται δεν είναι πλήρως κατανοητοί.

2.4.7 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος (Zn) προέρχεται τόσο από φυσικές πηγές όσο και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Στην φύση συναντάται σε ποσότητες που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 10 και 300 mg/kg⁻¹. Εξάγεται συνήθως από μεταλλεύματα προς σχηματισμό της μορφής ZnO ενώ άλλες πηγές ρύπανσης είναι η βιομηχανία αντιδιαβρωτικών επικαλυμμάτων για τον σίδηρο και το ασάλι αλλά κυρίως μέσω της εξόρυξης και τήξης Zn και Pb. Ο ψευδάργυρος σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις (10-70 mg/kg⁻¹) αποτελεί βασικό θρεπτικό συστατικό ως μέρος πολυάριθμων βιομορίων και δρα ως συμπράγοντας σε πολλές ενζυματικές διεργασίες (Sofo et al., 2018), ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (> 400 mg/g⁻¹), μπορεί να είναι τοξικό για τα φυτά (Dotaniya et al., 2017, Ai et al., 2018, Garg and Singh, 2018, Sofo et al., 2018).

2.4.8 Χαλκός

Η κατανομή του χαλκού (Cu) στο έδαφος επηρεάζεται από τους κλιματολογικούς, γεωλογικούς και ποιολογικούς παράγοντες. Τόσο γεωλογικές πηγές όσο και η βιομηχανική δραστηριότητα συμβάλλουν στην ρύπανση του Cu (Ballabio et al., 2018). Στο έδαφος, η συγκέντρωση Cu εξαρτάται από πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μητρικού πετρώματος, τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους και πιθανές εξωγενείς εισροές από τη γεωργία ή τη βιομηχανία. Η μέση τιμή Cu στα παγκόσμια εδάφη είναι 38,9 mg/kg (Özkul, 2016) Η καύση άνθρακα, οι μεταλλουργικές δραστηριότητες, οι δραστηριότητες εξόρυξης και τα φωσφορικά λιπάσματα αποτελούν τις κύριες πηγές ρύπανσης του εδάφους από χαλκό. Ο χαλκός παραλαμβάνεται ως μετάλλευμα από κοιτάσματα θειούχων και οξειδίων. (Mwamba et al., 2016, Ai et al., 2018). Ο βασικότερος όμως λόγος για την αύξηση του χαλκού στο περιβάλλον είναι η ευρεία χρήση χαλκούχων σκευασμάτων φυτοπροστασίας (Kirdey and Veselov, 2017). Εκτός από την παραδοσιακή χρήση του χαλκού ως μυκητοκτόνου σε αρκετές καλλιέργειες, η συνδυασμένη επίδραση των ιδιοτήτων του εδάφους, όπως το υψηλό pH, ο οργανικός άνθρακας του εδάφους και η άργιλο, με υγρές κλιματολογικές συνθήκες ευνοεί τη συσσώρευση χαλκού σε εδάφη (Ballabio et al., 2018).

Ο χαλκός είναι ένα από τα επτά ιχνοστοιχεία που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών και συνήθως είναι 5-30 mg/kg⁻¹ Cu στους ιστούς. Ο σημαντικός του ρόλος στο εσωτερικό των φυτών σχετίζεται με δράσεις ενζύμων οξειδωσης-αναγωγής που συμμετέχουν

στη φωτοσύνθεση, αναπνοή και σε άλλες φυσιολογικές λειτουργίες. Παρόλα αυτά οι υπερβολικές δόσεις χαλκού προκαλούν αλλαγές στη διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης, διαταράσσουν τη μεταφορά σε αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων, απενεργοποιούν ένζυμα, αναστέλλουν την ανάπτυξη ρίζα και βλαστών μεταξύ άλλων (Kirdey and Veselov, 2017).

2.4.9 Βηρύλλιο

Το βηρύλλιο (Be) έχει ατομικό αριθμό 4 και είναι σχετικά βραχύβιο, οπότε κατά συνέπεια συμβαίνει να είναι σχετικά σπάνιο χημικό στοιχείο, τόσο στο συμπάν όσο και στη Γη. Είναι δυσθεές και στη φύση υπάρχει μόνο σε ορυκτά. Ως ελεύθερο μέταλλο, το βηρύλλιο είναι ένα στερεό γκρίζο σαν το ατσάλι ισχυρό, ελαφρύ, εύθραυστο αλλά και πολύ τοξικό, που ανήκει στις αλκαλικές γαίες. Οι ενώσεις βηρυλλίου είναι υπερβολικά τοξικές όμως εντοπίζονται συνήθως μόνο εντός των βιομηχανιών που το παράγουν ή το χρησιμοποιούν.

2.4.10 Βανάδιο

Το βανάδιο(V) είναι ένα ευρέως διαδεδομένο στοιχείο, τόσο στο φλοιό της γης (περίπου 135 ppm) όσο και στο θαλάσσιο νερό (περίπου 2 ppb) (Lin et al., 2009). Σε σύγκριση με τα άλλα βαρέα μέταλλα η μελέτη του δεν είναι εκτεταμένη και έτσι δεν έχει καθοριστεί κανένα καθορισμένο κριτήριο για τη μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωσή του σε εδάφη και καλλιέργειες. Το βανάδιο κατανέμεται ευρέως στη λιθόσφαιρα (με μέση ποσότητα 10-220 mg/kg⁻¹), και φυσικά βρίσκεται σε περισσότερα των 65 διαφορετικών ορυκτών ορυκτά. Συνήθως συναντάται με οξείδια σιδήρου, οργανικά κλάσματα και σε αργιλικά ορυκτά. Γενικά, η κατανομή V εξαρτάται από το μητρικό υλικό και τα μεταλλεύματα ορυκτών στο υπέδαφος. Τα εδάφη που γειτνιάζουν με βιομηχανίες περιείχαν υψηλότερες συγκεντρώσεις V λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όπως οι εκπομπές πετροχημικών βιομηχανιών, βιομηχανιών χάλυβα και εργοστασίων επεξεργασίας φωσφορώδους. Η πλειονότητα των εκπεμπόμενων V στην ατμόσφαιρα απορροφάται από τα σωματίδια της επιφάνειας του εδάφους. Το βανάδιο στα εδάφη μπορεί εύκολα να απορροφηθεί από τα φυτά, ωστόσο, οι επιδράσεις του στα φυτά εξαρτώνται από τη συγκέντρωση (Imtiaz et al., 2018).

3 ΛΑΧΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

3.1 Σχέση μετάλλων με λαχανικά

Ένα φυτό είναι ένας έμβιος οργανισμός συντελεί σε ένα ανοιχτό σύστημα επικοινωνίας μεταξύ φυτού, εδάφους, υδρόσφαιρας και ατμόσφαιρας μέσω χημικών ουσιών που ανταλλάσσονται από όλο το υπέργειο τμήμα του αλλά και από το ριζικό σύστημα, από όπου επηρεάζεται και αλληλεπιδρά (Καραμπουρνιώτης et al., 2012). Για την εύρυθμη και ομαλή λειτουργία ενός φυτικού οργανισμού χρειάζονται αρκετά θρεπτικά στοιχεία, συγκεκριμένων ποσοτήτων, συμπεριλαμβανομένου μεταλλικών στοιχείων, τα οποία αντλούν κυρίως από το έδαφος (Prasad et al., 2011, Kirdey and Veselov, 2017, Sharma et al., 2018). Ωστόσο το έδαφος περιέχει και ένα πλήθος μη απαραίτητων ή/και τοξικών στοιχείων, τα οποία παρά την υψηλή εκλεκτική περατότητας των μεμβρανών των φυτικών ιστών, είναι δυνατό να παρεισφρήσουν σε ίχνη μέσα σε αυτούς (Kirdey and Veselov, 2017). Υπό αυτή την σκέψη και τα λαχανικά, τα οποία ενώ είναι απολύτως απαραίτητα για την διατροφή του ανθρώπου κυρίως λόγω των βιταμινών και των αντιοξειδωτικών δράσεων (Radwan and Salama, 2006, Sridhara Chary et al., 2008, Hu et al., 2013, Sharma et al., 2018), όταν βρίσκονται σε περιοχές ρύπανσης βαρέων μετάλλων μπορούν να διεισδύσουν και να συσσωρευτούν στα βρώσιμα τμήματα. (Radwan and Salama, 2006, Gebrekidan et al., 2013, Li et al., 2018). Πιο συγκεκριμένα, τα λαχανικά με τον ίδιο τρόπο που αποκτούν από το έδαφος τα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία, συσσωρεύουν επίσης και βαρέα μέταλλα ή μεταλλοειδή, τα οποία μπορεί να θέσουν εν δυνάμει σε κίνδυνο τον άνθρωπο μέσω της

τροφικής αλυσίδας (Gebrekidan et al., 2013, Hu et al., 2013). Σημειωτέον ότι μερικά απαραίτητα μεταλλικά στοιχεία όπως ο χαλκός, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το μολυβδαίνιο και ο ψευδάργυρος παρόλο που είναι απαραίτητα για τους φυτικούς οργανισμούς σε κάποιες συγκεντρώσεις εν δυνάμει μπορούν να αποβούν τοξικά εάν υπερβούν ορισμένες ανώτατα όρια (Hu et al., 2013, Kumar et al., 2015, Mwamba et al., 2016, Akhtar et al., 2018, Garg and Singh, 2018). Η λεπτή γραμμή ανάμεσα στην ωφέλεια και στην τοξικότητα διαφοροποιείται όπως είναι γνωστό από οργανισμό και είδος σε συνάρτηση με τις συνθήκες του περιβάλλοντος. Βέβαια, εκτός από την υπερεπάρκεια σε διάφορα μέταλλα, η ανεπάρκεια του εδάφους σε στοιχεία όπως Cu, Zn, Co, Cr, Mn, Ni και V λόγω γεωλογικής δομής των πετρωμάτων μίας περιοχής μπορεί να δημιουργήσουν καταπόνηση στα φυτά. Στις περισσότερες περιπτώσεις η καταπόνηση εκτιμάται από το παραγόμενο γεωργικό προϊόν, την γενική επιβίωση του και την συσσώρευση του παράγοντα καταπόνησης εάν είναι μετρήσιμο ή του ρυθμού αφομοίωσης (Asgher et al., 2018). Επιπλέον, η επίδραση της ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να αποβεί απειλητική για τα λαχανικά πριν και μετά τη συγκομιδή κατά τη μεταφορά και την εμπορία, λόγω της σωματιδιακής εναπόθεσης και εισόδου των βαρέων μετάλλων από τους ανοιχτούς πόρους/στομάτια των φυτών (Sharma et al., 2008). Εξυπακούεται βέβαια ότι τα φυτικά είδη, παρουσία μετάλλων, διαφέρουν σε ευαισθησία (Islam et al., 2007). Μια κατηγοριοποίηση των φυτών ανάλογα την συμπεριφορά τους σε σχέση με τα βαρέα μέταλλα έχει προταθεί αρκετά χρόνια τώρα. Στην πρώτη ομάδα ταξινόμησης τα φυτά που παρά την ρύπανση καταφέρνουν να κρατάνε τα επίπεδα συγκέντρωσης των μετάλλων ώστε να μην επηρεάζεται η ομαλή ανάπτυξη του φυτού. Στην δεύτερη ομάδα συγκέντρωνε τα φυτά συσσωρευτές όπως ονομάζονται και από άλλους ερευνητές, τα οποία έχουν την ιδιότητα να συσσωρεύουν μεγάλες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα εναέρια μέρη τους. Τέλος η τελευταία ομάδα αφορά τα φυτά τα οποία είναι ευαίσθητα στην καταπόνηση και τα οποία ανάλογα με το μέγεθος της ρύπανσης οδηγούνται μέχρι και στον κυτταρικό θάνατο (Baker, 1981, Peralta-Videa et al., 2009). Οι βλάβες που δύναται να προκληθούν στα φυτά συνοψίζονται κυρίως σε άμεση αλληλεπίδραση με πρωτεΐνες που σχετίζονται με δομικές, καταλυτικές και μεταφορικές θέσεις του κυττάρου. Ακόμη γίνεται μετατόπιση ιόντων βασικών μετάλλων από τις θέσεις σύνδεσης, προκαλώντας κατάρρευση λειτουργιών ενώ επιπλέον το φυτό μπαίνει σε κατάσταση οξειδωτικής καταπόνησης λόγω του αντιοξειδωτικού αμυντικού μηχανισμού με τη δημιουργία ελεύθερων ριζών οξυγόνου (ROS). Ιδιαίτερα στα φυτά τομάτας, η περίσσεια Cd προκαλεί αναστολή της

βιοσύνθεσης χλωροφύλλης και καροτενοειδών και ουσιαστική αναστολή της δραστηριότητας του φωτοσυστήματος (PS) II. Περαιτέρω, προκαλεί σημαντική μεταβολή στην πρόσληψη θρεπτικών συστατικών και τη μετατόπιση των K, Ca, Mg, Mn, Fe και Zn (Kumar et al., 2015).

3.1.1 Μηχανισμοί απορρόφησης και μεταφοράς

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι έχουν την δυνατότητα να εναποτίθενται και να εισχωρούν κατά το άνοιγμα των στοματίων που βρίσκονται ανάμεσα στα επιδερμικά κύτταρα από όπου γίνεται ανταλλαγή αερίων που συνδέονται με το αγγειακό σύστημα ανταλλαγής νερού μεταλλικών στοιχείων και υδατανθράκων. Τα βαρέα μέταλλα επίσης με ένα πιο έμμεσο τρόπο μπορούν να διεισδύουν στο εσωτερικό του φυτού και από το εδαφικό διάλυμα μέσω του ριζικού συστήματος παρά την διαπερατότητα των μεμβρανών (Feng et al., 2018, Luo et al., 2018). Η πρόσληψη και η συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στα λαχανικά επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες του περιβάλλοντος όπως το κλίμα, οι ατμοσφαιρικές εναποθέσεις, οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο έδαφος, η φύση του εδάφους στο οποίο καλλιεργούνται τα λαχανικά. Οι αυξημένες θερμοκρασίες σε συνδυασμό με τα βαρέα μέταλλα αναμένεται να επηρεάσουν τους δευτερεύοντες μεταβολίτες των φυτών (Zhao et al., 2016). Επίσης όσον αφορά το έδαφος η σύστασή του, το pH, και η ικανότητα του ριζικού συστήματος να απορροφάει θρεπτικά συστατικά θεωρούνται σημαντική παράγοντες. Για παράδειγμα, το Cd είναι ιδιαίτερα κινητό σε όξινο περιβάλλον λόγω της ισχυρότερης συγγενειάς του με το θείο και απορροφάται ευκολότερα από τις ρίζες των φυτών από το Zn (Garg and Singh, 2017). Επιπλέον, σπουδαίο και καθοριστικό ρόλο έχουν και τα ίδια τα φυτά καθώς έχει παρατηρηθεί διαφορά μεταξύ του σταδίου ωριμότητας, του είδους (Sharma et al., 2008) και του τύπου τους όπως για παράδειγμα τα φυλλώδη λαχανικά που συσσωρεύουν ταχύτερα βαρέα μέταλλα (Gebrekidan et al., 2013). Οι σημαντικές διαφορές που εμφανίζονται στον τρόπο που απορροφούν βαρέα μέταλλα τα διάφορα φυτικά είδη εξηγείται λόγω της διαφοροποίησης των χαρακτηριστικών ανάπτυξης των φυτών, των γενετικών χαρακτηριστικών, των φυσιολογικών ιδιοτήτων, των μορφολογικών-ανατομικών χαρακτηριστικών και των μηχανισμών μεταφοράς των διαφορετικών ιόντων (Mwamba et al., 2016).

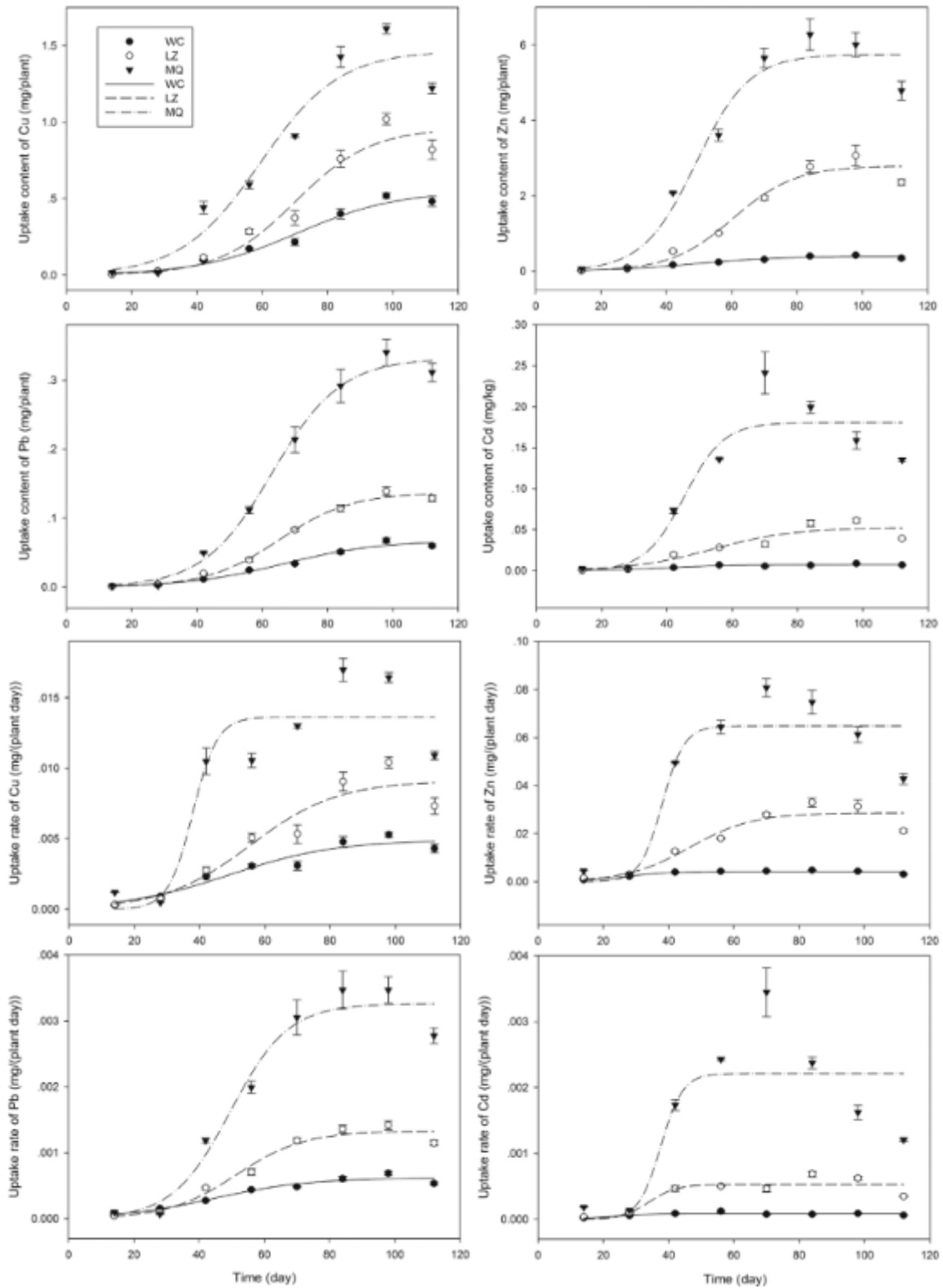
Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει θετικά ή αρνητικά την απορρόφηση βαρέων μετάλλων είναι εάν βρίσκονται μεμονωμένα ή σε συνδιασμό στο εδαφικό διάλυμα. Οι ερευνητές Dotaniya et al., (2017) μελέτησαν την αλληλεπίδραση των Cd και Zn στην απορρόφηση του Cr από φυτά σπανακιού. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι τα Cd και Cr είχαν αρνητικές επιπτώσεις στην ανάπτυξη των φυτών ενώ ο Zn συνέβαλε θετικά. Επίσης τα Cd και Cr είχε ανταγωνιστική αλληλεπίδραση ενώ η παρουσία του Zn δεν είχε καμιά επίδραση με το Cr. Παρουσία και των τριών μετάλλων σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος (50 mg/kg Cr, 1 mg/kg Cd και 10 mg/kg Zn) δεν έδειξε καμιά αλληλεπίδραση ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις (100 mg/kg Cr, 2 mg/kg Cd και 20 mg/kg Zn) υπήρξε υψηλότερη απορρόφηση του Cr. Η εφαρμογή των Cr, Cd και Zn στο έδαφος ενίσχυσε το συγκέντρωση των αντίστοιχων μετάλλων στους φυτικούς ιστούς. Όμως η εφαρμογή των Cr και Cd έδειξε ανεπιθύμητες επιπτώσεις στα φυτά ενώ η εφαρμογή Zn ευνόησε την ανάπτυξη των φυτών. Σε περίπτωση αλληλεπιδράσεων του μετάλλου, το Cd έδειξε ανταγωνιστική συμπεριφορά (αρνητική) με Cr, ενώ το Zn δεν είχε καμιά αλληλεπίδραση με το Cr. Στην επέμβαση με συνδυασμό Cr, Cd και Zn, υπήρξε ανταγωνισμός μεταξύ τους και σε υψηλότερα επίπεδα οδηγήθηκε σε μείωση του Cr αλλά σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις τους, δεν υπήρχε παρατήρηση αλληλεπίδρασης.

Ο ρυθμιστικός μηχανισμός για την πρόσληψη, τη μεταφορά και τη συσώρευση τοξικών βαρέων μετάλλων στο εσωτερικό ενός φυτού συμβαίνει μέσω κάποιων μεταφορικών οδών με ειδικές πρωτεΐνες της κυτταρικής μεμβράνης που συμμετέχουν στην πρόσληψη και μεταφορά απαραίτητων μεταλλικών ιόντων στο κυτταρόπλασμα (Luo et al., 2018). Οι μεταφορείς ATP (ABO) είναι μία ομάδα των πρωτεϊνών που βρίσκονται στις μεμβράνες και είναι υπεύθυνες για την κατανομή ενός ευρέως φάσματος μεταβολιτών και βαρέων μετάλλων. Στα φυτά, παίζουν ουσιαστικούς ρόλους στη βλάστηση των σπόρων, στην στοματική κίνηση, στην ανάπτυξη των πλευρικών ριζών και σε διάφορες αντιδράσεις αβιοτικής καταπόνησης. Οι μεταφορείς ABC ανήκουν σε μια υποοικογένεια και κάθε μέλος μοιράζεται δύο βασικούς τομείς, τον TMD (διαμεμβρανικό τομέα), ο οποίος συνήθως αποτελείται από έξι α-έλικες που καλύπτουν τη μεμβράνη και NBD (περιοχή δέσμησης νουκλεοτιδίων), μια περιοχή εμπλεκόμενη στην δέσμηση ATP. Πολλοί ABC θεωρούνται πλήρεις μεταφορείς επειδή έχουν διπλά NBD και TMD (2 NBDs και 2 TMDs), ενώ άλλοι έχουν ένα TMD ή NBD και ως εκ τούτου είναι γνωστοί ως μεταφορείς ABC μισού μεγέθους. Οι μεταφορείς μισού μεγέθους πρέπει να σχηματίζουν ένα ομοδιμερές (ή ετεροδιμερές) για

να λειτουργεί όπως το πλήρες μέγεθος (Zhang et al., 2018). Το Αρσενικό για παράδειγμα, προσλαμβάνεται και μεταφέρεται από τους μεταφορείς και τις οδούς που ήταν καθορισμένες για το φώσφορο λόγω της χημικής ομοιότητάς τους. Έχει βρεθεί επίσης ότι το As (III) μπορεί να ενσωματωθεί με ενώσεις θείου και να μεταφερθεί ως σύμπλοκο As (III) -τρις-γλουταθειόνης (Peralta-Videa et al., 2009). Επίσης το Cd που δεν υπάρχουν ειδικές πρωτεΐνες μεταφοράς και δεν είναι απαραίτητο στοιχείο για τα φυτά, εκμεταλλεύεται τους μεταφορείς των Zn, Mg και Fe (Garg and Singh, 2017).

Σχετικές έρευνες επιτου θέματος καταλήγουν σε παρόμοια συμπεράσματα. Οι Ai et al., (2018) μελέτησαν τη δυναμική συγκέντρωσης τεσσάρων βαρέων μετάλλων (Pd, Cu, Cd, Zn) από βεβαρυμμένα εδάφη τριών διαφορετικών αγροτικών περιοχών γεινιασμένων σε εκτάσεις βιομηχανικής δραστηριότητας σε μελιτζάνες και αναφέρουν ότι η συγκέντρωση τους στους ιστούς του φυτού ήταν αντίστοιχη με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο έδαφος. Διαφοροποιήθηκαν, όμως, τα ποσοστά συγκέντρωσης ανάλογα με το στάδιο ανάπτυξης του φυτού αλλά και τον ιστό που συσσωρευόταν κάθε ένα από τα βαρέα μέταλλα, όπως φαίνεται στην εικ.10 .

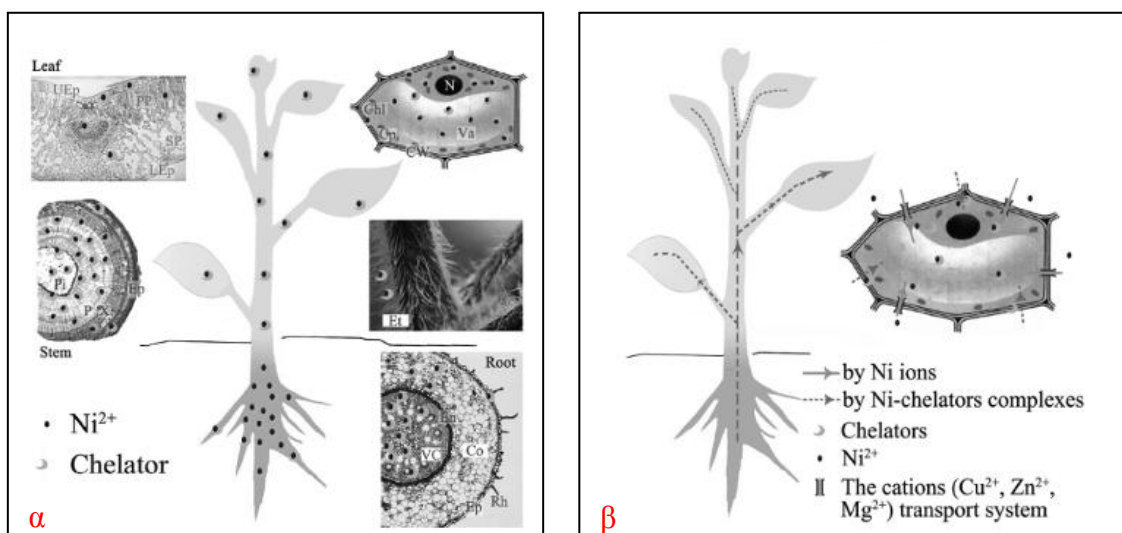
Σε πρόσφατη ερευνητική εργασία, μετα-ανάλυση δεδομένων, οι Yu et al., (2018) έθεσαν τα παραπάνω ερωτήματα σε ότι αφορά την απορρόφηση Hg. Οι ερευνητές συμπεραίνουν ότι από τα 24 είδη λαχανικών που είχαν εξεταστεί τα φασόλια και τα ρεπάνια βρέθηκαν να έχουν τη μικρότερη βιοσυσώρευση και οι πράσινες πιπεριές, το σπανάκι, το λάχανο και το Κινέζικο λάχανο τη μεγαλύτερη. Οι ίδιοι ερευνητές κατέληξαν ότι ο Hg συσσωρεύεται περισσότερο στους φυτικούς ιστούς όταν το εδαφικό pH είναι <6,5 και λιγότερο όταν το pH είναι >7,5 και αντίστοιχα όταν η οργανική ουσία του εδάφους είναι σε μικρότερη ή μεγαλύτερη περιεκτικότητα των 20 g/kg. Βέβαια, το είδος, η ποικιλία και το στάδιο ανάπτυξης του φυτού σε σχέση με την ικανότητά του να προσλαμβάνει ή όχι μεταλλικά στοιχεία σχετίζονται άμεσα και με τον βαθμό διατροφικής επικινδυνότητας (Garmash κ.ά., 2011, Garg et al., 2018).



Εικόνα 10: Η περιεκτικότητα και ο ρυθμός πρόσληψης των Pd, Cu, Cd, Zn στην μελιτζάνα, σε καλλιέργεια μελιτζάνας τριών διαφορετικών περιοχών: Weichuan village (WC), Liangzhuang village (LZ) Minqin village (MQ) (Ai et al., 2018)

Οι Chen et al., (2009) σε μια έρευνα παρατήρησης της συμπεριφοράς των φυτών σε διάρκεια 20 χρόνων ταυτοποίησαν το νικέλιο ως ένα συστατικό ενός αριθμού ενζύμων και

παίζει σπουδαίο ρόλο σε διάφορες σημαντικές μεταβολικές διεργασίες όπως η πρόσληψη και η μεταφορά του σε μέρη του φυτού που εμπλέκονται σε μερικές σημαντικές φυσιολογικές διεργασίες. Η πρόσληψη του Ni στα φυτά πραγματοποιείται κυρίως από συστήματα ριζών μέσω παθητικής διάχυσης και ενεργού μεταφοράς ή να δεσμεύεται μέσω πρωτεϊνών. Οι διαλυτές ενώσεις Ni για παράδειγμα απορροφούνται μέσω του συστήματος μεταφοράς ιόντων Mg, λόγω της παρόμοιας αναλογίας φορτίου/μεγέθους των δύο μεταλλικών ενό ιόντων όπως Cu^{2+} και Zn^{2+} αναστέλλουν την πρόσληψη Ni^{2+} εξαιτίας ανταγωνισμού (εικ.11).



Εικόνα 11.: α: Η κατανομή του Ni στα φυτά. Πάνω από το 50% του Ni διατηρείται στις ρίζες και πάνω από το 80% του Ni στις ρίζες υπάρχει στον αγγειακό κύλινδρο. Το Ni στα στελέχη και τα φύλλα εντοπίζονται κυρίως στα κενοτόπια, τα κυτταρικά τοιχώματα και τα επιδερμικά τριχώματα που συνδέονται με χηλικούς παράγοντες όπως nicotianamine (NA), histidine (His) το κιτρικό οξύ και οι πρωτεΐνες με διάφορες σημαντικές λειτουργίες. β: Κύριες οδοί απορρόφησης Ni και μεταφορά σε φυτά. Οι χηλικοί παράγοντες περιλαμβάνουν nicotianamine (NA), histidine (His), citrate, organic acids and proteins with various important functions, including permeases, metallothionein (MT), metallochaperones and YSI-like proteins (YSLs). Οι συντμήσεις σε αυτό το σχήμα: Cell wall (CW), Chloroplasts (Chl), Cortex (Co), Cytoplasm (Cp), Endodermis (En), Epidermal trichomes (Et), Epidermis (Ep), Lower epidermis (LEp), Nuclear (N), Palisade parenchyma (PP), Phloem (P), Pith (Pi), Root hair (Rh), Spongy parenchyma (SP), Upper epidermis (UEp), Vacuoles (Va), Vascular cylinder (VC), Xylem (X) (Chen et al.,2009)

Οι Khan et al. (2013) σε διάφορες καλλιέργειες μεταξύ αυτών και τα λαχανικά *Benincasa hispida*, *Solanum tuberosum*, *Solanum lycopersicum*, *Vicia faba*, *Momordica charantia*, *Abelmoschus esculantus*, *Allium cepa* ανέλυσαν και αξιολόγησαν τις συγκεντρώσεις των κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), χαλκός (Cu), μαγγάνιο (Mn), νικέλιο (Ni) και ψευδάργυρο (Zn) στα γεωργικά εδάφη στο Βόρειο Πακιστάν. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων μόνο το Cd βρέθηκε σε υψηλότερη συγκέντρωση από τα όρια που έχουν

οριστεί από τον WHO και έτσι πέρα από αυτό δεν βρέθηκαν τα υπόλοιπα να είναι επικίνδυνα για την υγεία των καταναλωτών. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις όλων των βαρέων μετάλλων μέσα στα λαχανικά ήταν ανάλογες με τις συγκεντρώσεις του εδάφους και ο συντελεστής μεταφοράς μετάλλων (MTF) βρέθηκε υψηλότερος για το Cd που ακολουθείται από Cr> Ni> Zn> Cu> Mn. Η αντίδραση του φυτού στην ύπαρξη ενός ή περισσότερων παραγόντων καταπόνησης μοιραία το επηρεάζει μορφολογικά αλλά και φυσιολογικά.

3.1.2 Μορφολογικές επιδράσεις

Διανύοντας τις τελευταίες δεκαετίες όλο και περισσότερο επικεντρώνεται το ενδιαφέρον γύρω από την ρύπανση των γεωργικών εδαφών από βαρέα μέταλλα όσον αφορά απώλειες στην παραγωγή άλλα και την ασφάλεια βρώσης του τελικού προϊόντος (Chen et al., 2018). Στην Αμερική εκτιμάται από το υπουργείο Γεωργίας ότι οι απώλειες λόγω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης εκτιμούνται περίπου στα 500 εκατομμύρια δολάρια το χρόνο. Είναι δύσκολο να βγει ένα ξεκάθαρο συμπέρασμα για τις μεταβολές που προκαλούν τα βαρέα μέταλλα στα φυτά επειδή είναι πολλοί οι εμπλεκόμενοι παράγοντες. Παρόλα αυτά η επίδραση στα φυτά παρατηρείται να γίνεται είτε άμεσα υπό ξαφνικό επεισόδιο ρύπανσης με ραγδαία επίδραση είτε έμμεσα από μακροχρόνια συσσώρευσης εξαιτίας χρόνιας έκθεσης σε σταθερές συγκεντρώσεις. Έχει επανειλημμένα αναφερθεί ότι το υψηλό επίπεδο ρύπανσης του εδάφους από βαρέα μέταλλα επιβραδύνει την ανάπτυξη φυτών και επηρεάζει πολλαπλές μορφολογικές παραμέτρους (Minkina et al., 2018). Συχνά η βλάστηση καταστρέφεται εντελώς ή επιβιώνουν ελάχιστα φυτά σε περιοχές πολύ έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας όπως σε μονάδες φρύξης ορυκτών. Υπάρχουν πολλές αναφορές για συμπτώματα όπως χλωρώσεις, αναστολή της αύξηση του φυτού, καψίματα των ριζών και μείωση της βιομάζας (Islam et al., 2007, Garg and Singh, 2017, Chen et al., 2018).

Ανάμεσα στις παλαιότερες έρευνες που διεξήχθησαν και αφορούσαν την ρύπανση των βαρέων μετάλλων επικεντρώνονταν στις μορφολογικές αλλοιώσεις. Ο Hewitt, (1953) βασιζόμενος σε οπτικές παρατηρήσεις ασχολήθηκε με ζαχαρότευτλα, ντομάτα, πατάτα, kale, βρώμη και καλαμπόκι τα οποία ανέπτυξε σε πείραμα γλάστρας υπό ισοδύναμες συγκεντρώσεις Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, V, Mo. Τα Ni⁺² και Co⁺² ήταν τα πιο τοξικά από τα δοκιμαζόμενα μέταλλα. Στα ζαχαρότευτλα φάνηκαν να έχουν άμεση επίδραση τα Cu,

Co και Cd όπου προκλήθηκε χλώρωση που συνδέθηκε κυρίως με έλλειψη σιδήρου. Επίσης σε ότι αφορά το Cr τονίστηκε ότι η τοξικότητα εξαρτάται από το σθένος η οποία ήταν μεγαλύτερη υπό την μορφή CrO_4^{-2} . Ακόμη, οι οπτικές παρατηρήσεις για Co^{+2} και Ni^{+2} είχαν μεγάλη απόκλιση ανά καλλιέργεια που δοκιμάστηκε. Ο Cu^{+2} συστηματικά προκαλούσε τυπική τροφοπενία σιδήρου. Ο Cu^{+2} προκάλεσε άμεσα την χλώρωση στα τεύτλα, στην ντομάτα και στην πατάτα, αλλά όχι στην βρώμη και στο kale. Το Ni^{+2} προκάλεσαν σχηματική παραμόρφωση φύλλων και συμπτώματα που τα ομοίωσαν με εκείνα της τροφοπενία μαγγανίου σε πατάτα και ντομάτα όπως και τα Zn^{+2} και Co^{+2} . Έπειτα από τα αποτελέσματα το συμπέρασμα τεκμηριώθηκε γύρω στην άποψη ότι τα βαρέα μέταλλα μπορούν να αλληλεπιδρούν με άλλα στοιχεία του εδάφους και να προκαλούν τοξικότητες και τροφοπενίες. Πιο σύγχρονες έρευνες με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου έχουν μελετήσει κάποια μοντέλα φυτών ότι η έντονη και πολλαπλή ρύπανση από βαρέα μέταλλα επιφέρει αλλαγές στην υπερδομή των κυτταρικών μεμβρανών, καθώς και σε κύρια οργανίδια των ριζών και των βλαστικών κυττάρων όπως τα μιτοχόνδρια και τα πλαστίδια. Υποστηρίζεται μάλιστα ότι οι δομικές μεταβολές στην επιδερμίδα και το ενδοδερμίδα υπό την επίδραση των μετάλλων εμποδίζουν την μεταφορά νερού και θρεπτικών στοιχείων από τη ρίζα στα περιφερειακά μέρη (Minkina et al., 2018).

Από τον πείραμα των Dotaniya et al. (2017) σε σπανάκι ποικιλίας All Green, 81 γλαστρών χωρητικότητας 5 kg τοποθετήθηκαν με διαφορετικούς συνδυασμούς Cr (0, 50 και 100 mg/kg χόματος μέσω $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), Cd (0,1 και 2 mg/kg χόματος μέσω CdCl_2) και Zn (0,10 και 20 mg/kg χόματος μέσω ZnCl_2). Η επιλογή των συγκεντρώσεων Cr, Cd και Zn ήταν ανάλογη με αυτές των εδαφών των εξεταζόμενων περιοχών του Kanpur οι οποίες είχαν ρύπανση από εκροές δραστηριοτήτων της βυρσοδεψίας μαζί με άλλα βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα. Μετά από δύο μήνες έγινε η συγκομιδή της ρίζας και τμήματα του βλαστού. Έπειτα καταγράφηκαν οι αποδόσεις ξηρής βιομάζας και στη συνέχεια, δείγματα ριζών και βλαστών αλέστηκαν και αποθηκεύτηκαν σε σάκους πολυαιθυλενίου για περαιτέρω ανάλυση. Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι η εφαρμογή Cr μείωσε σημαντικά τα ξηρά βάρη των σπόρων και των ριζών (εικ.12). Η εφαρμογή του Cr. Το μέσο ξηρό βάρος των βλαστών καταγράφηκε ως 16,58, 13,09 και 10,67 g/γλάστρα σε επεξεργασίες 0, 50 και 100 mgkg⁻¹ Cr, αντίστοιχα. Η μέση ξηρή βιομάζα ρίζας των αντίστοιχων επεξεργασιών ήταν 1,05, 0,66 και 0,44 g/γλάστρα αντίστοιχα. Τα δεδομένα υποδεικνύουν ότι το Cr είχε αρνητική τοξική επίδραση στην ανάπτυξη σπανακιού και την απόδοση βιομάζας. Το χρώμιο(VI) αποδείχθηκε

τοξικό για τη βλάστηση της καλλιέργειας και την αρχική ανάπτυξη των ριζών. Έχει αναφερθεί ότι υψηλότερη συγκέντρωση. Περαιτέρω, διαπιστώθηκε ότι η τοξικότητα του Cr είναι περισσότερο επικρατούσα στη ρίζα σε σύγκριση με την ανάπτυξη των βλαστών και η γενική εικόνα ήταν νεκρώσεις. Η συγκέντρωση Cr στη φυτική βιομάζα αυξήθηκε με αυξανόμενο επίπεδο εφαρμογής Cr. Η εφαρμογή των 50 και 100 mg / kg Cr στο έδαφος αύξησε τη συγκέντρωση Cr των 9,38 και των 18,5 $\mu\text{g/g}$ στο βλαστού και 32,6 και 43,9 $\mu\text{g/g}$ στη ρίζα, αντίστοιχα. Παρομοίως, η πρόσληψη Cr αυξήθηκε επίσης σημαντικά (0,179 mg/γλάστρα) λόγω της εφαρμογής του Cr στα 100 mg/kg, ενώ η πρόσληψη ρίζας δεν μεταβλήθηκε σημαντικά. Η κατανομή Cr στη ρίζα και στα βλαστικά είναι σταθερά χαρακτηριστικά και διέπεται από το γενετικό δυναμικό του φυτού καλλιέργειας. Η μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ της συγκέντρωσης ρίζας και βλαστού μπορεί να οφείλεται στον περιορισμό της εσωτερικής μεταφοράς.



Εικόνα 12: Συμπτώματα τοξικότητας χρωμίου σε σπανάκι ποικιλίας All Green έπειτα από 2 μήνες ανάπτυξης σε συνθήκες καταπόνησης (Dotaniya et al., 2017)

Στο ίδιο πείραμα αυξάνοντας την εφαρμογή Cd από 0 έως 2 mg/kg, μειώθηκε η βιομάζα τόσο στη ρίζα όσο και στο βλαστό. Ωστόσο, η σημαντική διαφορά στην απόδοση της βιομάζας φυτών παρατηρήθηκε μόνο στην επέμβαση με Cd 2 mg/kg σε σύγκριση με τον μάρτυρα. Η εφαρμογή του Cd αναλογικά αύξησε και την πρόσληψη Cd σε βλαστούς και ρίζες με την πρόσληψη Cd στα βλαστούς να είναι 0,180 και 0,200 mg/γλάστρα σε 1 και 2 mg/kg Cd-εφαρμοζόμενα εδάφη, αντίστοιχα. Ομοίως, η ισοδύναμη πρόσληψη Cd στη ρίζα

ήταν 0,022 και 0,033 mg/γλάστρα. Η εφαρμογή του Zn (10 έως 20 mg/kg χώματος) αύξησε σημαντικά την απόδοση της βιομάζας του σπανακιού από 13,1 έως 14,44 g/γλάστρα, ενώ δεν υπήρξαν σημαντικές μεταβολές στη απόδοση ριζικής βιομάζας (0,896-0,967 g/γλάστρα) και στην πρόσληψη σπανακιού, η απόδοση ήταν φτωχή και δεν υπήρξε σημαντική επίδραση στην απόδοση της βιομάζας του φυτού.

Η περίσσεια του Ni έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές ότι προκαλεί νέκρωση και χλώρωση σε νεαρά φύλλα σπανάκι σε επεμβάσεις με 0,085 έως 0,255 mM (5-15 ppm) Ni για μία εβδομάδα. Σε συγκέντρωση επίσης 0,5 mM υπάρχουν αναφορές για σκούρες καφέ νεκρωτικές κηλίδες κατά μήκος των περιθωρίων των φύλλων με και νέκρωση των εσωτερικών φύλλων σε λάχανου. Τα τυπικά οπτικά συμπτώματα της τοξικότητας του Ni μπορεί να οφείλονται σε ελλείψεις άλλων θετικών μέταλλα, όπως Fe, Cu, Zn και Mn (Chen et al., 2009, Rahman et al., 2013).

Οι μορφολογικές αλλοιώσεις φυτοτοξικότητας των βαρέων μετάλλων παντα συνδυάζονται με αντίστοιχες φυσιολογικές μεταβολές όπως συμβαίνει με την ρίζα όπου έπειτα από την καταπόνηση επηρεάζεται η πρόσληψη θρεπτικών στοιχείων και νερού που συνεπάγεται σε βλάβες στο εσωτερικό του φυτού. Ο Forsterm, (1954) μοιάζει να είναι από τους πρώτους ερευνητές που απασχολήθηκε με παρατηρήσεις μορφολογικών και φυσιολογικών δυσλειτουργιών υπό αβιοτική καταπόνηση βαρέων μετάλλων. Σε πειράματα γλάστρας μελέτησε με φασματογραφική ανάλυση την επίδραση στη χημική σύνθεση και στη θρέψη διάφορων φυτών λόγω της παρουσίας Co, Cu, Ni και αλάτων δισθενούς ή τρισθενούς Fe του αιθυλενοδιαμινο-τετραοξικού οξέος EDTA. Ανιχνεύτηκαν στις κορυφές φυτών υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού, μαγγανίου, ασβεστίου και μαγνησίου και χαμηλότερες συγκεντρώσεις καλίου και φωσφόρου από εκείνες των φυτών μάρτυρα. Η ολική συγκέντρωση σιδήρου μειώθηκε σε βρώμη από το κοβάλτιο και το χαλκό ενώ στο κριθάρι ευθυνόταν ο χαλκός και το νικέλιο. Το EDTA έτεινε να μειώνει τη συχνότητα εμφάνισης τροφοπενίας σιδήρου λόγω του θεικού χαλκού, όμως προκάλεσε ξεχωριστές τοξικές επιδράσεις εξαιτίας των τελικών ασυνήθιστα υψηλών ποσοτήτων σιδήρου. Επιπλέον παρόλο που έγινε αισθητή σταθεροποίηση του Cu στα εδάφη, η προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων μετάλλου τελικά κατέληγε σε κορεσμό. Η επακόλουθη απότομη αύξηση του διαθέσιμου Cu στο έδαφος, σηματοδότησε και απότομη αύξηση της συγκέντρωσής του στις κορυφές των φυτών καθώς και μεγαλύτερη απότομη αύξηση της ολικής ξήρανσης των φυτών. Τα συμπτώματα, ωστόσο, ήταν ευρέως διαδεδομένα ιδιαίτερα στην βρώμη συσχετίστηκαν με την

παρατηρούμενη μείωση στη συγκέντρωση Fe στις κορυφές. Αν και το Cu είχε πιο έντονο αποτέλεσμα από ότι το Co σε συγκέντρωση Fe σε αυτό το πείραμα, το Co ήταν το πιο αποτελεσματικό στην πρόκληση συμπτωμάτων τροφοπενίας Fe. Η συγκέντρωση Fe μειώθηκε επίσης σε κριθάρι υπό επίδραση με Cu ή Ni, αλλά δεν εμφανίστηκαν συμπτώματα. Τα φυτά κριθαριού που έλαβαν είτε Cu ή Ni ανέπτυξαν λευκή νεκρωτική ραβδώσεις των φύλλων και παρόμοια συμπτώματα εμφανίστηκαν επίσης σε μερικά από τα φυτά βρώμης που υποβλήθηκαν σε κατεργασία είτε με χαλκό είτε με σίδηρο-EDTA. Τα Co, Cu και Ni μείωσαν όλες τις συγκεντρώσεις του συνολικού Fe στις κορυφές των φυτών. Η ακινητοποίηση του Fe φαίνεται να εμφανίστηκε στο έδαφος ή στις ρίζες, πιθανόν και στο φύλλωμα. Οι υψηλές συγκεντρώσεις Mn, Ca και Mg σε φυτά που έχουν υποστεί κατεργασία με Cu μπορεί να προκύψουν επειδή το έδαφος σχηματίζει λιγότερο σταθερά σύμπλοκα με αυτά τα μέταλλα από ό,τι με Cu, ενώ η μειωμένη συγκέντρωση φωσφορικών μπορεί πιθανώς να αποδοθεί στην καταβύθιση φωσφορικού χαλκού στο έδαφος. Όταν το Ni εφαρμόστηκε μόνο σε κριθάρι, παρατηρήθηκε μείωση των συγκεντρώσεων όλων των θρεπτικών ουσιών (εκτός από το Ni) στο αποξηραμένο υλικό, αλλά με τους υψηλότερους ρυθμούς και των Cu και Ni η αντίστροφη επίδραση τείνει να συμβεί, υποδηλώνοντας αντίστοιχα μείωση και τότε μια αύξηση στην αναλογία του ξηρού βάρους.

3.1.3 Φυσιολογικές επιδράσεις

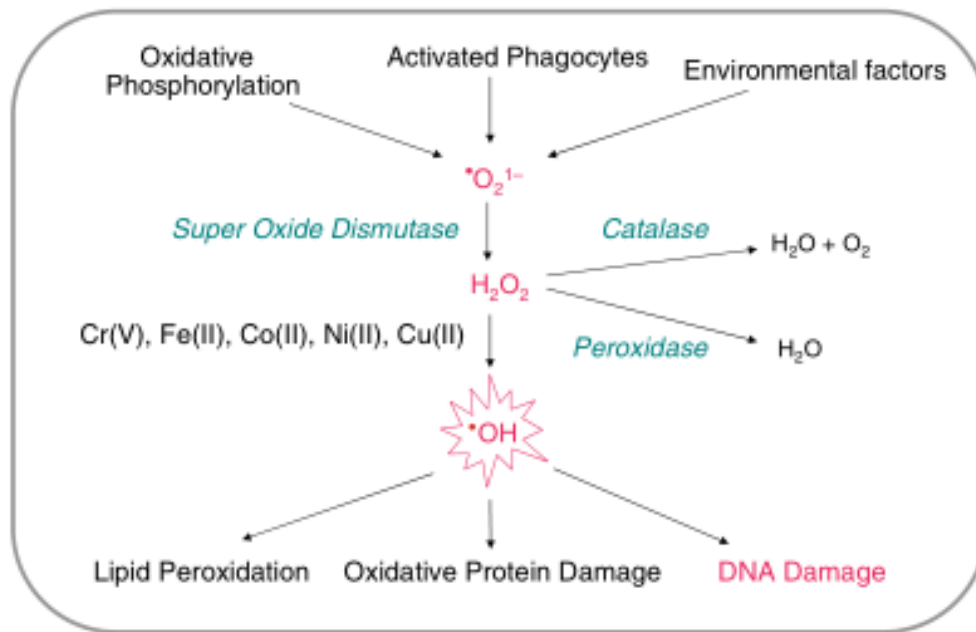
Η είσοδος και η αύξηση τοξικών επιπέδων των βαρέων μετάλλων στο εσωτερικό του φυτού επιφέρει επιβράδυνση της ανάπτυξης λόγω μίας σειράς μεταβολικών δυσλειτουργιών. Έπειτα της έκθεσης τα συμπτώματα ανάλογα τη ευαισθησία του φυτικού είδους, μπορούν να γίνουν αντιληπτά μέσα σε λίγα λεπτά ή να μην δημιουργήσουν εξωτερικά χαρακτηριστικά τοξικότητας (Peralta-Videa et al., 2009). Αρχικά παρατηρούνται ζητήματα στην είσοδο και έξοδο ιόντων μέσω των μεμβρανών. Μια επαγόμενη παρενέργεια από αυτό είναι οι διαταραχές στα συστήματα διαβίβασης σήματος στα οποία συμμετέχουν τα ιόντα ασβεστίου (Καραμπουρνιώτης et al., 2012). Ακολουθεί, παρεμπόδιση της λειτουργίας μεταφοράς ηλεκτρονίων τόσο στην αναπνοή, όσο και στην φωτοσύνθεση (Καραμπουρνιώτης et al., 2012, Sofu et al., 2018). Ο Cu αντικαθιστά το Fe στα μόρια του κυτοχρώματος, ο οποίος αναφέρεται ως ενδιάμεσος φορέας ηλεκτρονίων.

Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η

αντικατάσταση των απαραίτητων ιχνοστοιχείων στις ενεργές θέσεις των ενζύμων με βαρέα μέταλλα κατά το σχηματισμό χηλικών ενώσεων των μεταλλοϊόντων. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αντικατάσταση του Zn από το Cd που έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία αποδραστηριοποίηση του ενζύμου. Η αποδραστηριοποίηση των ενζυμικών μορίων οφείλεται στη δέσμευση των ιόντων των βαρέων μετάλλων κυρίως σε θέσεις οι οποίες διαθέτουν αμινομάδων, ιμινομάδων και σουλφυδρυλομάδες(-SH) ομάδων των πρωτεϊνών. Το As (V) έχει βρεθεί να ανταγωνίζεται το φώσφορο όσον αφορά την απορρόφηση από το ριζικό σύστημα και εξαιτίας της χημικής τους ομοιότητας παρεμβαίνει σε μεταβολικές διεργασίες όπως η σύνθεση της ATP και η οξειδωτική φωσφορυλίωση (Peralta-Videa et al., 2009). Έχει επίσης αναφερθεί ότι το V σε χαμηλότερα επίπεδα ενισχύει την ανάπτυξη των φυτών όμως τα υψηλότερα επίπεδα προκαλούν τοξικές επιδράσεις και μειώνουν την ανάπτυξη λόγω ανεπάρκειας του φυτού στην απορρόφηση θρεπτικών στοιχείων, το οποίο είναι το αποτέλεσμα της απόφραξης των ιόντων H, το οποίο αποτελεί βασικό μέρος της μετατόπισης της ATPase στα φυτά (Imtiaz et al., 2018; Lin et al., 2009). Αν ληφθεί υπόψη ο μεγάλος αριθμός των διάφορων ενζύμων στα ζώντα κύτταρα, τότε το εύρος της τοξικής δράσης είναι πολύ μεγάλο.

Οι ζημιές που έχουν καταγραφεί στον φωτοσυνθετικό μηχανισμό αποδίδονται, επιπλέον, σε άμεσες αντιδράσεις των μετάλλων με τη φωτοσυνθετική πρωτεΐνη Rubisco (Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase). Η απενεργοποίηση του ενζύμου αποδόθηκε στην υποκατάσταση του Mg^{2+} στο τριμερές σύμπλοκο ένζυμο- CO_2 - Mg^{2+} με μεταλλικά κατιόντα που μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια της ικανότητας καρβοξυλίωσης όπως υποστηρίζουν και οι Wang et al., (2009). Οι ερευνητές απομόνωσαν καθαρή πρωτεΐνη Rubisco από φύλλα *Spinacia oleraceae* και τα ανέμιξαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις $PbCl_2$ με αποτέλεσμα να μειωθεί έντονα η δραστηριότητα της πρωτεΐνης σε συγκεντρώσεις 5-25 $\mu mol L^{-1} Pb^{2+}$. Σε συγκεντρώσεις 50-100 $\mu mol L^{-1} Pb^{2+}$ οι ερευνητές συμπέραναν ότι ο Pb^{2+} όχι μόνο δεσμεύεται στο κέντρο κατάλυσης του ενζύμου αλλά και στο δομικό κέντρο και αυτό οδηγεί σε μείωση της K_m και της V_{max} του ενζύμου. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν δημοσιευθεί από πλήθος άλλων ερευνητών σε ένα μεγάλο αριθμό φυτικών ειδών. Τα αποτελέσματα αυτά αναφέρονται σε επιδράσεις Cu και Pb, Cd, Mn, Ni και Zn στη δραστηριότητα του Rubisco αλλά και στην έντονη μείωση (47%) της χλωροφύλλης ($a+b$) των ξανθοφύλλων και των καροτενοειδών (Masarogιόνová et al., 2011). Εκτός από τις επιδράσεις που προκαλεί το νικέλιο στις χρωστικές, επηρεάζει ακόμα και τις θυλακοειδείς μεμβράνες, τη

δομή του χλωροπλάστη ενώ επίσης δημιουργεί αναστολή στην κινητικότητα ηλεκτρονίων του φωτοσυνθετικού μηχανισμού (Chen et al., 2009, Dotaniya et al., 2017). Ένα σημαντικό ακόμη επακόλουθο των δυσλειτουργιών που προαναφέρθηκαν, ιδιαίτερα της ροής ηλεκτρονίων, είναι η δημιουργία ενεργών μορίων οξυγόνου στα κύτταρα. Τα μεταλλικά κατιόντα τροποποιούν τη δομική οργάνωση και τις φωτοχημικές αντιδράσεις των χλωροπλαστών ενώ παράλληλα ευνοείται ο σχηματισμός ROS (Panda and Panda, 2009, Garg και Singh, 2017, Chen et al., 2018). Οι αβιοτικές καταπονήσεις γενικότερα, όπως είναι γνωστό μπορούν να διεγείρουν την παραγωγή ενεργών ριζών οξυγόνου (ROS) στα φυτά μέσω της αντίδρασης Fenton που αφορά την οξείδωση του διασθενούς σιδήρου ή άλλων μετάλλων από το H_2O_2 (Καραμπουρνιώτης et al., 2012). Τα ROS παράγονται κυρίως από τα μιτοχόνδρια, τους χλωροπλάστες, τα υπεροξυσώματα και στη NADPH οξειδάση (NOX). Το NOX πιστεύεται ότι ανιχνεύει τον παράγοντα περιβαλλοντικής καταπόνησης και μεταφέρει ειδικούς αναστολείς του ενζύμου που παράγει ROS, συμπεριλαμβανομένων των ιμιδαζολίων (IMZ) και του διφαινυλο-ιωδίου (DPI). Για παράδειγμα, τα IMZ και DPI χρησιμοποιούνται πάντοτε για την αναστολή του NOX κατά τη διάρκεια της βλάστησης των σπόρων (Zhang et al., 2018). Ο βαθμός βλάβης των κυττάρων που προκαλείται εξαρτάται από τα ποσοστά παραγωγής ROS. Μέταλλα όπως Fe, Cu, Cr, V and Co συμμετέχουν άμεσα στην παραγωγή ROS. Σε άλλη ομάδα όπως τα Hg, Cd και Ni το αρχικό μονοπάτι της τοξικότητάς τους είναι η ποσοτική μείωση του γλουταθείου και η δημιουργία δεσμών με τις σουλφυδρικές ομάδες των πρωτεϊνών. Το μεταλλοειδές As θεωρείται ότι δεσμεύεται απευθείας με κρίσιμης σημασίας θειόλες παρόλο που έχουν προταθεί και άλλοι μηχανισμοί συμπεριλαμβανομένης της δημιουργίας H_2O_2 . (εικ.13) (Peralta-Videa et al., 2009, Navari-Izzo and Rascio, 2011). Η οξειδωτική καταπόνηση τελικά καταλήγει σε μη αναστρεπτές δομικές βλάβες στα κύτταρα και σε σοβαρή εξασθένιση σημαντικών φυσιολογικών διεργασιών. Με άλλα λόγια αν η συντελούμενη οξειδωτική καταπόνηση δεν αντιμετωπιστεί από τους ειδικούς μηχανισμούς αντίδρασης του φυτού θα οδηγήσει σε βλάβες σε επίπεδα μεταβολισμού, λιπίδια, πρωτεΐνες, χρωστικές αλλά και στο DNA και RNA (Beyersmann and Hartwig, 2008, Kumar et al., 2015, Mwamba et al., 2016). Η υπερβολική συσσώρευση Zn επίσης μπορεί να προκαλέσει την ανώμαλη παραγωγή ROS. Επίσης τα Pb^{2+} και Hg^{2+} έχουν θεωρηθεί επίσης υπεύθυνα για την υπεροξείδωση λιπιδίων των θυλακοειδών μεμβρανών, την απώλεια φωτοσυνθετικών χρωστικών και γενικότερα την αποικοδόμηση πρωτεϊνών.



Εικόνα 13: πορεία ενδεικτικών βαρέων μετάλλων μέχρι την οξειδωτική καταπόνηση (Beyersmann-and Hartwig, 2008)

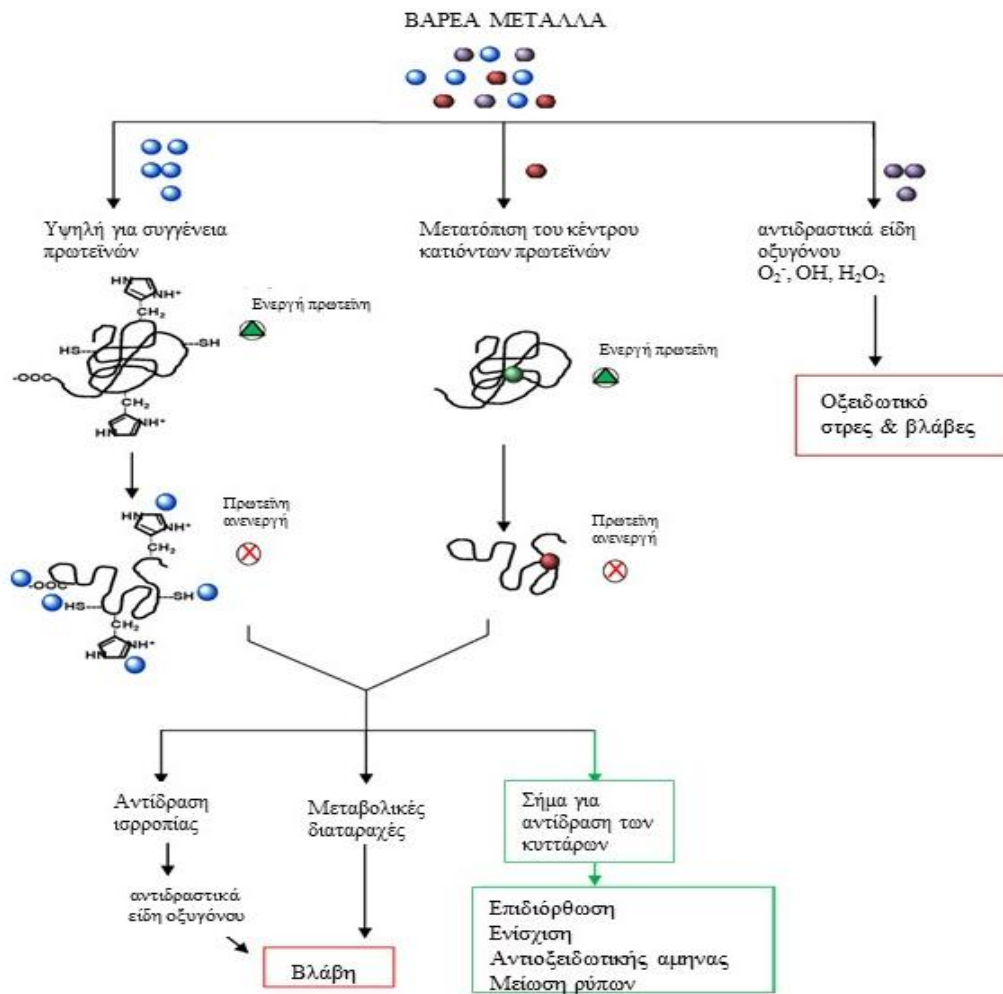
Υπάρχουν και τα μέταλλα τα οποία βλάπτουν τα κύτταρα που εμφανίζονται με μορφή ανιόντων δρώντας ως αντιμεταβολίτες παίρνοντας τη θέση των φωσφορικών ή νιτρικών ιόντων ή σχηματίζοντας ιζήματα ή χηλικές ενώσεις με τους απαραίτητους μεταβολίτες. Επηρεάζουν τέλος τις μεμβράνες των κυττάρων περιορίζοντας τη διαπερατότητά τους (π.χ. τα Cd, Cu, Hg, Pb) με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ή να διακόπτεται τελείως η μεταφορά Na, K, Cl ή οργανικών μορίων δια μέσου της μεμβράνης. Τα μεθυλιωμένα παράγωγα είναι πολύ πιο τοξικά και επικίνδυνα από τα απλά ιόντα τους. Συνήθως ένας παράγοντας καταπόνησης επηρεάζει περισσότερες της μίας φυσιολογικές λειτουργίες και η αλληλεπίδραση περισσότερων ενός παραγόντων καταπόνησης δημιουργεί εξαιρετικά πολύπλοκες φυσιολογικές αντιδράσεις στα φυτά. Αν χορηγηθούν σε έναν οργανισμό συγχρόνως αρκετές από τις τοξικές ενώσεις των μετάλλων, τότε συνήθως παρουσιάζουν συνεργιστική δράση. Σύμφωνα με ορισμένες έρευνες για μερικούς συνδυασμούς μετάλλων (Ni+Zn, Cu+Zn, Cu+Cd) έχει παρατηρηθεί μια αύξηση της τοξικής δράσης μέχρι και σε πενταπλάσια τιμή από εκείνη που προκύπτει από την άθροιση των επιμέρους δράσεων. Οι συγκεντρώσεις τόσο του καδμίου όσο και του χαλκού είναι τοξικοί και κρίσιμοι περιοριστικοί παράγοντες των καλλιεργειών παγκοσμίως όπου λόγω πολλαπλών κοινών πηγών ρύπανσης μπορούν να συνυπάρξουν στα εδάφη. Για τον προσδιορισμό των επιδράσεων Cd και Cu στην συσσώρευση και στην οξειδωτική καταπόνηση διεξήχθη υδροπονικό πείραμα σε φυτά

Brassica napus. Έπειτα από 15 ημέρες έκθεσης διαφορετικών συγκεντρώσεων μετάλλων (0, 50, 200 μM) αυξήθηκε σημαντικά η συσσώρευση Cd από Cu στους φυτικούς ιστούς. Ωστόσο, το Cu προκάλεσε πιο έντονες οξειδωτικές βλάβες και επιβράδυνση της ανάπτυξης των φυτών. Και τα δύο μέταλλα εμφάνισαν παρόμοια τάση μεταβολών στην ανόργανη σύνθεση, αν και η Cu αποδείχθηκε να έχει πιο επιβλαβής επίδραση στα K και Mn ενώ το Cd για το Zn. Σε συνδυασμένες επεμβάσεις και των δύο μετάλλων το Cd διέγειρε την πρόσληψη Cu, κυρίως σε χαμηλή συγκέντρωση, ενώ το ίδιο δεν ευνοήθηκε. Πάντως, σε οποιοδήποτε επίπεδο συγκέντρωσης, η συνδυασμένη καταπόνηση και των δύο μετάλλων επιδείνωσε την αναστολή της ανάπτυξης των φυτών και προκάλεσε περαιτέρω οξειδωτικές βλάβες σε σύγκριση με την μεμονωμένη καταπόνηση του κάθε στοιχείου. Επίσης, παρατηρήθηκε διαφορά και ανάμεσα στις ποικιλίες όπου υπήρχε η ευαίσθητη Zheda 622 σε σχέση με την ανεκτική ποικιλία ZS 758. Το συμπέρασμα της μελέτης αφορούσε ότι το Cd ήταν υπεύθυνο για την από κοινού τοξική συμπεριφορά στα φυτά *B. Napus* και επίσης φάνηκε να ποικίλει ανάλογα με την καλλιέργεια η σχέση μεταξύ πρόσληψης και αντίδρασης στην ανάπτυξη φυτών. Στην προοπτική της αποτελεσματικής χρήσης του *B. Napus* στη φυτοθεραπεία, υπάρχει προφανής ανάγκη να κατανοηθούν οι τοξικολογικές επιπτώσεις που σχετίζονται με την ανάπτυξη σε κοινή ρύπανση Cd και Cu (Mwamba et al., 2016)

3.2 Μηχανισμοί αντίδρασης

Ο υψηλός βαθμός περιβαλλοντικής ρύπανσης από βαρέα μέταλλα είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες καταπόνησης για τα φυτά. Με στόχο την επιβίωσή τους ιδιαίτερα μερικά φυτά που βρίσκονται σε συνθήκες χρόνιας καταπόνησης χωρίς δυνατότητα άλλης αποφυγής αναγκάζονται να προσαρμοστούν σε αυτές, διεγείροντας ένα σύστημα μηχανισμών εσωτερικής προστασίας. Όταν εισέλθουν βαρέα μέταλλα στο φυτό λειτουργεί το ήδη υπάρχον πολύπλοκο δίκτυο πρόσληψης, μεταφοράς και διαμερισματοποίησης των θρεπτικών στοιχείων με το οποίο παράγονται χηλικές ενώσεις και οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις για την απομόνωσή τους. Σκοπός του φυτικού κυττάρου είναι η επαναφορά της ισορροπίας για την διατήρηση των απαραίτητων συγκεντρώσεων των βασικών μεταλλικών ιόντων και απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων ενώ παράλληλα επιχειρεί ελαχιστοποίηση της ζημιάς που έχει ήδη προκληθεί. Για το λόγο αυτό διεγείρονται οι μηχανισμοί αντίδρασης του φυτού έναντι της καταπόνησης με τα καθορισμένα βήματα της ακινητοποίησης, του

αποκλεισμούς, της χηλικοποίησης, του σχηματισμού συμπλόκων στο κυτταρόπλασμα και τέλος της εξουδετέρωσης τους στα χυμοτόπια (Minkina et al., 2018). Ο αποκλεισμός των τοξικών μετάλλων από τον πρωτοπλάστη των ευαίσθητων κυττάρων πραγματοποιείται με διάφορους μηχανισμούς. (Jaiswal et al., 2018; Καραμπουρνιώτης et al., 2012). Πολλά φυτά, όμως, λόγω των φυσιολογικών ιδιοτήτων τους δεν είναι ικανά να ανταπεξέλθουν στην παραγόμενη οξειδωτική καταπόνηση με αποτέλεσμα να οδηγούνται σε μη αντιστρεπτές μεταβολές και οδηγούνται μέχρι και στον κυτταρικό θάνατο. Ωστόσο τα πολυάριθμα φυτικά είδη τα οποία μπορούν να αναπτυχθούν σε εδάφη με αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων χρησιμοποιώντας στρατηγικές αποφυγής με συγκεκριμένους κυτταρικούς μηχανισμούς επαγωγής αντοχής (εικ.14) (Peralta-Videa et al., 2009, Καραμπουρνιώτης et al., 2012). Σπουδαίο ρόλο στην αντίδραση των φυτών έχουν οι δευτερογενείς μεταβολίτες που διαδραματίζουν κεντρικό ρόλο στην ρύθμιση της ανάπτυξης αλλά και στην αντιοξειδωτική τους δράση. Καθώς η κλιματική αλλαγή επιφέρει αύξηση και στη ρύπανση του εδάφους από τα βαρέα μέταλλα που συνυπάρχουν στα φυσικά οικοσυστήματα, το pH του εδάφους της ριζόσφαιρας μεταβάλλεται και επηρεάζεται η βιοδιαθεσιμότητα και η κινητικότητα των μετάλλων. Οι (Zhao et al., 2016) ερεύνησαν τους δευτερογενείς μεταβολίτες σε φυτά *Robinia pseudoacacia* που εκτίθενται σε αυξημένες θερμοκρασίες χρησιμοποιώντας μια παθητική συσκευή θέρμανσης σε συνδυασμό με ρύπανση Cd και Pb. Τα βαρέα μέταλλα διεγείρουν σημαντικά τη συσσώρευση σαπωνινών, φαινολικών ενώσεων και φλαβονοειδών στα φύλλα και τα στελέχη. Επιπλέον, οι αλκαλοειδείς ενώσεις αυξήθηκαν στα φύλλα και μειώθηκαν στους μίσχους και οι συμπυκνωμένες τανίνες μεταβλήθηκαν. Οι αυξημένες θερμοκρασίες, σε συνδυασμό με Cd και Pb, επίσης προκάλεσαν αυξήσεις στους δευτερογενείς μεταβολίτες. Οι φαινολικές ενώσεις έδειξαν τις μεγαλύτερες μεταβολές μεταξύ των δευτερογενών μεταβολιτών και παρατηρήθηκαν σημαντικές δραστικές επιδράσεις της θερμοκρασίας και των μετάλλων. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η ελαφρώς αυξημένη θερμοκρασία θα μπορούσε να ενισχύσει τους μηχανισμούς προστασίας και άμυνας των φυτών *Robinia pseudoacacia* που εκτίθενται σε βαρέα μέταλλα, διεγείροντας την παραγωγή δευτερογενών μεταβολιτών. Η επίτευξη της προσαρμογής εξαρτάται το είδος του φυτού και την ικανότητα πρόσληψης και ενδοκυτταρικής μεταφοράς των βαρέων μετάλλων. (Minkina et al., 2018).



Εικόνα 14: Τοξικότητα βαρέων μετάλλων στα φυτά. Οι μοβ σφαίρες υποδεικνύουν οξειδοαναγωγικά ενεργά μέταλλα και το κόκκινο και το μπλε είναι οξειδοαναγωγικά ανενεργά μέταλλα. Η πράσινη σφαίρα είναι ένα μεταλλικό κέντρο που μετατοπίζεται από ένα βαρύ μέταλλο (κόκκινο). Η συγγένεια με τα βαρέα μέταλλα θα μεταβάλλει τη δραστηριότητα της πρωτεΐνης και θα δημιουργήσει ανισορροπίες και διαταραχές που θα οδηγήσουν σε μακρομοριακές βλάβες. Ωστόσο, το κύτταρο μπορεί να προσαρμόζεται στα τοξικά μέταλλα και το σήμα για την αντίδραση για την αποφυγή βλάβης (Peralta-Videa et al., 2009)

3.2.1 Μεταλλόφυτα

Υπό την αβιοτική καταπόνηση που προκαλούν τα βαρέα μέταλλα στα φυτά όπως και σε άλλες περιπτώσεις ρύπανσης, οι φυτικοί οργανισμοί παρουσιάζουν εύρος ευαισθησίας. Ο μεταβολισμός των φυτών επειδή δεν είναι οικείος με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στον συμπλάστη και στο κυτταρόπλασμα έτσι ώστε κανένα φυτό να μην είναι

ανθεκτικό σε αυτά. Ωστόσο έχουν παρατηρηθεί συγκεκριμένα φυτά τα οποία μπορούν να αναπτυχθούν κανονικά σε εδάφη με αυξημένη ρύπανση βαρέων μετάλλων και κατά και ρούς έχουν οριστεί ως μεταλλόφυτα. Αυτό που διαφοροποιεί την συμπεριφορά αυτών των φυτών είναι η στρατηγική της αποφυγής που τους εξασφαλίζει την επιβίωσή τους υπό αντίξοες συνθήκες, χωρίς αυτή θα ήταν το ίδιο ευάλωτα με τα υπόλοιπα φυτά. Η στρατηγική αυτή περιλαμβάνει κατάλληλους αμυντικούς μηχανισμούς που αποκλείουν την είσοδο των βαρέων μετάλλων στα κύτταρα ή τα εξουδετερώνουν έγκαιρα στο χυμοτόπιο (Minkina et al., 2018). Ο μηχανισμός πίσω από την ανοχή περιλαμβάνει τον αποκλεισμό τους εξωτερικά των ριζών λόγω της υψηλής εκλεκτικής διαπερατότητας ή την δέσμευση των μεταλλικών ιόντων και την εξουδετέρωσή τους από χηλικές ενώσεις που απεκκρίνονται από τα κύτταρα της ριζόσφαιρας. Υπάρχουν όμως και φυτικά είδη που δεν καταφέρνουν να αναστείλουν την είσοδο των μετάλλων στη ρίζα και τότε ενεργοποιούνται οι λεγόμενοι μηχανισμοί αποτοξίνωσης με σκοπό την παρεμπόδιση της μετάβασης των βαρέων μετάλλων στο υπέργειο μέρος με κύρια μέριμνα τον αποκλεισμό από το φωτοσυνθετικό μηχανισμό. Αρκετά φυτά συνθέτουν και συγκεκριμένα κυτταρικά βιομόρια προκειμένου να λειτουργήσει η αντίδραση τους έναντι της καταπόνησης. Τα μόρια αυτά συνήθως συναντώνται στο χυμοτόπιο και σε ορισμένα είδη η σύνθεση των συμπλόκων γίνεται από πεπτίδια πλούσια σε κυστεΐνη. Αναφέρεται ο διαχωρισμός σε δύο ομάδες αυτών των μορίων. Σε εκείνων υψηλού μοριακού βάρους των μεταλλοθεινών και εκείνων του χαμηλού μοριακού βάρους των φυτοχελαινών. Με τον σχηματισμό χηλικών συμπλόκων τα βαρέα μέταλλα δεσμεύονται από συνήθως χαμηλού μοριακού βάρους μόρια όπως οργανικά οξέα ή αμινοξέα που περιέχουν θείο ή ακόμα και με φαινολικές ενώσεις (Καραμπουρνιώτης et al., 2012). Η προλίνη είναι ένα τέτοιο μόριο, υπεύθυνη για την οσμωτική ρύθμιση των κυττάρων. Η δράση της σχετίζεται με την σηματοδότηση και τη ρύθμιση των λειτουργιών των μιτοχονδρίων. Επιπλέον ασχολείται με τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων ή τον κυτταρικό θάνατο σε περίπτωση που δεν ανασταλθεί η τοξικότητα ενώ γενικότερα είναι το αρμόδιο μόριο για την ενεργοποίηση της έκφρασης γονιδίων ως αντιοξειδωτικοί σταθεροποιητές. Οι γονότυποι των φυτών που συσσωρεύουν υψηλά επίπεδα προλίνης έχουν αποδειχθεί πιο ανθεκτικοί στο στρες από άλλους (Szabados and Savoure 2009, Kumar et al., 2015, Garg and Singh, 2018). Παρόλο που ο μηχανισμός που χρησιμοποιούν όλα αυτά τα μόρια δεν είναι κατά το πλήστον γνωστός, φαίνεται να δεσμεύονται χάρη αυτών τα βαρέα μέταλλα στο κυτταρόπλασμα και από εκεί να οδηγούνται στο χυμοτόπιο.

Οι Sofo et al., (2018) ασχολήθηκαν με τον ψευδάργυρο με στόχο την καλύτερη κατανόηση των φυσιολογικών, βιοχημικών και μοριακών μηχανισμών που επιτρέπουν σε ορισμένα φυτά να αναπτυχθούν σε εδάφη με υψηλή ρύπανση. Τα φυτά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το βρώσιμο μαρούλι (*Lactuca sativa* L.) και ένα μοντέλο φυτού (*Arabidopsis thaliana* L.) για καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών και αντιπροσωπευτικότερη σύγκριση μεταξύ των φυτικών ειδών. Με την ολοκλήρωση της έκθεσης των δυο φυτών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Zn φάνηκε ότι το μαρούλι συσσώρευσε κατά πολύ περισσότερο Zn και ταυτόχρονα είχε καλά αναπτυγμένη αντιοξειδωτική απόκριση σε σύγκριση με το *A. thaliana*. Φαίνεται σαφές ότι η οξειδωτική καταπόνηση που προκαλείται από την Zn, ιδιαίτερα στην υψηλότερη συγκέντρωση Zn (150 μ M), επηρέασε τον μεταβολισμό τόσο στο μαρούλι όσο και στο *Arabidopsis*, μειώνοντας την ανάπτυξη (μόνο στο μαρούλι) και ενισχύοντας τις αντιοξειδωτικές άμυνες και στα δύο είδη. Γενικότερα, σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων έχουν εντοπιστεί και σε άλλα φυτικά είδη να καταφεύγουν σε μηχανισμούς αποφυγής της τοξικότητας όπως αποκλεισμό μετάλλων, μετατόπιση και συμπλοκοποίησή τους στο κυτταρόπλασμα (Navari-Izzo and Rascio, 2011).

4 ΑΝΘΡΩΠΟΣ ΚΑΙ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

4.1 Σχέση ανθρώπου με βαρέα μέταλλα

Ένα αποφασιστικό βήμα στην ανάπτυξη της ανθρώπινης τεχνολογίας και του πολιτισμού ήταν η ανακάλυψη των ιδιοτήτων των βαρέων μετάλλων κάτω από την επιφάνεια του πλανήτη μας. Η ανασκαφή, η εξόρυξη και η χρήση τους ως εργαλεία για την ικανοποίηση των ανθρώπινων αναγκών στάθηκε δίοδος στην εξέλιξη της ζωής του. Σήμερα, έχει αναγνωριστεί ότι η ευρεία χρήση των βαρέων μετάλλων στις ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν αυξήσει αναμφισβήτητα τα υπολείμματα που διανέμονται στα εδάφη και στον υδροφόρο ορίζονται προκαλώντας εκτεταμένη ρύπανση με επιζήμια αποτελέσματα στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία. Σε αντίθεση με τα οργανικά απόβλητα, τα μέταλλα και οι ενώσεις τους δεν μπορούν να διασπαστούν και να εξουδετερωθούν από τους ζωντανούς οργανισμούς με αποτέλεσμα να βιοσυσσωρεύονται σε επιβλαβή επίπεδα (Beyersmann and Hartwig, 2008). Η έκθεση ορίζεται ως η συνάρτηση της συγκέντρωσης και του χρόνου, το διάστημα δηλαδή που παραμένει ο ρυπογόνος παράγοντας στο περιβάλλον και οι συγκεντρώσεις με τις οποίες έρχεται σε επαφή ο άνθρωπος. Ιδίως οι ατμοσφαιρικές εκπομπές προκαλούν τη μεγαλύτερη ανησυχία, όχι μόνο αναφερόμενοι στην πλούσια περιεκτικότητά τους σε σωματίδια αλλά και στην ικανότητα της ευρείας διασποράς τους ανά τον πλανήτη χάρη στους όγκους του αέρα. Οι καταπόνηση που προκαλείται στα φυτά, παρουσία βαρέων μετάλλων, σχετίζεται τουλάχιστον ποσοστιαία με τις επιπτώσεις στην υγεία

του ανθρώπου. Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της μεταλλοβιολογίας είναι το γεγονός ότι ακόμη και τα μέταλλα που είναι απαραίτητα για τη διατήρηση της ζωής (όπως ο σίδηρος και ο χαλκός) μπορεί να αποβούν τοξικά ανάλογα με την κατάσταση οξείδωσης, τη σύνθετη μορφή, τη δόση και τον τρόπο έκθεσης (Beyersmann and Hartwig, 2008). Μάλιστα χρόνιες λήψεις ακόμα και χαμηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων έχουν βλαβερές συνέπειες για τους ανθρώπους και τα άλλα ζώα, καθώς δεν υπάρχει συγκεκριμένος μηχανισμός ικανός για την εξάλειψή τους μέσα στον οργανισμό (Islam et al., 2007). Ολοένα και αυξάνονται οι ασθένειες που συνδέονται με την εκτεταμένη έκθεση στα τοξικά μέταλλα όπως πολλοί τύποι καρκίνου, καρδιαγγειακές και νευρολογικές παθήσεις (Radwan and Salama, 2006, Sharma et al., 2008, Chervona et al., 2012). Παρόλα αυτά, σε ορισμένα μέρη του κόσμου, κυρίως σε αναπτυσσόμενες χώρες, η έκθεση στην ρύπανση βαρέων μετάλλων αντί να μειωθεί συνεχίζεται ή ακόμη και αυξάνεται. Για παράδειγμα, ο υδράργυρος εξακολουθεί να χρησιμοποιείται στην εξόρυξη χρυσού σε πολλά μέρη της Λατινικής Αμερικής. Το αρσενικό εξακολουθεί να είναι βασικό υλικό σε συντηρητικά ξύλου, και ο τετρααιθυλικός μόλυβδος παραμένει ένα κοινό πρόσθετο στη βενζίνη σε αρκετά μέρη ανά τον κόσμο. Η συσώρευση βαρέων μετάλλων στα λαχανικά, η ανθρώπινη έκθεση και ο σχετικός κίνδυνος για την υγεία έχουν κερδίσει μεγάλη προσοχή και χρειάζονται περισσότερες μελέτες. Η αξιολόγηση του κινδύνου μέσω της κατανάλωσης λαχανικών που καλλιεργούνται κοντά σε χυτήρια μετάλλων στην Ανατολή και τη Βόρεια Κίνα αλλά και σε άλλες περιοχές του κόσμου, φανέρωσαν ότι οι δραστηριότητες τήξης επηρεάζουν δυσμενώς την υγεία των κατοίκων, ιδιαίτερα των παιδιών (Li et al., 2018). Ωστόσο, προς το παρόν σε μοριακό επίπεδα η τοξικότητα μετάλλων όσον αφορά την καρκινογένεση δεν είναι πλήρως κατανοητή.

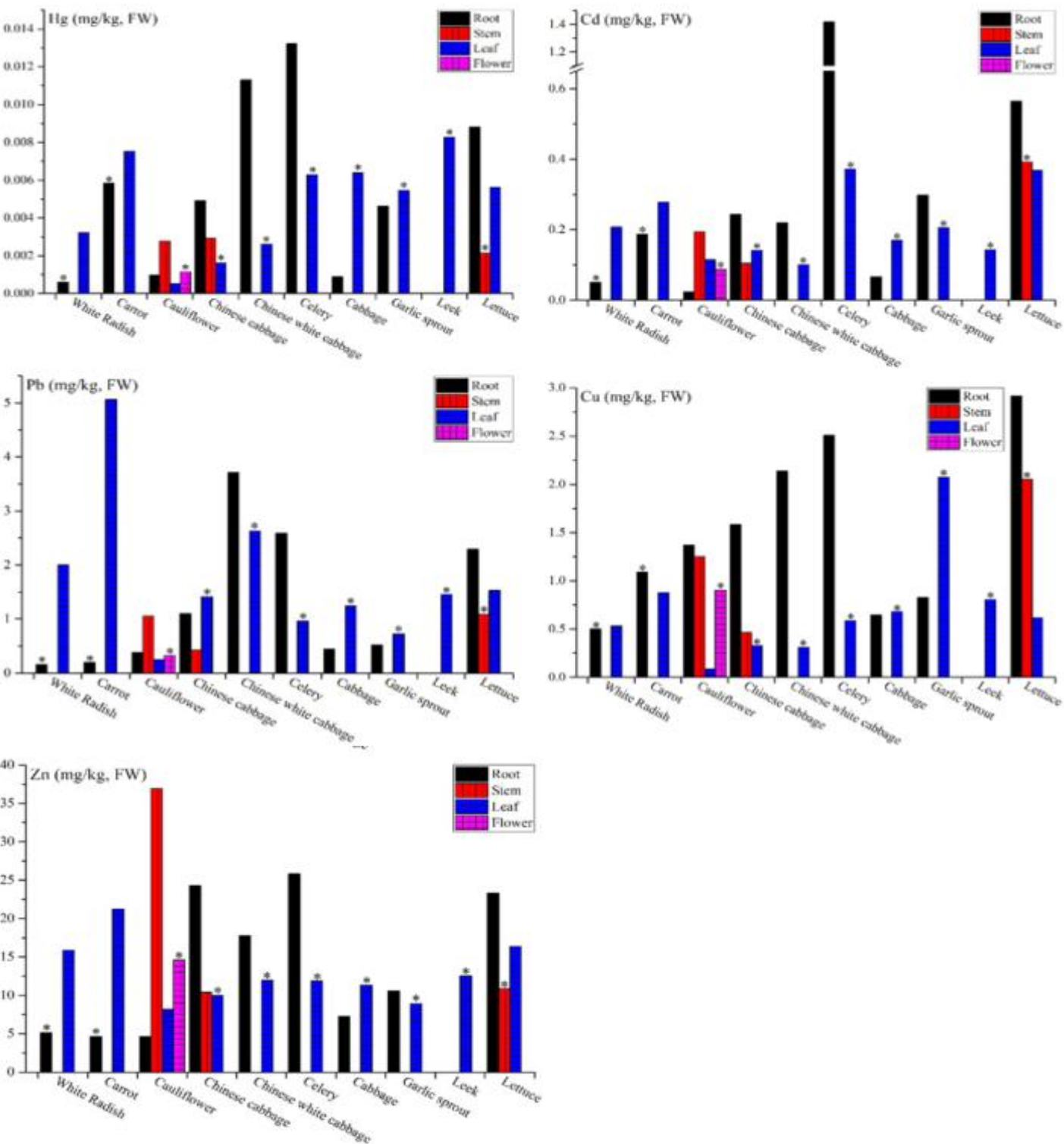
4.1.1 Είσοδος και πορεία βαρέων μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό

Η είσοδος των βαρέων μετάλλων μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται με άμεσο αλλά και έμμεσο τρόπο. Άμεσα ο άνθρωπος θεωρείται ότι εκτίθεται από την επαφή και την εισπνοή και συνήθως αυτός ο τρόπος εισόδου αφορά περισσότερο τον εργασιακό χώρο ορισμένων ομάδων. Ο έμμεσος όμως τρόπος εισόδου έχει απασχολήσει κατά πολύ την επιστημονική κοινότητα αλλά και την κοινή γνώμη διότι συνδέεται με ανάγκες επιβίωσης του ανθρώπινου γένους όπως η διατροφή και το ύδωρ. Όσον αφορά την διατροφή είναι πολλοί οι παράγοντες όπου μπορούν να συνδεθούν με την καθημερινότητα του ανθρώπου όπως είναι

για παράδειγμα τα εκτρεφόμενα ζώα, όπως τα βοοειδή, των οποίων οι ζωοτροφές που περιέχουν επίσης βαρέα μέταλλα. Στην Ευρώπη κατά την εκτροφή χοίρων και πουλερικών έχουν ανιχνευτεί σχετικά μεγάλες ποσότητες Cu και Zn. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις φτάνουν έως $140 \text{ mg Cu Kg}^{-1}$ και $800 \text{ mg Zn Kg}^{-1}$ στην τροφή πάχυνσης για χοιρίδια πριν από τον απογαλακτισμό, ενώ για μεγαλύτερα σε ηλικία οι συγκεντρώσεις Zn μειώνονται περίπου σε 200 mg/ Kg^{-1} (Alloway, 2012). Η βρώση θαλασσινών από ρυπασμένα νερά του υδροφόρου ορίζοντα επίσης αποτελεί σημαντική πηγή (Peralta-Videa et al. 2009). Τα λαχανοκομικά είδη, κατά παρόμοιο τρόπο, συσσωρεύουν στα βρώσιμα μέρη ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων τα οποία δεν διασπώνται ώστε άμεσα ή έμμεσα από άλλα ζωικά προϊόντα καταλήγουν στον άνθρωπο. Η τροφική αλυσίδα, λοιπόν, όπως ολοένα και περισσότερο στις μέρες μας θέτει ένα πολύ σοβαρό και αναγκαίο θέμα που είναι η ασφάλεια των τροφίμων (Islam et al., 2007, Sharma et al., 2008, Feng et al., 2018, Sharma et al., 2018). Οι Huang et al., (2014) λόγω της αυξανόμενης ανησυχίας για την ρύπανση και συσσώρευση βαρέων μετάλλων σε λαχανικά, ανάλυσαν 343 λαχανικά από την επαρχία Zhejiang της Κίνας για τις συγκεντρώσεις As, Cd, Hg και Pb και αξιολόγησε τον κίνδυνο για την υγεία στους κατοίκους της περιοχής υπολογίζοντας τον δείκτη κινδύνου για την υγεία (HI). Στα δείγματα τα μέσα επίπεδα των Cd, Hg και Pb ήταν 0,009, 0,015, 0,003 και 0,022 mg/kg αντίστοιχα και από αυτά κατά 4.37% για το Cd, 2.62% για Hg και 3.79% για το Pb υπερέβαιναν τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις. Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι για τους κατοίκους της περιοχής επιβλαβή σταθηκαν τα λαχανικά που περιείχαν Cd ενώ και για τα υπόλοιπα υπολογίστηκε στατιστικά χαμηλός κίνδυνος.

Οι Khan et al., (2013) ασχολήθηκαν με δώδεκα φυτικά είδη κύριας διατροφής στο Πακιστάν τα οποία ήταν ο *Coriandrum sativum* L. (Κόλιανδρος), το *Allium cepa* L. (κρεμμύδι), η *Abelmoschus esculentus* L. (Οκρά-μπάμια), το *Allium sativum* L. (σκόρδο), η *Capsicum annum* L. (πιπεριά), το *Daucus carota* L. (Καρότο), η *Solanum melongena* L. (Brinjal μελιτζάνα), το *Spinacia oleracea* L. (Σπανάκι), το *Raphanus sativus* L. (Ραδίκι), ο *Mentha spicata* L. (Δυόσμος), η *Lycopersicum esculentum* L. (Τομάτα) και το *Triticum aestivum* L (μαλακό σιτάρι). Σκοπός της έρευνας ήταν η διερεύνηση των πιθανών κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία η βρώση αυτών των αγροτικών προϊόντων λόγω των βαρέων μετάλλων που πιθανόν περιείχαν επειδή αρδευόταν με λύματα όπου έχει βρεθεί σχέση συσσώρευσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος με το χρόνο και την ποιότητα άρδευσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το Cd, ο Pb, Mn και το Cr στα ύδατα άρδευσης και στις

καλλιέργειες τροφίμων ήταν πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια με υψηλό συντελεστή συσσώρευσης. Επιπλέον, τιμές του Δείκτης Κινδύνου για την Υγεία (HRI) ήταν επίσης υψηλές για όλα τα φυτά και επισημάνθηκε η μια έντονη ανάγκη να παρακολουθείται αυστηρά το σύστημα άρδευσης με λύματα και οι ποιότητα νερού τω νσωλινώσεων του συστήματος άρδευσης. Οι Li et al., (2018) ερεύνησαν, ακόμη, το επίπεδο συγκέντρωσης πέντε βαρέων μετάλλων (Hg, Pb, Zn, Cd και Cu) σε δέκα είδη λαχανικών που καλλιεργούνται κοντά σε χυτήριο Pb/Zn στην επαρχία Χουνάν της Κίνας. Στόχος τους ήταν η αξιολόγηση του κινδύνου για την υγεία που συνδέεται με την κατανάλωση αυτών των λαχανικών. Η δειγματοληψία για να είναι αντιπροσωπευτική έγινε με τυχαία συλλογή από 8 περιοχές. Συλλέχθηκαν πενήντα δύο δείγματα λαχανικών που αντιπροσωπεύουν 10 συνήθεις τύπους εμπορικών λαχανικών, όπως το κινέζικο λευκό λάχανο (*Brassica napus* L.), το λευκό ραπανάκι (*Raphanus sativus* L.), το κουνουπίδι (*Brassica oleracea* L. var. *Botrytis* L.), το κινέζικο λάχανο (*Brassica pekinensis* Rupr.), καρότο (*Daucus carota* L.), Leek (*A. tuberosum* Rottl.ex Spreng.), λάχανο (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L.), σέλινο (*Apium graveolens* L.) σκόρδο (*Allium sativum* L.) και η μαρούλια (*Lactuca sativa* L.). Έπειτα από την ανάλυση διαπιστώθηκε ότι ο Pb και το Cd συνέβαλαν στον μεγαλύτερο κίνδυνο για την υγεία με τα φυλλώδη λαχανικά να έχουν μεγαλύτερα ποσά συσσώρευσης. Σε ακτίνα 4 χιλιομέτρων από το χυτήριο, πάνω από 75% των δειγμάτων λαχανικών υπερέβη το εθνικό πρότυπο τροφίμων για το Pb. Πάνω από 47% υπερέβη το πρότυπο για το Cd και το 7% υπερέβη το πρότυπο Hg. Ο κίνδυνος για την υγεία όσον αφορά τον δείκτη κινδύνου (HI) στις μολυσμένες περιοχές είναι 3,66 και 3,14 για τους ενήλικες και τα παιδιά, αντίστοιχα, γεγονός που υποδηλώνει ότι θα υπάρξουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία. HI και για τις δύο ομάδες συνεισφέρουν κυρίως Pb (48%) και Cd (40%) (εικ.15)

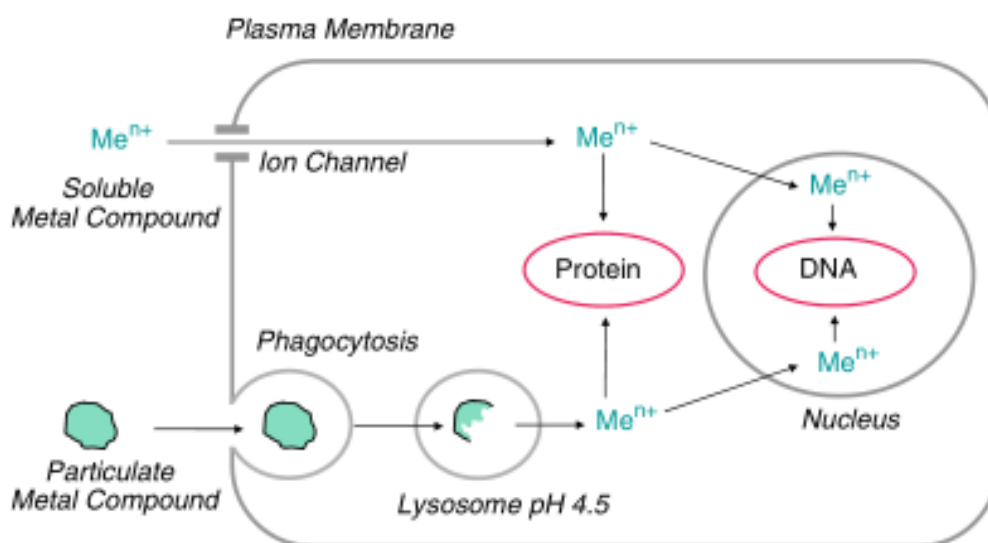


Εικόνα 15: Σύγκριση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε διάφορα μέρη λαχανικών στις ρυπασμένες περιοχές. Βρώσιμα μέρη του λαχανικού (Li et al., 2018)

Οι Gebrekidan et al. (2013) ποσοτικοποίησαν τη συγκέντρωση των Cu, Zn, Fe, Mn, Cr, Cd, Ni, Co και Pb στο έδαφος, στο νερό και στα παραγόμενα λαχανικά σε δύο διαφορετικές περιοχές της Βόρειας Αιθιοπία. Ο σκοπός των ερευνητών είχε να κάνει με τον κίνδυνο για την υγεία που κρύβουν τα λαχανικά τα οποία αρδεύονται με νερά που προέρχονται από βιομηχανικά απόβλητα. Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο νερό άρδευσης αποφάνθηκαν χαμηλότερες από τα επιτρεπτά όρια βαρέων μετάλλων για το νερό άρδευσης. Όμως οι μέσες συγκεντρώσεις των Mn, Zn, Cr και Cu σε δείγματα αρδευσιμου εδάφους ήταν υψηλότερες για την περιοχή Tahtay Wukro. Επίσης υψηλότερες ήταν και οι συγκεντρώσεις σε δείγματα λαχανικών από την Tahtay Wukro με το Pb να υπερτερεί. Πιο συγκεκριμένα η πράσινη πιπεριά και το μαρούλι συσσωρεύσαν μεγάλες ποσότητες Cu και Zn. Το σέσκουλο (Swiss chard) όμως, συσσωρεύσε υπερβολικές ποσότητες Fe, Mn, Cr, Cd, Ni και Co. Το μαρούλι και η τομάτα είχαν υψηλότερες ποσότητες Cd και η πράσινη πιπέρια, η ντομάτα και το κρεμμύδι εμφάνισαν υψηλότερη συγκέντρωση Pb. Διαπιστώθηκαν σημαντικές διαφορές στις στοιχειώδεις συγκεντρώσεις μεταξύ των λαχανικών και αυτό οφείλεται εν μέρει στον γεωλογικό χαρακτήρα των περιοχών μελέτης και στα λήμματα από την πόλη και από την δραστηριότητα βυρσοδεψίας της περιοχής. Τα αποτελέσματα δείχνουν επίσης ότι τα Fe, Pb και Cd έχουν υψηλές τιμές παράγοντα μεταφοράς (μέσες τιμές: 42,89, 0,84 και 0,37 αντίστοιχα). Το πρότυπο μεταφοράς βαρέων μετάλλων σε διάφορα λαχανικά έδειξε μια τάση με τη σειρά: Fe> Pb> Cd> Mn> Cu> Zn> Ni> Zn> Cr = Co. Η υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο έδαφος και το αρδευόμενο νερό οδήγησε στη συσσωρευση βαρέων μετάλλων στα λαχανικά. Η μελέτη αυτή δείχνει ότι τα φυλλώδη λαχανικά συσσωρεύουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε σύγκριση με τα υπόλοιπα. Οι Sridhara Chary et al., (2008) λόγω της μεγάλης ανησυχίας που προκλήθηκε από την χρήση λυμάτων στην άρδευση κοντά στον ποταμό Musi, αξιολόγησαν την συσσωρευση των Zn, Cr, Cu, Ni, Co και Pb σε εδάφη, γρασίδι, γάλα από βοοειδή, φυλλώδη και μη φυλλώδη λαχανικά ενώ έπειτα πάρθηκαν δείγματα αίματος και ούρων από τους ντόπιους ανθρώπους και εξετάστηκαν. Τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλές ποσότητες Pb, Zn, Cr και Ni σε σύγκριση με τα επιτρεπόμενα όρια. Το HQ (δείκτης κινδύνου) έδωσε υψηλά ποσοστά συγκέντρωσης για τα λαχανικά στα μέταλλα Zn, Cr, Ni και Pb με ιδιαίτερη αναφορά στα φυλλώδη λαχανικά που γενικά είναι πιο ευαίσθητα. Ο βιολογικός έλεγχος των μετάλλων στους κατοίκους της περιοχής φανέρωσε ότι οι συγκεντρώσεις των Zn, Pb, Cr και Ni βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα επιτρεπτά όρια και αποδόθηκε στην

διατροφή τους. Οι ερευνητές επισήμαναν την σοβαρότητα της χρήσης σωστά επεξεργασμένων λυμάτων και τόνισαν την ανάγκη για άμεση αντιμετώπιση του ζητήματος.

Μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό όπως συμβαίνει και στα φυτά κάποια εκ των βαρέων μετάλλων είναι απαραίτητα για την ομοιόσταση και φυσιολογική ανάπτυξη του ανθρώπου άλλα ως ιχνοστοιχεία. Η εικόνα που εμφανίζεται σήμερα μέσα στον οργανισμό παρουσιάζει ένα πολύ περίπλοκο πρότυπο μεταλλικών αλληλεπιδράσεων με κυτταρικά μακρομόρια, μεταβολικές και σηματοδοτικές οδούς γενετικών διεργασιών (εικ. 16) (Beyersmann and Hartwig, 2008, Kim et al., 2015).



Εικόνα 16: Κυτταρική πρόσληψη, ενδοκυτταρική κατανομή και δέσμευση διαλυτών και σωματιδιακών μεταλλικών ενώσεων (Beyersmann and Hartwig, 2008).

Μερικές μεταλλικές ενώσεις υποβάλλονται ακόμη σε μεταβολικό μετασχηματισμό, όπως μείωση σε χαμηλότερη κατάσταση οξειδωσης, για παράδειγμα τα τρισθενή ιόντα όπως το Cr³⁺ αδυνατούν να διεισδύσουν από τις κυτταρικές μεμβράνες πλάσματος. απεναντίας μέταλλα που εμφανίζονται ως δισθενή κατιόντα μπορούν να περάσουν μέσω μεμβρανών του πλάσματος με τους μεταφορείς. Το Be²⁺ φέρει το ίδιο φορτίο με το Mg²⁺ και το ανταγωνίζεται σε θέσεις βιοχημικής δέσμευσης. Οι πόλοι συνδέονται πιο έντονα και οι δεσμοί του με τις πρωτεΐνες είναι πιο σταθεροί από αυτούς του Mg²⁺. Τα ιόντα Cd²⁺ είναι παρόμοια με του Ca²⁺ και έτσι παρεμβαίνει στις λειτουργίες πολλών πρωτεϊνών σηματοδότησης εξαρτώμενων από Ca²⁺. Τα ιόντα Cd²⁺ έχουν ανάλογη συσσωμάτωση ηλεκτρονίων με Zn²⁺ και έτσι το Cd²⁺ μπορεί συχνά να υποκαταστήσει το Zn²⁺ σε ένζυμα

ψευδαργύρου και να διαταράξει ή να καταστείλει βιοχημικές λειτουργίες τέτοιων πρωτεϊνών. Το Pb^{2+} έχει ιονικές ακτίνες 1,19 Å και 1,29 Å πολύ κοντά στο Ca^{2+} , και έτσι το Pb^{2+} παρεμβαίνει σε πολλές ρυθμιζόμενες από το Ca^{2+} φυσιολογικές διεργασίες. Τα ιόντα Ni^{2+} έχουν σχεδόν την ίδια ακτίνα με τα ιόντα Mg^{2+} ώστε να μπορούν να το επηρεάσουν στη σύνθεση των νουκλεϊκών οξέων. Τα ιόντα Co^{2+} έχει το ίδιο φορτίο και μέγεθος με τα ιόντα Zn^{2+} η υποκατάσταση του Zn^{2+} από το Co^{2+} σε ένζυμα ψευδαργύρου έχει ως αποτέλεσμα πρωτεΐνες με τροποποιημένες καταλυτικές δράσεις. Διαφορετικά, ελάχιστα διαλυτές μεταλλικές ενώσεις μπορεί να απορροφηθούν από τη φαγοκυττάρωση, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική ενδοκυτταρική συσσώρευση μετά από σταδιακή διάλυση στα λυσοσώματα (Beyersmann and Hartwig, 2008).

4.2 Κύριες ασθένειες συνδεδεμένες με τα βαρέα μέταλλα

Μελέτες επί του θέματος έχουν συνδέσει αλληπάλληλα τα βαρέα μέταλλα με σοβαρά χρόνια νοσήματα. Μάλιστα, μέταλλα όπως ο Pb, ο Hg, το Cd, ο Cu και το μεταλλοειδές As θεωρούνται ως τα πιο τοξικά σωρευτικά δηλητήρια (Islam et al., 2007). Η επικινδυνότητα των μετάλλων και των ενώσεών τους για την υγεία του ανθρώπου εκτιμάται ανάλογα συνήθως με τη βιοδιαθεσιμότητα και από τους μηχανισμούς πρόσληψης μέσω κυτταρικών μεμβρανών, την ενδοκυτταρική κατανομή και τη δέσμευση σε κυτταρικά μακρομόρια (Beyersmann and Hartwig, 2008). Λόγω της μη βιοδιασπώμενης φύσης των μετάλλων, εμφανίζεται η ιδιότητα της βιοσυσσώρευσης ή οποία ανάλογα το μέταλλο μπορεί να εκλέξει συγκεκριμένα όργανα στα οποία θα επιδράσει δυσμενώς πέραν του συνόλου. Ακόμη και αν η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων που εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό είναι μικρή, λόγω της διαλυτότητάς τους στο νερό και της έλλειψης κατάλληλων αμυντικών μηχανισμών είναι εξαιρετικά τοξικά και παρουσιάζουν επιβλαβείς επιδράσεις. Επισημαίνεται όμως, ότι η συνολική συγκέντρωση ενός μετάλλου σαν δείκτης βιολογικών επιπτώσεων είναι λιγότερο σημαντική από την εξακρίβωση του τρόπου εμφάνισης του στοιχείου αυτού. (Amin et al., 2013).

Όσον αφορά την καρκινογένεση η οποία αποτελεί φλέγον θέμα στην σύγχρονη εποχή είναι σε πολλές περιπτώσεις συνυφασμένη με τα βαρέα μέταλλα και τα μεταλλοειδή. Σχεδόν όλα τα βαρέα μέταλλα δημιουργούν διάφορους καρκίνους σημαντικότερα των οποίων είναι

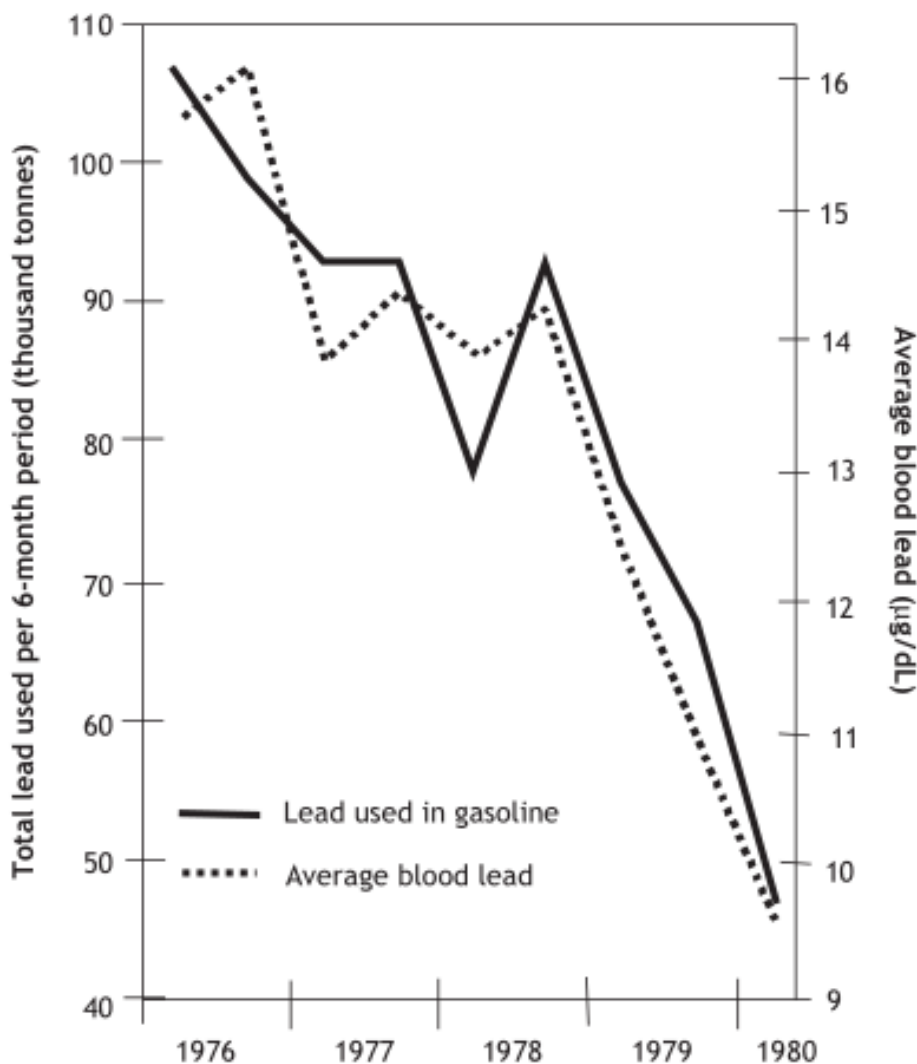
τα As, Sb, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Ni και V. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες τους ρυθμίζουν την πρόσληψη, την ενδοκυτταρική κατανομή και τη σύνδεση των μεταλλικών ενώσεων. Οι αλληλεπιδράσεις με πρωτεΐνες φαίνεται να είναι πιο σχετικές και με τη μετάσταση της καρκινογένεση από ότι η προδιάθεση του DNA. Η παρεμβολή στην κυτταρική οξειδοαναγωγική ρύθμιση και επαγωγή οξειδωτικού στρες εξαιτίας των βαρέων μετάλλων, μπορεί να προκαλέσει οξειδωτική βλάβη στο DNA ή μονοπάτια σηματοδότησης που οδηγούν σε διέγερση ακανόνιστου κυτταρικού πολλαπλασιασμού γεγονός που το καθιστά ένα από τους μηχανισμούς καρκινογένεσης. Ένας άλλος μηχανισμός είναι η αναστολή των κύριων συστημάτων επιδιόρθωσης του DNA με αποτέλεσμα τη γονιδιακή αστάθεια και τη έξαρση κρίσιμων μεταλλάξεων. Η απορρύθμιση του κυτταρικού πολλαπλασιασμού με επαγωγή οδών σηματοδότησης ή αδρανοποίηση ελέγχων ανάπτυξης όπως γονίδια καταστολής όγκων είναι ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας καρκινογένεσης. Ως εκ τούτου, η τοξικολογική αξιολόγηση των βαρέων μετάλλων δεν είναι καθόλου απλή, πράγμα που ισχύει ιδιαίτερα για τους μηχανισμούς καρκινογένεσης (Beyersmann and Hartwig, 2008; Kim et al., 2015). Τέλος σαν δεδομένο πρέπει να θεωρηθεί ότι ο κίνδυνος αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση της έκθεσης.

4.2.1 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος είναι ένα τοξικό μέταλλο, του οποίου η ευρεία χρήση, 5000 τουλάχιστον χρόνων, έχει επιπτώσεις και στην ανθρώπινη υγεία (Jägar, 2003). Έχει αποδειχθεί ως ένα σωρευτικό τοξικό που επηρεάζει πολλαπλά συστήματα σώματος, συμπεριλαμβανομένων των νευρολογικών, αιματολογικών, γαστρεντερικών, καρδιαγγειακών και νεφρικών συστημάτων (WHO, 2010, Gebrekidan et al., 2013). Οι επιπτώσεις του στον ανθρώπινο οργανισμό διακρίνονται στις τοξικές για την φυσιολογία του σώματος και στις τοξικές για τις νευρολογικές λειτουργίες ενός οργανισμού. Οι φυσιολογικές τοξικές επιπτώσεις συνοδεύονται από συμπτώματα όπως είναι ναυτία, εμετός, κοιλιακοί πόνοι, ανορεξία, δυσκοιλιότητα, αϋπνία, αναιμία, διατάραξη της διάθεσης, ρινικές βλάβες, χρόνιες νεφροπάθειες, πολλαπλή σκλήρυνση κ.α. ενώ θεωρείται και πιθανός καρκινογόνος (Beyersmann and Hartwig, 2008). Οι νευρολογικές τοξικές επιπτώσεις αφορούν στο κεντρικό νευρικό σύστημα δηλαδή εγκεφαλίτιδα, μείωση νοημοσύνης, απροσεξία κ.α. και στο περιφερειακό νευρικό σύστημα που πρακτικά σημαίνει μειωμένη ικανότητα μεταφοράς

νευρικών σημάτων κ.α. Τα παιδιά είναι ιδιαίτερα ευάλωτα στις νευροτοξικές επιδράσεις του μολύβδου και ακόμη και σχετικά χαμηλά επίπεδα έκθεσης μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές και σε ορισμένες περιπτώσεις μη αναστρέψιμες νευρολογικές βλάβες. Η έκθεση σε μόλυβδο κατά την παιδική ηλικία εκτιμάται ότι συνεισφέρει περίπου 600.000 νέες περιπτώσεις παιδιών με νοητική καθυστέρηση κάθε χρόνο (Jägar, 2003, WHO, 2010). Δεν είναι εξάλλου τυχαίο ότι στη Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία όπου αναφέρεται ο οξικός μόλυβδος γνωστός και ως ζάχαρη του μολύβδου τον οποίο χρησιμοποιούσαν ως γλυκαντικό για το κρασί να αποδίδεται από πολλούς ότι η ασθένεια της άνοιας που παρουσίαζαν πολλοί Ρωμαίοι αυτοκράτορες οφειλόταν σε αυτή τεχνική (Jägar, 2003, Peralta-Videa et al., 2009). Το μόλυβδο στο αίμα συνδέεται με τα ερυθροκύτταρα και η εξάλειψη είναι αργή και κυρίως μέσω των ούρων. Ο μόλυβδος συσσωρεύεται στον σκελετό και απελευθερώνεται αργά μόνο από αυτό το διαμέρισμα σώματος. Ο χρόνος ημιζωής του μολύβδου στο αίμα είναι περίπου 1 μήνα και στον σκελετό 20-30 χρόνια. Επίσης σε ενήλικες, το ανόργανο μόλυβδο δεν διεισδύει στον αιματοεγκεφαλικό φραγμό, ενώ αυτό το εμπόδιο είναι λιγότερο ανεπτυγμένο στα παιδιά. Η υψηλή γαστρεντερική πρόσληψη και το διαπερατό φράγμα αίματος εγκεφάλου κάνουν τα παιδιά ιδιαίτερα ευαίσθητα στην έκθεση σε μόλυβδο και επακόλουθη εγκεφαλική βλάβη. Μέχρι 50% του εισπνεόμενου ανόργανου μολύβδου μπορεί να απορροφηθεί στους πνεύμονες. Οι οργανικές ενώσεις μολύβδου διεισδύουν στις σωματικές και κυτταρικές μεμβράνες. Τα συμπτώματα της οξείας δηλητηρίασης από μόλυβδο είναι κεφαλαλγία, ευερεθιστότητα, κοιλιακό άλγος και διάφορα συμπτώματα που σχετίζονται με το νευρικό σύστημα. Τα παιδιά μπορεί να επηρεαστούν από διαταραχές της συμπεριφοράς, δυσκολίες μάθησης και συγκέντρωσης (Jägar, 2003). Σε σοβαρές περιπτώσεις ηφαιστειακής εγκεφαλοπάθειας, το προσβεβλημένο άτομο μπορεί να υποφέρει από οξεία ψύχωση, σύγχυση και μειωμένη συνείδηση. Τα άτομα που έχουν εκτεθεί σε μόλυβδο για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να υποφέρουν από υποβάθμιση της μνήμης, παρατεταμένο χρόνο αντίδρασης και μειωμένη ικανότητα καταλαβαίνουν. Τα άτομα με μέση περιεκτικότητα σε μόλυβδο αίματος κάτω από 3 $\mu\text{mol/l}$ μπορεί να παρουσιάσουν συμπτώματα περιφερικών νευρικών συμπτωμάτων με μειωμένη ταχύτητα αγωγιμότητας του νεύρου και μειωμένη δερματική ευαισθησία. Εάν η νευροπάθεια είναι σοβαρή, η βλάβη μπορεί να είναι μόνιμη. Η κλασική εικόνα περιλαμβάνει μια σκούρα μπλε γραμμή θείουχου μολύβδου στο περιθώριο των ούλων. Σε λιγότερο σοβαρές περιπτώσεις, το πιο εμφανές σημάδι δηλητηρίασης με μόλυβδο είναι η διαταραχή της σύνθεσης αιμοσφαιρίνης και η μακροχρόνια έκθεση σε

μόλυβδο μπορεί να οδηγήσει σε αναιμία. Η μακροχρόνια έκθεση σε μόλυβδο μπορεί επίσης να προκαλέσει νεφρική βλάβη. Οι πρόσφατες μειώσεις στη χρήση μολύβδου στη βενζίνη, τη βαφή, τις υδραυλικές εγκαταστάσεις και τη συγκόλληση έχουν οδηγήσει σε σημαντική μείωση των επιπέδων μολύβδου στο αίμα (εικ.17).



Εικόνα 17: Συγκέντρωση μολύβδου σε βενζίνη και παιδικό αίμα (ΗΠΑ). Κατά τον προηγούμενο αιώνα, οι εκπομπές μολύβδου στον ατμοσφαιρικό αέρα έχουν ρυπάνει περισσότερο το περιβάλλον μας, πάνω από το 50% των εκπομπών μολύβδου που προέρχονται από βενζίνη. Ωστόσο, τις τελευταίες δεκαετίες, οι εκπομπές ρύπων στις ανεπτυγμένες χώρες μειώθηκαν σημαντικά λόγω της εισαγωγής αμόλυβδης βενζίνης. Στη συνέχεια, τα επίπεδα μολύβδου στο αίμα στον γενικό πληθυσμό έχουν μειωθεί (Järup, 2003).

Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν σημαντικές πηγές έκθεσης, ιδίως στο αναπτυσσόμενες χώρες. Απαιτούνται περαιτέρω προσπάθειες για να συνεχιστεί η μείωση της χρήσης και των απελευθερώσεων μολύβδου και να μειωθούν οι περιβαλλοντικές και

επαγγελματικές εκθέσεις, ιδίως για τα παιδιά και τις γυναίκες που βρίσκονται σε ηλικία τεκνοποίησης (Jägar, 2003, WHO, 2010).

Η έκθεση στον μόλυβδο εκτιμάται ότι αντιπροσωπεύει το 0,6% του συνολικού βάρους των ασθενειών, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες. Οι άνθρωποι εκτίθεται σε μόλυβδο από τον αέρα και τα τρόφιμα σε περίπου ίσες αναλογίες. Οι ενήλικες καταναλώνουν 10-15% μόλυβδου στα τρόφιμα, ενώ τα παιδιά μπορούν να απορροφήσουν έως και 50% μέσω του γαστρεντερικού σωλήνα. Σε ορισμένα φυτά πολλά εκ των οποίων είναι λαχανικά είναι δυνατόν να υπάρξει υψηλή συσώρευση του Pb χωρίς ορατές αλλαγές στην εμφάνιση ή την απόδοσή τους με αποτέλεσμα να υπερβαίνει αρκετές εκατοντάδες φορές το μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο για τον άνθρωπο (για βρώσιμα μέρη 0,2 mg/kg) (Islam et al., 2007).

4.2.2 Κάδμιο

Το κάδμιο βρίσκεται στην φύση σε χαμηλά επίπεδα όμως η ανθρώπινη δραστηριότητα αύξησε δραματικά τις εκπομπές του κατά τον 20ό αιώνα, οι οποίες συνδέονται κυρίως με την μεταλλουργία και τα καύσιμα. Ένας λόγος αυτής της αύξησης είναι επειδή τα προϊόντα που περιέχουν κάδμιο σπάνια ανακυκλώνονται, αλλά συχνά απορρίπτονται μαζί με τα οικιακά απόβλητα όπως για παράδειγμα οι μπαταρίες νικελίου-καδμίου οι οποίες παράγονται από ενώσεις καδμίου. Το κάδμιο μπορεί να ταξιδέψει πολύ αποστάσεις από την πηγή εκπομπής με ατμοσφαιρική μεταφορά και να συσσωρευτεί με ευκολία σε αρκετούς οργανισμούς. Η έκθεση του ανθρώπου οφείλεται κυρίως στην κατανάλωση τροφίμων, συμπεριλαμβανομένου των λαχανικών, στην ενεργό και παθητική εισπνοή καπνού ιδιαίτερα των εργαζομένων στη βιομηχανία μη σιδηρούχων μετάλλων (WHO, 2010, Chen et al., 2018, (Feng et al., 2018). Ο WHO έκρινε ως ασφαλές συγκεντρώσεις από 10 nmol/mmol κρεατινίνης (περίπου 200 mg/kg⁻¹) γιατί το Cd από τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα, έχει επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων ή των ζώων σε συγκεντρώσεις που για τους φυτικούς ιστούς δεν είναι τοξικές. Η βιολογική παρακολούθηση του καδμίου στο εκτιθέμενο πληθυσμό έχει δείξει ότι το κάπνισμα μπορεί να προκαλέσει σημαντικές αυξήσεις στα επίπεδα του καδμίου του αίματος (B-Cd). Οι συγκεντρώσεις στους καπνιστές είναι κατά μέσο όρο 4-5 φορές υψηλότερες από αυτές των μη καπνιστών. μάλιστα οι άνθρωποι που ζουν σε περιοχές κοντά σε πηγές ρύπανσης άλλα επιπλέον είναι και καπνιστές έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις καδμίου ουροποιητικό σύστημα, περίπου

διπλάσιες σε σύγκριση με τους μη καπνιστές (Järup, 2003). Ωστόσο, πιστεύεται ότι ο καπνός συμβάλλει ελάχιστα στο συνολικό πρόβλημα του καδμίου, ενώ τα τρόφιμα υπερτερούν σε επικινδυνότητα.

Το κάδμιο ασκεί τοξικές επιδράσεις στους νεφρούς, στο σκελετικό και στο αναπνευστικό σύστημα και ταξινομείται ως ανθρώπινο καρκινογόνο (Järup, 2003, Kim et al., 2015, Feng et al., 2018). Το βροντερότερο ίσως παράδειγμα των επιπτώσεων της μακροχρόνια υψηλή έκθεση σε κάδμιο είναι η νόσος ιταί-ιταί. Η νόσος αφορά σκελετική βλάβη που για πρώτη φορά καταγράφηκε τη δεκαετία του 1950 στη λεκάνη του ποταμού Jinzu στους ορυζώνες όπου ξέσπασε ρύπανση Cd από ορυχείο στην περιοχή Toyama. Στην ουσία είναι ένας συνδυασμός οστεομαλάκυνσης και οστεοπόρωσης με μεγαλύτερη επίδραση στην γυναίκες (Aoshima, 2016, Nishijo et al., 2017). Το κάδμιο έχει συσχετιστεί με καρκίνο του προστάτη, του πνεύμονα και των νεφρών (Beyersmann and Hartwig, 2008) όμως είναι ακόμα υπό έρευνα γιατί οι έρευνες δεν μπόρεσαν να επιβεβαιώσουν με σαφήνεια. Πολλοί Ευρωπαίοι ήδη υπερβαίνουν αυτά τα επίπεδα έκθεσης ενώ το περιθώριο είναι πολύ στενό για ευπαθείς ομάδες. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να ληφθούν μέτρα για τη μείωση της έκθεσης σε κάδμιο στο γενικό πληθυσμό, ώστε να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος δυσμενών επιπτώσεων στην υγεία. Η εισπνοή καυσαερίων ή σωματιδίων μπορεί να είναι απειλητική για τη ζωή και παρόλο που οι οξείες πνευμονικές επιδράσεις και οι θάνατοι είναι ασυνήθιστες. Συνδέεται με σοβαρούς κινδύνους επειδή μπορεί να απορροφηθεί μέσω της πεπτικής οδού και να διεισδύσει μέσω του πλακούντα κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης ώστε να βλάψει τις μεμβράνες και το DNA (Beyersmann and Hartwig, 2008). Επίσης αναφέρονται σοβαρά προβλήματα στο γυναικείο αναπαραγωγικό σύστημα και στο ενδοκρινικό σύστημα. Επιπλέον, το Cd συνδέεται με νεφρική ανεπάρκεια και προβλήματα στο ουροποιητικό σύστημα (Peralta-Videa et al., 2009). Η γαστρεντερική απορρόφηση του καδμίου μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες, όπως η κατάσταση σιδήρου. Η συγκέντρωση καδμίου στα ούρα (U-Cd) επηρεάζεται κυρίως από το βάρος του σώματος, ενώ το U-Cd είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των νεφρών (Järup, 2003). Το πρώτο σημείο της νεφρικής βλάβης είναι συνήθως μια σωληνωτή δυσλειτουργία, που αποδεικνύεται από αυξημένη απέκκριση πρωτεϊνών χαμηλού μοριακού βάρους ή ενζύμων και υπάρχουν τεράστιες ενδείξεις ότι η προκαλούμενη από το κάδμιο σωληνωτή βλάβη είναι μη αναστρέψιμη.

4.2.3 Υδράργυρος

Ο υδράργυρος απελευθερώνεται στο περιβάλλον κυρίως ως αποτέλεσμα από την ανθρώπινη δραστηριότητα, ιδιαίτερα από την καύση άνθρακα σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, τα συστήματα θέρμανσης κατοικιών, αποτεφρώσεις αποβλήτων και, ως αποτέλεσμα της εξόρυξης για υδράργυρο, χρυσό και άλλα μέταλλα. Ως ατμοσφαιρικός ρύπος συνδεδεμένος με την εισπνοή προέρχεται κυρίως από την βιομηχανία ενώ όσον αφορά την κατάποση υπεύθυνο θεωρείται το γλυκό νερό το οποίο είτε με άμεσο είτε με έμμεσο τρόπο προσλαμβάνει ο ανθρώπινος οργανισμός (Guzzi et al., 2008). Επιπλέον οι μονάδες τήξης ψευδαργύρου οδηγούν σε μερικές από τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Hg που απελευθερώνονται οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 100 και 300 mg/kg (Peralta-Videa et al., 2009). Η επίδραση της κατάποσης Hg στον ανθρώπινο πληθυσμό εξαρτάται όπως έχει αναφερθεί παραπάνω από την μορφή του. Ο στοιχειακός υδράργυρος (Hg^0) ο οποίος συσχετίζεται με οξεία είτε χρόνια έκθεση, έχει ως αποτέλεσμα μια ευρεία σειρά επιβλαβών συμπτωμάτων και η οξειδωσή του συνδέεται με τη συσσώρευση του στον εγκέφαλο και στο ήπαρ. Η έκθεση του ανθρώπου συμβαίνει κυρίως μέσω της εισπνοής ατμών στοιχειακού υδραργύρου κατά τη διάρκεια βιομηχανικών διεργασιών και μέσω της κατανάλωσης τροφής. (Guzzi και La Porta, 2008, WHO, 2010). Από τον WHO το επιτρεπτό όριο έχει οριστεί 40 μg/ημέρα. Αν και οι παγκοσμίως παραγόμενες ποσότητες είναι μικρές στην ατμόσφαιρα εντοπίζεται είτε ως ατμός είτε ως ενώσεις Hg με επαρκή συγκέντρωση και διάρκεια ώστε να είναι τοξικός για την ανθρώπινη υγεία. Αποτελεί ιδιαίτερη απειλή για την ανάπτυξη του παιδιού στην μήτρα και στα πρώτα χρόνια της ζωής του (WHO, 2010). Μόλις βρεθεί στο περιβάλλον, ο στοιχειακός υδράργυρος μετατρέπεται φυσιολογικά σε μεθυλικό υδράργυρο. Ο μεθυλικός υδράργυρος (MeHg) έδωσε το παρόν με δραματικές επιπτώσεις το 1953 με την επιδημία δηλητηρίασης σε χωριά γύρω από τον κόλπο Minamata της Ιαπωνίας με την απελευθέρωση λυμάτων από το χημικό εργοστάσιο Chisso Corporation. Ως αποτέλεσμα ήταν η εμφάνιση του νευρολογικού σύνδρομου της νόσου Minamata. Τα συμπτώματα της νόσου περιλαμβάνουν αταξία, μούδιασμα στα χέρια και τα πόδια, γενική μυϊκή αδυναμία, απώλεια της περιφερειακής όρασης και βλάβη στην ακοή και στην ομιλία. Σε ακραίες περιπτώσεις, η παραφροσύνη, η παράλυση, το κώμα και ο θάνατος ακολουθούν τις επόμενες εβδομάδες από την εμφάνιση των συμπτωμάτων. Ενώ οι θάνατοι ζώων και ανθρώπων έπειτα του συμβάντος συνεχίστηκαν για 36 χρόνια, η κυβέρνηση και η εταιρεία δεν έκαναν τίποτα για να αποτρέψουν τη ρύπανση (Harada, 1995, Järup, 2003, Hachiya, 2006, Guzzi και La Porta,

2008). Το γεγονός επαναλήφθηκε με τις ίδιες παραμέτρους το 1964–1965 στην πόλη Niigata κοντά στον ποταμό Agano της Ιαπωνίας. Μια συγγενής μορφή της νόσου βρέθηκε να επηρεάζει τα έμβρυα στη μήτρα. Μια άλλη επιδημία με πρωταγωνιστή το MeHg σημειώθηκε σε αγροτικές περιοχές του Ιράκ το 1971-1972 από σπόρους φύτευσης επεξεργασμένους με μυκητοκτόνο με Hg. Από την κατανάλωση του παραγόμενου ψωμιού περισσότερα από 6500 άτομα νοσηλεύονταν και 459 πέθαναν. Άλλες επιδράσεις, που έχουν συνδεθεί με τον υδράργυρο από τα περιστατικά εκείνης της περιόδου ήταν νοητική καθυστέρηση, εγκεφαλική παράλυση, κώφωση, τύφλωση και δυσαρθρία, ειδικά επιρρέπεια εμφανίστηκε στα παιδιά αν και στις μέρες μας δεν είναι συνηθισμένες (Harada, 1995, Järup, 2003, Hachiya, 2006, Guzzi και La Porta, 2008). Η ανθρώπινη δραστηριότητα που σχετίζεται κυρίως με την βιομηχανία αποτελεί πρωταρχική πηγή ρύπανσης με Hg και με δραστικές συνέπειες για την υγεία όπου και ανατέθηκε η ευθύνη για τις επιδημίες που καταγράφηκαν στην Ιαπωνία και τω Ιράκ μετέπειτα (Hachiya, 2006).

Η μεγαλύτερη ομάδα ανθρώπων που εκτίθεται σε επαγγελματική κλίμακα στον υδράργυρο είναι το προσωπικό οδοντιατρικής περίθαλψης. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1970, οι συγκεντρώσεις στον αέρα σε ορισμένες οδοντιατρικές επεμβάσεις έφθασαν τα $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, αλλά από τότε τα επίπεδα έχουν μειωθεί γενικά στο 1/10 περίπου αυτών των συγκεντρώσεων. Παρόλα αυτά αρκετές πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι οι ατμοί υδραργύρου απελευθερώνονται από τα σφραγίσματα στην οδοντιατρική αλλά και ο ρυθμός απελευθέρωσής τους μπορεί να αυξηθεί με το μάσημα. Ορισμένες μελέτες έχουν συσχετίσει τον αριθμό των επιφανειών αμαλγάματος με την περιεκτικότητα υδραργύρου σε άλλους ιστούς του ανθρώπινου οργανισμού έπειτα από αυτοψία, καθώς και σε δείγματα αίματος, ούρων και πλάσματος. Υπάρχει ο φόβος ότι ο υδράργυρος στο αμάλγαμα μπορεί να προκαλέσει μια ποικιλία συμπτωμάτων. Η λεγόμενη «νόσος αμαλγάματος» είναι εντούτοις αμφιλεγόμενη και παρόλο που ορισμένοι συγγραφείς ισχυρίζονται την απόδειξη της ανακούφισης των συμπτωμάτων μετά την αφαίρεση των γεμισμάτων των οδοντικών αμαλγάματος, δεν υπάρχουν επιστημονικά στοιχεία για αυτό όμως παραμένει υπό συζήτηση με τον ισχυρισμό ότι τα συμπτώματα των ασθενών οφείλονται σε άλλου παράγοντες ρύπανσης (Järup, 2003). Ο υδράργυρος στα ούρα σχετίζεται κυρίως με έκθεση σε ανόργανες ενώσεις, ενώ ο υδράργυρος του αίματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό της έκθεσης στον μεθυλικό υδράργυρο. Η ανίχνευση υδραργύρου στα μαλλιά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της μακροχρόνιας έκθεσης. Η οξεία έκθεση σε υδράργυρο

μπορεί να προκαλέσει βλάβη στους πνεύμονες. Η χρόνια έκθεση από την άλλη, χαρακτηρίζεται από νευρολογικά και ψυχολογικά συμπτώματα, όπως τρόμο, αλλαγές στην προσωπικότητα, ανησυχία, άγχος, διαταραχές του ύπνου και κατάθλιψη (Jägar, 2003). Ο μεταλλικός υδράργυρος μπορεί να προκαλέσει νεφρική βλάβη, η οποία είναι αναστρέψιμη μετά τη διακοπή της έκθεσης. Είναι επίσης αλλεργιογόνο, το οποίο μπορεί να προκαλέσει εκζέματα κατά την επαφή, και ο υδράργυρος από αμαλγάματα που έχει ήδη αναφερθεί μπορεί να προκαλέσει στοματικό λειχήν.

4.2.4 Αρσενικό

Το αρσενικό και οι ενώσεις του έχουν ταξινομηθεί ως ανθρώπινα καρκινογόνα της ομάδας 1 από τον Διεθνή Οργανισμό Ερευνών για τον Καρκίνο (IARC). Δεδομένης της φυσικής αφθονίας και της βιομηχανικής χρήσης, ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος του αρσενικού γίνεται αισθητός από σχεδόν 150 εκατομμύρια ανθρώπους σε τουλάχιστον 70 χώρες (Chervona et al., 2012). Οι άνθρωποι έρχονται αντιμέτωποι με τα βαρέα μέταλλα με την εισπνοή, το νερό και την διατροφή ενώ και η συνήθεια του καπνίσματος είναι μία επιπλέον πηγή (Kim et al., 2015). Ωστόσο, στις χώρες όπου το μεγαλύτερο μέρος της βασικής διατροφής είναι τα λαχανικά όπως η Ινδία και το Μπαγκλαντές, υπερβαίνονται συχνά αυτά τα όρια. Τα ρυπασμένα εδάφη, όπως εκείνα κοντά σε ορυχεία και το νερό του ποτίσματος που προέρχεται από τα υπόγεια ύδατα έχει υψηλές συγκεντρώσεις As (Kim et al., 2015). Φυσικά η κατάσταση χειροτερεύει όταν το νερό που χρησιμοποιείται για μαγείρεμα προέρχεται επίσης από τα υπόγεια ύδατα (Peralta-Videa et al., 2009). Η έκθεση σε αρσενικό συνδέεται με καρκίνο του δέρματος, του πνεύμονα, του ήπατος και του προστάτη, καθώς και με μη καρκινογόνα άλλα σοβαρά προβλήματα υγείας, συμπεριλαμβανομένων των καρδιαγγειακών και των νευρολογικών παθήσεων ιδιαίτερα στην παιδική ηλικία. Η μακροχρόνια έκθεση στο αρσενικό στο πόσιμο νερό σχετίζεται κυρίως με αυξημένους κινδύνους εμφάνισης καρκίνου του δέρματος, αλλά και με άλλους καρκίνους και άλλες αλλοιώσεις του δέρματος, όπως η υπερκεράτωση και οι αλλαγές της μελάγχρωσης. Βάση στοιχείων εάν οι συγκεντρώσεις στο πόσιμο νερό κυμαίνονται σε επίπεδα 50-100 $\mu\text{g}/\text{l}$ τότε παρουσιάζονται περιστατικά ασθενών με καρκίνο και ιδιαιτέρως με εκείνο του δέρματος (Jägar, 2003). Λόγω της τοξικότητας του As, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) έχει καθορίσει το ποσοστό του σωματικού βάρους των 2 g/kg^{-1} As ημερησίως (Peralta-Videa et al., 2009). Η έκθεση σε ανόργανο

αρσενικό μέσω πόσιμου νερού μπορεί να προκαλέσει στατιστικά σημαντικές αλλοιώσεις λόγω ενδοκυτταρικών τροποποιήσεων σε έναν ανθρώπινο πληθυσμό (Chervona et al., 2012, Kim et al., 2015). Το ανόργανο αρσενικό είναι έντονα τοξικό και η πρόσληψη του για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να οδηγήσει σε χρόνια δηλητηρίαση από αρσενικό (αρσενικόζη). Τα αποτελέσματα, τα οποία μπορεί να διαρκέσουν χρόνια για να αναπτυχθούν ανάλογα με το επίπεδο έκθεσης, περιλαμβάνουν αλλοιώσεις του δέρματος, περιφερική νευροπάθεια, γαστρεντερικά συμπτώματα, διαβήτη, επίδραση του νεφρικού συστήματος, καρδιαγγειακές παθήσεις και καρκίνο. Η κατάποση ανόργανου αρσενικού μπορεί να προκαλέσει περιφερική αγγειακή νόσο, η οποία στην ακραία της μορφή οδηγεί σε μεταβολές των γαγγραινών (ασθένεια μαύρου ποδιού, που αναφέρεται μόνο στην Ταϊβάν) (WHO, 2010). Έπειτα από την έκθεση σε As συχνά παρατηρείται υπέρταση και καρδιαγγειακές παθήσεις, αλλά απτά στοιχεία υπάρχουν μόνο όσον αφορά το διαβήτη και τις αναπαραγωγικές επιδράσεις ενώ πολλοί ασθενείς παρουσίασαν εγκεφαλοαγγειακή νόσο (Jägar, 2003). Οι αβεβαιότητες κατά την εκτίμηση των σχέσεων έκθεσης-απόκρισης είναι σημαντικές. Οι σχέσεις μεταξύ έκθεσης σε αρσενικό και άλλων επιπτώσεων στην υγεία είναι λιγότερο σαφείς. Η απορρόφηση του αρσενικού από τα σωματίδια του αέρα με την εισπνοή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαλυτότητα και το μέγεθος των σωματιδίων. Οι διαλυτές αρσενικές ενώσεις είναι απορροφούνται εύκολα από το γαστρεντερικό σωλήνα. Οι εργάτες για παράδειγμα μεταλλουργείου, οι παραγωγοί φυτοφαρμάκων και οι ανθρακωρύχοι αποτελούν ομάδες του γενικού πληθυσμού που βρίσκονται σε άμεσο κίνδυνο για καρκίνο του πνεύμονα, σύμφωνα με μελέτες, εξαιτίας εισπνοής αρσενικού. Παρόλο που όλες αυτές οι ομάδες εκτίθενται και σε άλλες χημικές ουσίες εκτός από το αρσενικό, δεν υπάρχει άλλος κοινός παράγοντας που θα μπορούσε να εξηγήσει τα ευρήματα. Επιπλέον υποστηρίζεται από όλες τις σχετικές μελέτες ότι ο κίνδυνος καρκίνου του πνεύμονα αυξάνεται με την αύξηση της έκθεσης σε αρσενικό. Ωστόσο, το ανόργανο αρσενικό μεθυλιώνεται εκτεταμένα σε ανθρώπους και οι μεταβολίτες απεκκρίνονται στα ούρα. Οι συγκεντρώσεις αρσενικού (ή μεταβολιτών) στο αίμα, τα μαλλιά, τα νύχια και τα ούρα έχουν χρησιμοποιηθεί ως βιοδείκτες έκθεσης. Ειδικοί μεταβολίτες στα ούρα που εκφράζονται είτε ως ανόργανο αρσενικό είτε ως σύνολο μεταβολιτών (ανόργανο αρσενικό+MMA+DMA) είναι γενικά η καλύτερη εκτίμηση της πρόσφατης δόσης αρσενικού. Ωστόσο, η κατανάλωση ορισμένων θαλασσιών μπορεί να προκαλέσει σύγχυση σχετικά με την εκτίμηση της έκθεσης σε ανόργανο αρσενικό και, συνεπώς, πρέπει να αποφευχθεί πριν από τη δειγματοληψία ούρων (Jägar, 2003).

4.2.5 Χρόμιο

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό από την ατμόσφαιρα άλλα και μέσω της τροφής ή/και του νερού. Πρόκειται για ένα ανιόν που μοιάζει με το θεικό και το φωσφορικό και μεταφέρεται ενεργά σε όλα τα κύτταρα του σώματος από τους μεταφορείς οξυανιόντων και προάγει τον σχηματισμό ενεργών ριζών οξυγόνου (ROS). Η εισπνοή ενώσεων Cr (VI) επίσης μπορεί να προκαλέσει άσθμα, βρογχίτιδα και πνευμονίτιδα. Η επαφή με το δέρμα μπορεί να προκαλέσει αλλεργίες, δερματίτιδα και νέκρωση ενώ αυξημένες είναι και η περιπτώσεις που συνδέουν το Cr με καρκίνο (Sharma et al., 2018). Το ίδιο αλλά και οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι καθιερωμένες καρκινογόνες του αναπνευστικού συστήματος στον άνθρωπο ενώ έχει επίσης συσχετιστεί και με άλλους τύπους καρκίνων. Το εξασθενές χρώμιο, είναι ένα από τα λίγα καρκινογόνα μέταλλα που μπορεί πραγματικά να αντιδράσει με το DNA, ώστε να προκαλέσει μεταλλάξεις. Το εξασθενές χρώμιο μέσα στο κύτταρο ανάγεται ταχέως από το ασκορβικό οξύ και από άλλους δευτερογενείς μεταβολίτες, σε τρισθενές (Cr III), το οποίο επίσης αντιδρά με πρωτεΐνες και DNA ανά περίπτωση δημιουργώντας τοξικότητα και κατ' επέκταση καρκινογένεση (Peralta-Videa et al, 2009). Η έκθεση σε εξασθενές χρώμιο μπορεί επίσης να μειώσει τη γονιδιακή έκφραση μέσω τροποποιήσεων (Chervona et al., 2012). Οι Beyersmann και Hartwig (2008) ανέφεραν ότι σωματίδια Cr₂O₃ μπορούν να ληφθούν από κύτταρα μέσω της φαγοκυττάρωσης και να διαλυτοποιηθούν στα λυσοσώματα που απελευθερώνουν ιόντα Cr (III). Στη συνέχεια, το Cr (III) δεσμεύεται με μόρια DNA ή συμπλέκεται με υδρόφοβα προσδέματα όπως 1,10-φαινανθρολίνη, 2,2-διπυριδίνη ή πικολινικό οξύ τα οποία μεταφέρονται μέσω μεμβρανών πλάσματος που παράγουν γονιδιακές μεταλλάξεις, επίσης ενώνεται με βάσεις γουανίνης από το DNA που προκαλούν μεταβολές και μεταλλάξεις (Peralta-Videa et al., 2009).

4.2.6 Νικέλιο

Το Ni χρησιμοποιείται ευρέως για βιομηχανικούς σκοπούς λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του. Εξαιτίας αυτού, οι άνθρωποι συχνά εκτίθενται σε Ni με εισπνοή, άμεση επαφή με το δέρμα και κατανάλωση από το στόμα. Η επαφή του δέρματος με ενώσεις Ni έχει ως αποτέλεσμα διάφορες μορφές αλλεργιών και δερματίτιδων. Η στοματική είσοδος του Ni προκαλεί επίσης βλάβη στο δέρμα και στο στόμα από το επιθήλιο. Η βιομηχανική σκόνη,

όμως, από τα διυλιστήρια αποτελεί την πιο επικίνδυνη πηγή γιατί περιέχει αδιάλυτες ενώσεις Ni στο νερό που περιλαμβάνουν Ni₃S₂, NiO και οξειδία νικελίου NO_x, τα οποία είναι καρκινογόνα (Kim et al., 2015). Η αναπνοή σκόνης Ni από τήξη, εξόρυξη και κάπνισμα οδηγεί σε σημαντικές βλάβες στους πνεύμονες και στις ρινικές κοιλότητες, με αποτέλεσμα ο καρκίνος του πνεύμονα και ο ρινικός καρκίνος στους εργαζόμενους σε διυλιστήριο Ni να είναι αρκετά συνηθισμένος. Οι διαλυτές ενώσεις νικελίου στα κύτταρα εισέρχονται μέσω του μεταφορέα δισθενών μετάλλων DMT1, που είναι επίσης υπεύθυνος για τη μεταφορά ιόντων σιδήρου (Fe) και μαγγανίου (Mn). (Chervona et al., 2012) Τόσο οι υδατοδιαλυτές όσο και οι αδιάλυτες ενώσεις του νικελίου απορροφώνται από τα κύτταρα με την διαφορά ότι έπειτα από την απομάκρυνση της ρύπανσης τα αδιάλυτα ιόντα νικελίου παρέμεναν στον πυρήνα του και στο κυτταρόπλασμα περισσότερο από τα διαλυτά. Αν και οι μοριακοί καρκινογόνοι μηχανισμοί της τοξικότητας της Ni δεν είναι σαφείς, αρκετές μελέτες υποδηλώνουν ότι η έκθεση σε Ni επάγει οξειδωτικό στρες μέσω της μείωσης της έκφρασης των αντιοξειδωτικών ενζύμων και του σπασίματος μονοκλωνικών και διπλών κλώνων DNA.

4.2.7 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος χαρακτηρίζεται ως ένα από τα περισσότερο ευκίνητα βαρέα μέταλλα και για τον λόγο αυτό είναι εύκολο να διασπαρθεί στα εδάφη και τα υπόγεια, επιφανειακά νερά, προκαλώντας δυσλειτουργίες και ασθένειες στους ανθρώπους, σε ζώα και φυτά. Αν και η γνώση για την έκταση της τοξικότητας του Zn στους ανθρώπους είναι ελάχιστη οι σημαντικότερες πληροφορίες που έχουν να αναφερθεί είναι η παρεμπόδιση του μεταβολισμού στο Cu. Το μέγιστο όριο ανοχής για τον άνθρωπο υπολογίζεται στα 20 mg/kg (Islam et al., 2007). Όταν εισπνέεται σε μορφή σκόνης ή ατμών (σε περιοχές τήξης μεταλλευμάτων για διαχωρισμό ή οξυγονοκολλήσεων) προκαλεί τη νόσο «πυρετός καπνών μετάλλων» (metal fume fever). Σε περίπτωση οξεία τοξικότητας σε Zn έχει αναφερθεί ταχυκαρδία, αγγειακό σοκ, δυσπεπτική ναυτία, έμετο, διάρροια, παγκρεατίτιδα και βλάβη του ηπατικού παρεγχύματος. Η έλλειψη ψευδαργύρου έχει επίσης αποτέλεσμα μια ποικιλία ανοσολογικών ελαττωμάτων (Gebrekidan et al., 2013).

4.2.8 Χαλκός

Ο χαλκός αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο με αποτέλεσμα τόσο η ανεπάρκεια χαλκού όσο και η υπερβολική βιοσυσσώρευση να προκαλούν ανεπιθύμητες επιπτώσεις στην υγεία. Η έλλειψη χαλκού μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρές ασθένειες όπως η αναιμία και η ουδετεροπενία, ενώ η περίσσεια του δύναται να οδηγήσει σε ηπατικές διαταραχές, νευρολογικές επιδράσεις και ασθένεια Alzheimer (Ballabio et al., 2018; Gebrekidan et al., 2013). Το κατιόν Cu^{2+} είναι και η τοξικότερη μορφή χαλκού. Τοξικές επιδράσεις έχουν αναφερθεί και για τις μορφές CuOH^+ και $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$. Παρά το γεγονός αυτό οι περιπτώσεις τοξικότητας του Cu είναι πολύ σπάνιες. Έχει αναφερθεί και σε αυτό η περίπτωση της νόσου metal fume fever που έχει συμπτώματα παρόμοια με την γρίπη και προσβάλλει τους εργαζόμενους που εκτίθενται σε λεπτές κόνιες χαλκού (0.1 mg Cu/m^3), καπνού με Cu, σκόνες οξειδίων χαλκού κ.α. Επίσης έχει αναφερθεί δερματίτιδα, ελαφρά αναιμία, λευκοκύτωση, κοιλιακοί πόνοι, διάρροια, αιμογλοβινουρία, γαστρεντερίτιδα, κυάνωση και άλλες νόσοι. Η ανεπάρκεια χαλκού χαρακτηρίζεται από αναιμία, ουδετεροπενία και σκελετικές ανωμαλίες (Gebrekidan et al., 2013).

4.2.9 Μαγγάνιο

Αν και ο ανθρώπινος οργανισμός δέχεται καθημερινά μεγάλα ποσά μαγγανίου, η υπερβολική συσσώρευση μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς των πνευμόνων συναισθηματικές διαταραχές, αργές και αδέξιες κινήσεις. Ο συνδυασμός των τριών αυτών συμπτωμάτων καλείται manganism και προκαλείται από την φθορά που προκαλεί το Mn στο τμήμα του εγκεφάλου που ελέγχει την σωματική κίνηση που σχετίζεται με τη νόσο Parkinson's, την αμνησία, τη παράλυση αλλά και με τα δύσπνοια και γενικότερα βλάβες στους πνεύμονες (Gebrekidan et al., 2013).

4.2.10 Βηρύλλιο

Η έκθεση στο βηρύλλιο και στις ενώσεις του συνδέεται με αυξημένη θνησιμότητα από καρκίνο του πνεύμονα. Η εισπνοή οξειδίων και αλάτων βηρυλίου, έχει βρεθεί πειραματικά ότι προκαλεί πνευμονικούς όγκους σε αρουραίους και πιθήκους. Το ιόν Be^{2+}

φέρει το ίδιο φορτίο με το Mg^{2+} και ανταγωνίζεται σε θέσεις βιοχημικής σύνδεσης όπως οι φωσφορικές ομάδες νουκλεοτιδίων και νουκλεϊνικών οξέων. Το βηρύλλιο, όπως και το κάδμιο δεν συμμετέχει στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις υπό φυσιολογικές συνθήκες. (Beyersmann and Hartwig, 2008).

4.2.11 Βανάδιο

Το βανάδιο εμφανίζεται στις καταστάσεις οξείδωσης 0, +2, +3, +4 και +5. Χρόνια έκθεση σε βανάδιο ή στα παράγωγά του έχει στατιστική συσχέτιση με καρδιαγγειακά νοσήματα και μερικούς τύπους καρκίνου ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις (Lin et al., 2009; Γεντεκάκης, 2010). Σε πειράματα σε ζώα, ενώσεις βαναδίου (V) και βαναδίου (IV) προκάλεσαν μικροπυρήνες, ενώ ενώσεις βαναδίου (V) προκάλεσαν χρωμοσωμικές ανωμαλίες και ανευλοειδισμό σε κύτταρα μυελού των οστών. Τόσο οι ενώσεις βαναδίου (IV) όσο και το βανάδιο (V) ήταν θετικές σε επικρατούσες θανατηφόρες δοκιμές. Σε ανθρώπινα κύτταρα *in vitro*, οι ενώσεις βαναδίου (V) προκάλεσαν θραύσεις της έλικας DNA. Στα κύτταρα των θηλαστικών, όταν εκτίθηκαν σε ενώσεις βαναδίου (III), βαναδίου (IV) και βαναδίου (V) προκλήθηκε ο σχηματισμός των χρωμοσωμικών εκτροπών και βαναδίου (IV) και βαναδίου (V) που επάγεται ανευλοειδίων σε κύτταρα θηλαστικών (Beyersmann and Hartwig, 2008).

4.2.12 Κοβάλτιο

Οι ανόργανες ενώσεις του κοβαλτίου, τόσο διαλυτές όσο και σωματιδιακές μορφές, προκάλεσαν πειραματικά σε ζώα πνευμονικούς όγκους. Επιπλέον οι εργαζόμενοι που εκτέθηκαν σε κοβάλτιο βολφραμίου παρουσίασαν σημαντική αύξηση σε καρκίνο του πνεύμονα. Παρά αυτή την παρατήρηση οι επιδημιολογικές επιπτώσεις της αυξημένης εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα σε εκτεθειμένους στο κοβάλτιο εργαζόμενους θεωρούνται μη καθοριστικές λόγω της ταυτόχρονης έκθεσης σε άλλες καρκινογόνες ουσίες. Μετά από ενδοτραχειακή ενστάλαξη σε τρωκτικά χλωριούχου κοβαλτίου (II) προκάλεσε ανευλοειδίες, μικροπυρήνες και ανωμαλίες χρωμοσωμάτων στον μυελό των οστών (Beyersmann and Hartwig, 2008).

5 ΘΕΡΑΠΕΙΑ-ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ

5.1 Φυτοθεραπεία

Η ρύπανση από βαρέα μέταλλα περιορίζει την καλλιεργήσιμη έκταση της γης ώστε να αυξάνει την ανησυχία και την ανάγκη για εναλλακτικές λύσεις αποκατάστασης των εδαφών. Τα τελευταία χρόνια, μια τεχνική που ονομάζεται phytoremediation και προσεγγιστικά αποδίδεται ως φυτοθεραπεία είναι μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική και φιλική προς τα περιβάλλον στρατηγική για την αποκατάσταση των εδαφών υπό ρύπανση. Θεωρείται ακόμη ως μια βιοσυμβατή, αποτελεσματική και οικονομικά βιώσιμη προσέγγιση όπου σε συνδυασμό με την μοριακή επιστήμη μπορεί να δώσει θετικά αποτελέσματα (Luo et al., 2018). Στην τεχνική της φυτοθεραπείας συμπεριλαμβάνονται και δύο άλλες έννοιες η phytostabilization και η phytoextraction. Η πρώτη αφορά μια ομάδα φυτών που καταφέρουν και σταθεροποιούν τους ρύπους στο έδαφος εμποδίζοντας του να έρθουν σε επαφή με τα υπέργεια μέρη των φυτών και η δεύτερη αφορά τα φυτά τα οποία έχουν την ικανότητα της

υπερσυσσώρευσης των βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα την απομάκρυνση τους από το έδαφος. Τα χρησιμοποιούμενα φυτά βελτιώνουν τις επικίνδυνες επιδράσεις των τοξικών μετάλλων μέσω της παραγωγής αντιοξειδωτικών ενζύμων και πολυσακχαριτών, μεθυλίωσης και άλλων μηχανισμών ενίσχυσης της ανάπτυξης, όπως η παραγωγή φυτομονών και η συστηματική αντίσταση που προκαλείται από τη θρεπτική πρόσληψη. Η phytoextraction σαν μέθοδος αντιμετωπίζει κάποιες δυσκολίες οφειλόμενες στην χαμηλή κινητικότητα κάποιων μετάλλων μέσα στο έδαφος όπως ο Pb και για το λόγο αυτό είτε υποβοηθείται με χημικές ουσίες είτε επιλέγονται συγκεκριμένα φυτά με μακρύ βιολογικό κύκλο και υψηλή απόδοση βιομάζας (Elouear et al., 2016). Επίσης ο εμβολιασμός του εδάφους με βακτήρια είναι επίσης μία εναλλακτική λύση για ενίσχυση της φυτοθεραπείας γενικότερα.

5.1.1 Μεταλλόφυτα-Υπερσυσσωρευτές

Όπως ήδη αναφέρθηκε τα λεγόμενα μεταλλόφυτα είναι τα φυτικά ήδη με την ικανότητα να αυξάνονται παρά την παρουσία των βαρέων μετάλλων μέσω μηχανισμών που τα αποκλείουν είτε στο εξωτερικό περιβάλλον είτε στη ρίζα. Μια όμως ξεχωριστή κατηγορία μεταλλόφυτων είναι οι υπερσυσσωρευτές μετάλλων όπου τα φυτικά είδη με αυτών το χαρακτηρισμό έχουν μία γενετική διαφορά που τους επιτρέπει την συσσώρευση υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων από το περιβάλλον γύρω τους, στα υπέργεια τμήματά τους (Καραμπουρνιώτης et al., 2012, Feng et al., 2018). Η αποκλειστική χρήση οργανικών οξέων χαμηλού μοριακού βάρους και όχι πεπτιδίων για την συμπλοκοποίησή των βαρέων μετάλλων εξασφαλίζουν επίσης την διαφορετική συμπεριφορά των υπερσυσσωρευτών. Περίπου 450 είδη έχουν χαρακτηριστεί ως υπερσυσσωρευτές με χαρακτηριστικούς εκπροσώπους από τα γένη *Astragalus*, *Silene*, *Agrotis* και *Minuartia* τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη γενετική απόκλιση μεταξύ τους.

Το ενδιαφέρον για έρευνα πάνω στους ιδιαίτερους φυσιολογικούς μηχανισμούς των υπερσυσσωρευτών έχει αυξηθεί και συνεχίζεται, όμως προς το παρόν δικαιολογείται με την υπερέκφραση είδη γνωστών γονιδίων και απλών φυτών με ευαισθησία στην καταπόνηση των μετάλλων. Τα γονίδια αυτά βρίσκονται να κωδικοποιούν συνήθως διαμεμβρανικούς πρωτεϊνικούς μεταφορείς όπως των οικογενειών ZIP, HMA, MATE, YSL και MTP. Τα φυσιολογικά χαρακτηριστικά αυτών των τόσο ιδιαίτερων φυτών ξεκινούν με την ισχυρή πρόσληψη των βαρέων μετάλλων που έχει συνδεθεί με την υπερέκφραση γονιδίων ZIP που

κωδικοποιούν μεταφορείς κατιόντων που εντοπίζονται στην πλασματική μεμβράνη. Έπειτα η ταχεία μεταφορά των μεταλλικών ιόντων από τη ριζόσφαιρα στο βλαστό δικαιολογείται από την υπερέκκριση γονιδίων που κωδικοποιούν μεταφορείς του αγγειακού συστήματος. Σε αυτή την φάση της πρόσληψης ιόντων σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν οι πρωτεΐνες HMAs (Heavy Metal transporting ATPases). Οι ATPases είναι πρωτεΐνες σημαντικές για την ομοιόσταση και ανοχή του φυτικού κυττάρου έναντι των βαρέων μετάλλων. Λειτουργούν ως αντλίες εκροής και δρουν εκλεκτικά σε σχέση με τους άλλους μεταφορείς μετάλλων, εφόσον ουσιαστικά είναι εσωτερικοί μεταφορείς του Cd, του Co, του Pb και του Zn. Εναλλακτικά όταν η πρόσληψη γίνει με την μορφή συμπλόκων εμπλέκονται οι πρωτεΐνες MATE που αφορούν μεταφορείς χαμηλού μοριακού βάρους. Τέλος, οι υπερσυσσωρευτές παρουσιάζουν και την ικανότητα αποτοξίνωσης και αδρανοποίησης των βαρέων μετάλλων στη φυλλική επιφάνεια. Η αδρανοποίηση συμβαίνει στις επιφανειακές δομές του φύλλου για να προφυλαχτεί ο φωτοσυνθετικός μηχανισμός που σε όλα τα φυτά έχει τον ίδιο βαθμό ευαισθησίας στα βαρέα μέταλλα. Η υπερέκκριση των γονιδίων σε αυτή την περίπτωση περιλαμβάνουν την κωδικοποίηση των πρωτεϊνών που ανήκουν στην οικογένεια MTP οι οποίες συμπλοκοποιούν και μεταφέρουν τα βαρέα μέταλλα μέσω της πλασματικής μεμβράνης ή του τονοπλάστη στο χυμοτόπιο ή στο κυτταρικό τοίχωμα. Ακόμη, στην παρατηρούμενη υπερσυσσώρευση σημαντικό ρόλο έχουν και ορισμένα αμινοξέα όπως η ιστιδίνη και η νικοτιναμίνη που σχηματίζουν σύμπλοκα με δισθενή κατιόντα (Καραμπουρνιώτης et al., 2012). Οι ρυθμιστές ανάπτυξης, μεταξύ αυτών το αιθυλένιο και οι πολυαμίνες (PAs), παρουσιάζονται ως βασικοί συντελεστές στη ρύθμιση των αναπτυξιακών διεργασιών και των σηματοδοτικών δικτύων σε ένα ευρύ φάσμα αντιδράσεων αβιοτικής καταπόνησης και ανοχής για τα φυτά. Υπάρχουν άφθονες ενδείξεις ότι το αιθυλένιο και PA, που εφαρμόζονται μεμονωμένα ή/και σε συνδυασμό, έχουν τη δυνατότητα να αντιστρέψουν σημαντικά τις αλλοιώσεις στις φυσιολογικές διεργασίες, τις μεταβολικές δραστηριότητες, το οξειδωτικό στρες και τη συνολική ανάπτυξη και ανάπτυξη των φυτών (Asgher et al., 2018; Καραμπουρνιώτης et al., 2012)

Το *Zygophyllum fabago* είναι ένα πρωτοποριακό είδος που ευδοκιμεί σε εδάφη που χαρακτηρίζονται από διαφορετικά επίπεδα βαρέων μετάλλων καθώς και ανεπάρκειες θρεπτικών ουσιών. Για εξεταστούν οι μηχανισμοί προσαρμογής έναντι της καταπόνησης των βαρέων μετάλλων οι Ferrer et al., (2018) διεξήγαγαν πείραμα όπου συνέλλεξαν σπόρους του είδους από διαφορετικές περιοχές με και χωρίς παρουσία μετάλλων και τα καλλιέργησαν σε

φυσικές συνθήκες αλλά με διαφορετικές συγκεντρώσεις Pb και άλλων απαραίτητων θρεπτικών στοιχείων. Οι σπόροι βλάστησαν και αναπτύχθηκαν σε ελεγχόμενες συνθήκες υπο-τοξικών δόσεων Pb (NO₃)₂ (0,25 και 50 μM) για 30 ημέρες. Από την βλαστικότητα φάνηκε ότι οι σπόροι που προερχόταν από φυτά σε εδαφη με βαρέα μέταλλα ήταν πιο προσαρμοσμένοι και είχαν υψηλότερα επίπεδα μεταβολιτών που εμπλέκονται σε αντιοξειδωτικές οδούς (ασκορβικό, καροτενοειδή και ολικές διαλυτές φαινόλες). Επιπλέον, ανάλογα τις διαφορετικές συγκεντρώσεις Pb, ο αντιοξειδωτικός μεταβολισμός άλλαξε πιθανώς για να αντισταθμιστεί καλύτερα η τοξικότητα της Pb. Οι αναλύσεις της έκφρασης γονιδίου της καταλάσης και της ασκορβικής υπεροξειδάσης και των ενζυματικών δραστηριοτήτων υποστήριζαν επίσης μια πιο αποτελεσματική ικανότητα σάρωσης ROS στα πιο προσαρμοσμένα. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι σε πληθυσμούς M, η ενίσχυση των αντιοξειδωτικών οδών ακολούθησε διαφορετικά πρότυπα που φαίνεται να καθορίζονται από τις συνθήκες του εδάφους.

Οι López-Orenes et al., (2018) παρουσίασαν μια εργασία πάνω στο φυτό *Dittrichia viscosa* το οποίο θεωρείται πρωτοπόρο από τα μεσογειακά είδη που είναι ικανά να ευδοκιμούν σε εδάφη με βαρέα μέταλλα, προσπαθώντας να εξετάσουν τις μεταβολικές προσαρμογές που σχετίζονται με τις αποκλίσεις εγκλιματισμού αυτού του φυτού στις συνθήκες που επικρατούν στα ορυχεία κατά την άνοιξη και το καλοκαίρι της Μεσογείου. Η δειγματοληψία διήρκησε δύο έτη και επιτεύχθηκε ποσοτική ανάλυση των βιοχημικών και φυσιολογικών ιδιοτήτων του εδάφους, συμπεριλαμβανομένης της περιεκτικότητας σε θρεπτικά συστατικά και βαρέων μετάλλων. Για το φυτό έγινε ανάλυση συστατικών οξειδοαναγωγής φύλλων, πρωτογενών και δευτερογενών μεταβολιτών και επιπέδων σαλικυλικού οξέος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το φυτό έδειχνε ανοχή σε υψηλές συγκεντρώσεις Zn και Pb στο φύλλωμα, χωρίς να επηρεαστεί ο μηχανισμός της φωτοσύνθεσης ή η θρεπτική του κατάσταση ακόμη και κατά την ξηρότερη θερινή περίοδο. Επιπλέον εμφανίστηκε ικανό να απορροφήσει As έως και 30 mg/kg⁻¹ ανεξάρτητα της εποχής.

5.1.2 Βιολογική θεραπεία

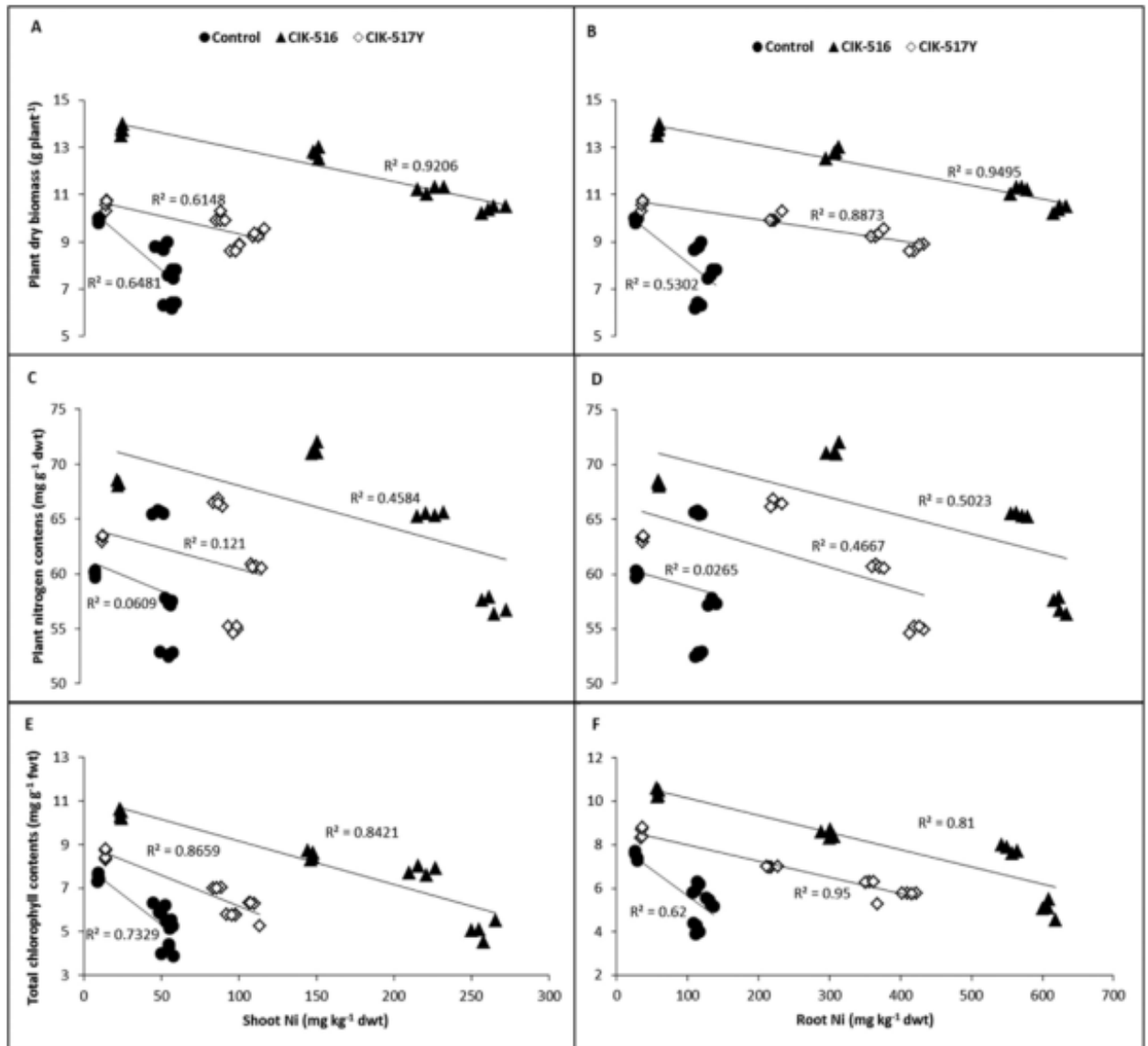
Μεγάλοι πληθυσμοί μικροοργανισμών έχουν μελετηθεί επανειλημμένα για την ικανότητά τους ως προς την ενίσχυση που παρέχουν στην ανάπτυξη των φυτών αλλά και για την απορρύπανση του περιβάλλοντος μέσω ειδικών μηχανισμών από βαρέα μέταλλα ώστε να

θεωρούνται σαν μία ακόμη εναλλακτική μέθοδος θεραπείας. Κάποια από τα μειονεκτήματα της φυτοθεραπείας έχουν να κάνουν με τις πραγματικές παραμέτρους της αργής ανάπτυξης, της χαμηλής βιομάζας των φυτών που χρησιμοποιούνται στην τεχνική άλλα και της χαμηλής βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Οι Li et al., (2018) σε μία προσπάθεια να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα της phytoremediation έθεσαν πείραμα γλάστρας με το φυτικό είδος *Neyraudia reynaudiana* το οποίο φύτευσαν σε έδαφος συλλεγμένο από περιοχή εξόρυξης μολύβδου-ψευδαργύρου. Το χώμα επίσης εμβολιάστηκε με γαιοσκώληκες (*Eisenia fetida*) και αναμίχθηκε με αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) ένα μήνα μετά τη φύτευση. Η προσθήκη γαιοσκωλήκων αύξησε σημαντικά την υπερκείμενη βιομάζα του *N. reynaudiana* και ενεργοποίησαν τα βαρέα μέταλλα στο έδαφος, διευκολύνοντας έτσι την πρόσληψη βαρέων μετάλλων από το *N. reynaudiana*. Η προσθήκη του EDTA αύξησε σημαντικά την ενσωμάτωση και μεταφορά βαρέων μετάλλων, όμως μείωσε την πρόσληψη βαρέων μετάλλων από το τοίχωμα των φυτικών κυττάρων και αύξησε τις αναλογίες κυτταρικών διαλυτών συστατικών. Ειδικά όσον αφορά τον μόλυβδο, ο εμβολιασμός με γαιοσκώληκες και η εφαρμογή EDTA προωθούσαν σημαντικά την αποδοτικότητα συσσώρευσης του *N. reynaudiana*, αυξάνοντάς τον κατά 7,1-16,9 φορές σε σύγκριση με το μάρτυρα χωρίς γαιοσκώληκες και EDTA και 1,5-2,3 φορές σε σύγκριση με την επέμβαση μόνο EDTA.

Μια ακόμα εναλλακτική μέθοδος που ενισχύει και την τεχνική της φυτοθεραπείας είναι η χρήση φυτοβακτηρίων (PGPR). Τα PGPR όχι μόνο ενισχύουν την ανάπτυξη και ανάπτυξη των φυτών αλλά και την πρόσληψη βαρέων μετάλλων στα φυτά. Οι μικροοργανισμοί μεσολαβούν στην πρόσληψη βαρέων μετάλλων φυτά επειδή το κυτταρικό τοίχωμά τους περιέχει διαφορετικές γλυκοπρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες όπως γλυκάνες, φωσφορο-μαννάνες, μαννάνες και χιτίνη που δρουν ως πηγή συνδετικών δεσμών για μέταλλα. Τα δεσμευμένα μέταλλα στη συνέχεια αποτοξινώνονται μέσω χημικής καθίζησης, μετασχηματισμού και πτητικότητας από αυτούς τους μικροοργανισμούς. Ωστόσο, η βελτίωση της ανάπτυξης και ανάπτυξης των φυτών από το PGPR έχει περιγραφεί μέσω διαφόρων μηχανισμών που περιλαμβάνουν τη διαλυτοποίηση του φωσφόρου, την παραγωγή ορμονών, τη σταθεροποίηση του αζώτου, την ενίσχυση των θρεπτικών ουσιών και την πρόσληψη νερού, την καταστολή των φυτικών παθογόνων ασθενειών και τον μετριασμό των βιοτικών και αβιοτικών πιέσεων (Etesami and Maheshwari, 2018). Τα βακτήρια που αντέχουν σε βαρέα μέταλλα μπορούν επίσης να διεξάγουν αποκατάσταση μετάλλων μέσω της βιοσποράς,

της βιοκαθίξεσης, της βιοσταθεροποίησης και της βιοσυσσώρευσης. Με άλλο τρόπο, η συμβίωση μικροβίων-φυτών διεγείρει τη φυτοθεραπεία ενισχύοντας την απορρόφηση μετάλλων μέσω της διατήρησης της δομής του εδάφους, της ανακύκλωσης των θρεπτικών συστατικών και της βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων. Πολλά ριζοβακτηρίδια που ανήκουν σε διάφορα γένη, συμπεριλαμβανομένων των *Bacillus*, *Azotobacter*, *Azospirillum*, *Enterobacter*, *Achromobacter*, *Serratia*, *Pseudomonas* και *Arthrobacter*, έχουν βρεθεί ότι επιδεικνύουν θετική επίδραση στην ανάπτυξη φυτών κάτω από καταπόνηση βαρέων μετάλλων για την ενίσχυση της φυτοθεραπείας. Μια ακόμη ενδιαφέρων προσέγγιση πάνω στο ζήτημα της φυτοθεραπείας υπό την σκοπιά των γονιδίων έδωσαν οι Feng et al., (2018) οι οποίοι πραγματοποίησαν ένα υδροπονικό πείραμα όπου απομόνωσαν το γονίδιο SaNRAMP3 το οποίο κλωνοποίησαν από το φυτό *Sedum alfredii* που φερεται ως υπερσυσσωρευτής Zn και Cd. Στην συνέχεια με την βοήθεια του βακτηρίου *Agrobacteria tumefaciens* εκτοπίστηκε το γονίδιο με την μορφή πλασμιδίου στο φυτικό είδος *Brassica juncea*, ένα ταχέως αναπτυσσόμενο φυτό καλλιέργειας υψηλής βιομάζας. Τα διαγονιδιακά φυτά αναπτύχθηκαν στις εξής συγκεντρώσεις 0, 25, 50, 100, 200 μM Cd. Αποδείχθηκε ότι δεν διέφεραν πολύ από την αντοχή στο Cd των φυτών άγριου τύπου όμως, με την έκφραση του γονιδίου, η περιεκτικότητα και η συσσώρευση Cd στους βλαστούς αυξήθηκε όπως και η αποτελεσματικότητα της φυτοεκχύλισης Cd τόσο στην ιστοκαλλιέργεια όσο και στο υδροπονικό πείραμα ενώ η περιεκτικότητα και η συσσώρευση της ρίζας μειώθηκαν.

Οι Akhtar et al., (2018) μελέτησαν την επίδραση του εμβολιασμού του εδάφους με βακτήρια *Bacillus* sp. CIK-516 και *Stenotrophomonas* sp. CIK-517Y που προάγουν την ανάπτυξη στην απορρόφηση Ni από φυτά ρεπανιού. Οι ερευνητές συμπεραίνουν ότι η ανάπτυξη των φυτών, η ξηρή βιομάζα, η χλωροφύλλη και τα νιτρικά μειώθηκαν σημαντικά με την εξωγενή εφαρμογή του Ni, ωστόσο ο βακτηριακός εμβολιασμός σε κάθε περίπτωση βελτίωσαν τις δυσμενείς επιδράσεις του μετάλλου. Πιο συγκεκριμένα το στέλεχος CIK-516 ήταν ικανό να αυξήσει το μήκος της ρίζας και το μήκος των βλαστών μέχρι 27%, την ξηρή βιομάζα ρίζας έως 32% ενώ γενικά τη ξηρή βιομάζα το φυτού 51%. Η περιφέρεια ρίζας έφτασε σε αύξηση στα 48% και η ολική χλωροφύλλη υπολογίστηκε στα 38% ενώ η περιεκτικότητα σε άζωτο ανέβηκε μόλις κατά 15%. Η θετική ρύθμιση της περιεκτικότητας χλωροφύλλης και αζώτου από τα εμβολιασμένα φυτά δείχνει ακόμη και το μηχανισμό ανοχής στο φυτό έναντι της καταπόνησης Ni.



Εικόνα 18: μοντέλο λογιστικής παλινδρόμησης του βακτηριακού εμβολιασμού για τις μεταβολές παρουσία Ni σε ξηρή βιομάζα σε φυτά ραπανάκι *R. sativus* σε βλαστό(A) ρίζας(B), στο περιεκτικότητα αζώτου στο βλαστό(C) και στη ρίζας(D), στο συνολικό περιεχόμενο χλωροφύλλης σε βλαστό(E) και ρίζα (F) (n = 16). Το βακτηριακό στέλεχος CIK-516 αύξησε σημαντικά την περιεκτικότητα σε ξηρή βιομάζα, άζωτο και χλωροφύλλη, σε σύγκριση με άλλες θεραπείες (CIK-517Y και το μάρτυρα). Ωστόσο, όλες οι επεμβάσεις έδειξαν αρνητική απορρόφηση του νικελίου στο ραπανάκι. (Akhtar et al.,2018)

Αυτό εξηγείται επειδή αυτό το βακτηριακό στέλεχος παρουσίασε δυνατότητες δεαμίνησης ινδολικού οξικού οξέος και 1-αμινο-κυκλοπροπανο-1-καρβοξυλικού που ενίσχυσαν τα φυτά ραπανάκι στην καταπόνηση και βοήθησαν την απορρόφηση του Ni ανάλογα με την ρύπανση με συντελεστή απορρόφησης 0.6-1.7, όπως φαίνεται και στην εικόνα του γραφήματος (εικ.18). Βάση των ευρημάτων αυτής της μελέτης, μπορεί να

προταθεί ότι ο εμβολιασμός με το βακτηριακό στέλεχος CIK-516 θα μπορούσε να αποτελέσει ένα αποτελεσματικό εργαλείο για την εξαγωγή του Ni στο ραπανάκι. Το ραπανάκι (*Raphanus sativus* L.) επειδή έχει ταχύ ρυθμό ανάπτυξης, μεγάλη βιομάζα, ευαισθησία και παραγωγή ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την φυτοαπορρόφηση των εδαφών με ρύπανση βαρέων μετάλλων. Τα φυτά ραπανάκι συγκεντρώνουν τα μέταλλα (Pb, Ni, Cd) σε βλαστούς πιο αποτελεσματικά από το canola, την μηδική και το μαρούλι. Επιπλέον, ο παράγοντας μετατόπισης ραπανάκι ήταν υψηλό για Zn και Cd, ενδιάμεσο για Ni και Cu, και χαμηλό για Pb και Cr. Επιπλέον, είναι σαφές από τη βιβλιογραφία ότι ο εμβολιασμός σπόρων ραπανάκι με PGPR προάγει την αύξηση ραπανάκι και τις παραμέτρους απόδοσης αυξάνοντας τη διαθεσιμότητα των N και P μέσω της σταθεροποίησης N και της διαλυτοποίησης P.

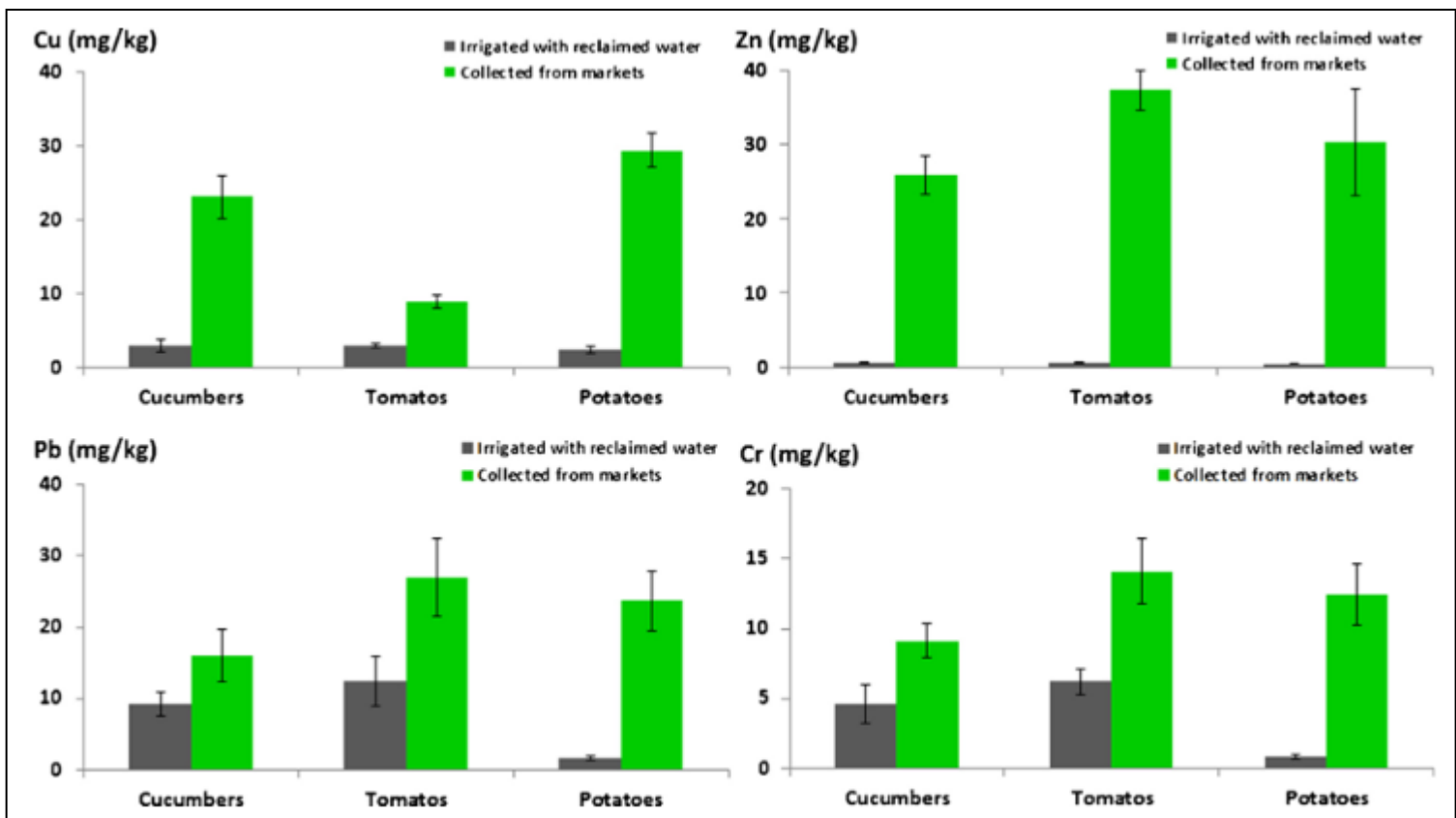
Οι μυκητοκτόνες μυκόρριζες (AM) σχηματίζουν συμβιωτικές ενώσεις με μια σειρά φυτών (> 80%) όπου χρησιμοποιούνται και για τη βιοθεραπεία ρυπασμένων εδαφών με βαρέα μέταλλα. Ο ρόλος τους στην ενίσχυση της ανοχής των φυτών εξαρτάται από τα είδη AM, τον γονότυπο του φυτού και τον τύπο του μετάλλου στο έδαφος. Το είδος *Rhizophagus irregularis* είναι ένας γρήγορος αποικιστής των φυτικών ριζών και δημιουργεί μεγάλο αριθμό σπορίων σε σύντομο χρονικό διάστημα. Αποτέλεσμα της συμβίωσης είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στα φυτά αφού τα ακινητοποιεί στο κυτταρικό τοίχωμα των ριζικών υφών μέσω χηλίωσης που δημιουργείται από την έκκριση αρκετών ενώσεων όπως γλομαλίνη είτε μέσω της διαμερισματοποίησης των μετάλλων στα μυκητικά κύτταρα. Το πυρίτιο(Si) είναι το δεύτερο πιο άφθονο στοιχείο στα εδάφη (περίπου 28%) και έχει αποκτήσει σημαντικό ρόλο ιδιαίτερα σε περιπτώσεις αβιοτικής καταπόνησης για την θετική επίδραση στην ανάπτυξη και την παραγωγικότητα των καλλιεργούμενων φυτών που όμως επίσης εξαρτάται από την διαφορετική ικανότητα του κάθε φυτού να το απορροφήσει υπο την μορφή του πυριτικού οξέως. Παρόλα αυτά έχει αναγνωριστεί ως βελτιωτικός παράγοντας έναντι της τοξικότητας κρατώντας βαρέα μέταλλα στις ρίζες εμποδίζοντας έτσι την μετατόπιση στους βλαστούς. Ακόμη βελτιώνει την πρόσληψη νερού και τις θρεπτικές (Mg, Ca και K και Fe) σε μερικά φυτά πράγμα πολύ σπουδαίο κατά τη διάρκεια της καταπόνησης. Οι Garg και Singh (2017) εξέτασαν τη συνδυαστική προσθήκη πυριτίου και της μυκόρριζας *Rhizophagus irregularis* σε δύο γενότυπους (ανθεκτικός-ευαίσθητος) του ψυχανθούς *Cajanus cajan* που υπεβλήθησαν σε οξειδωτική καταπόνηση Cd και Zn. Η ευεργετική επίδραση της θρέψης με Si αν και σημαντική δεν βρέθηκε ικανή να περιορίσει τις αρνητικές επιπτώσεις της παρουσίας των βαρέων μετάλλων. Αντίθετα η παρουσία των μυκορριζών διαφοροποίησαν τα

αποτελέσματα και αυτό αποδόθηκε στην βελτιωμένη απορρόφηση του Si από τα φυτά εξαιτίας του αποικισμού των μυκορριζών. Διαφοροποιημένα αποτελέσματα έδωσαν οι Kumar et al., (2015) μελέτησαν την επίδραση του εμβολιασμού τομάτας και της προσθήκης μυκορριζών, *Rhizophagus irregularis*, στο έδαφος στην απορρόφηση του Cd από τους φυτικούς ιστούς και τις επιπτώσεις σε φυσιολογικές και βιοχημικές παραμέτρους. Οι ερευνητές συμπεραίνουν ότι σε μέτριες συγκεντρώσεις Cd (25 μ M) η παρουσία μυκορριζών όχι μόνο δεν βελτίωσε τις επιπτώσεις της παρουσίας του μετάλλου αλλά τις επιδείνωσε. Το γεγονός, που συμφωνεί με τα συμπεράσματα προημιότερων ερευνών (Prasad et al., 2011) σε φυτά βασιλικού, αποδόθηκε στην ευκολότερη διακίνηση του μετάλλου προς τις ρίζες μέσω των υφών του μυκηλιακού δικτύου και επιβεβαιώθηκε από την υψηλότερη συγκέντρωση του μετάλλου στους ιστούς. Αντίθετα, ο εμβολιασμός της τομάτας (cv. Ikram) στο διειδικό (*Solanum lycopersicum* \times *Solanum habrochaites*) υβρίδιο Maxifort περιορίσε σε κάθε περίπτωση τις δυσμενείς επιδράσεις του μετάλλου σε φυσιολογικούς, βιοχημικούς και γονιδιακούς δείκτες που μετρήθηκαν. Η θετική επίδραση του εμβολιασμού στο Maxifort αποδόθηκε στη βελτίωση της θρεπτικής κατάστασης, των φωτοσυνθετικών χρωστικών, της φωτοχημικής δραστηριότητας του PSII, της αυξημένης ικανότητας των αντιοξειδωτικών ενζύμων (CAT, APX) και στη γενικότερη συμβολή στη μείωση της οξειδωτικής καταπόνησης που προκλήθηκε από το Cd.

5.2 Άλλες καλλιεργητικές τεχνικές

Οι αγρονομικές πρακτικές, όπως η διαχείριση των λιπασμάτων και των υδάτων καθώς και το σύστημα εναλλαγής καλλιεργειών, μπορούν να επηρεάσουν τη βιοδιαθεσιμότητα και τη συσσώρευση βαρέων μετάλλων στα φυτά, επηρεάζοντας έτσι τα κατώτατα όρια για την αξιολόγηση της τοξικότητάς τους στην τροφική αλυσίδα (Islam et al., 2007). Η αποκατάσταση και η επαναχρησιμοποίηση των αστικών λυμάτων παρέχει έναν έγκυρο και αποτελεσματικό τρόπο αντιμετώπισης της κρίσης ύδατος σε πολλές χώρες του κόσμου. Οι Cherfi et al., (2015) διεξήγαγαν έρευνα για τις επιδόσεις της μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων (UWWTP) στη πόλη Boumerdes προκειμένου να εκτιμηθεί η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των επεξεργασμένων υδάτων της. Στην έρευνα εμπλέκθηκαν τρία λαχανικά πρώτης ανάγκης διατροφής για την περιοχή, πατάτες, τομάτες και αγγούρια τα οποία καλλιεργήθηκαν σε θερμοκήπιο σε στάγδην άρδευση δύο φορές την εβδομάδα πάνω

από 8 ώρες από επεξεργασμένα νερά εργοστασίου. Οι συγκεντρώσεις Cu, Zn, Pb και Cr παρατηρήθηκαν στην κλίμακα 2,5-3,0, 0,5-0,6, 1,8-12,5 και 0,9-6,2 mg/kg (ξηρό βάρος), αντίστοιχα. Η μελέτη αποκαλύπτει ότι η μονάδα λειτουργεί αποτελεσματικά και συμμορφώνεται με τα σχετικά πρότυπα απαλλαγής όσον αφορά την οργανική ύλη και τα βαρέα μέταλλα επειδή όλα τα λαχανικά που αρδεύονται με επεξεργασμένα νερά είχαν αρκετά μικρότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε σχέση με την ανάλυση που έγινε από λαχανικά προρχόμενα από τις αγορές της Αλγερίας. Τα τελικά γεωργικά προϊόντα δεν εμπεριείχαν κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία και η εκτίμηση του δυνητικού κινδύνου για την υγεία των καταναλωτών έδειξε ότι η άρδευση με επεξεργασμένα νερά μπορεί να μειώσει την εκτιμώμενη ημερήσια πρόσληψη (EDI) και το ποσοστό επικινδυνότητας στόχου (THQ) για όλα τα μέταλλα κατά περισσότερο από 85% (εικ.16).



Εικόνα 19: Συγκεντρώσεις Cu, Zn, Pb και Cr σε αγγούρι, τομάτα και πατάτα που αρδεύτηκαν με επεξεργασμένα νερά από αστικά λύματα και από λαχανικά που συλλέχθηκαν από την ελεύθερη αγορά της Αλγερίας (Cherfi et al., 2015).

Παρόλα αυτά η μη ορθή επεξεργασία τους όμως τα καταστούν να είναι μία κύρια πηγή συσσώρευσης στα τρόφιμα και στην συνέχεια βιοσυσσώρευσης στους έμβιους οργανισμούς (Liu et al., 2018).

Οι Elouear et al., (2016) στην μελέτη που έκαναν σε θερμοκήπια για την επίδραση της χρήσης βιολογικής λίπανσης με τοπική κοπριά προβάτων και ανόργανου λιπάσματος με χλωριούχο κάλιο (KCl) ήρθαν στο συμπέρασμα ότι η εφαρμογή της κοπριάς αύξησε την ηλεκτρική αγωγιμότητα και μείωσε τις συγκεντρώσεις μετάλλων. Σε αντίθεση με το KCl το οποίο ευνόησε την συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στους φυτικούς ιστούς και έτσι προτάθηκε η χρήση του στην μέθοδο phytoextraction όπου θα ενισχυε την κινητικότητα των μετάλλων που επιθυμείται να απορροφηθούν γρηγορότερα από τους υπερσυσσωρευτές ενώ η κοπριά για την μέθοδο phytostabilisation για ενίσχυση της ομάδας των φυτών που σταθεροποιούν τα βαρέα μεταλλικά στο έδαφος εμποδίζοντάς τα να διεισδύσουν στους φυτικούς ιστούς και ειδικά στα βρώσιμα μέρη.

Οι Kirdey and Veselov (2017) βασιζόμενοι και σε αποτελέσματα προγενέστερων επιστημόνων, προσπάθησαν να αποδείξουν την φυτοπροστασία που δύναται να παρέχουν οι χουμικές ενώσεις έναντι της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα ασχολήθηκαν με τον χαλκό. Εκτιμήθηκε η επίδραση του χουμικού αμμωνίου που λαμβάνεται από την τύρφη στην ανοχή των φυτών σίτου (*Triticum aestivum* L.) στις υψηλές συγκεντρώσεις CuSO₄ (100, 250, 500 και 1000 μM / λίτρο) από τις αλλαγές ξηρού βάρους και από την περιεκτικότητα σε ιόντα χαλκού σε σύγκριση με τα φυτά χωρίς αυτό. Στις χαμηλές συγκεντρώσεις 100 και 250 μM φάνηκε η θετική επίδραση του χουμικού αμμωνίου όπου παρατηρήθηκε μείωση της συσσώρευσης χαλκού στα φυτά. Αντιθέτως σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αυξάνει το τοξικό αποτέλεσμα του χαλκού.

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η ρύπανση του περιβάλλοντος δεν είναι μία πρόσφατη συμφορά της ανθρωπότητας απεναντίας οι ρίζες της ξεκινούν μαζί με την εκκίνηση και της ανθρώπινης δραστηριότητας. Είναι εύκολο με άλλα λόγια να παρατηρηθεί ότι παρότι οι φυσικές πηγές λόγω του όγκου τους παράγουν μεγαλύτερη ποσότητα ρύπων, ο άνθρωπος με την συχνότητα των εκπομπών και την πυκνότητα των επεισοδίων ρύπανσης συμβάλει κατά κύριο λόγο σε αυτήν. Η άγνοια αλλά και οι κακές επιλογές του παρελθόντος στο βωμό της επιβίωσης και εξέλιξης του ανθρώπου συνέβαλλαν κατά πολύ στην σύνθεση ενός τόσο βεβαρυμμένου περιβάλλοντος. Οι επιπτώσεις της ρύπανσης δεν άργησαν να φανούν με την ανθρωπότητα να μετράει χιλιάδες νεκρούς και να πολεμάει ασθένειες που η ίδια δημιούργησε. Τότε μόνο άρχισε να αυξάνεται το ενδιαφέρον και η κατανόηση της επικινδυνότητας του ζητήματος και ξεκίνησε να συζητούνται ζητήματα που αφορούν την ρύπανση και την συντελούμενη κλιματική αλλαγή.

Ανεξάρτητα όμως από αυτό, η έλλειψη συλλογικότητας και η ανεπάρκεια της καθολικής γνώσης ίσως να κατάφερε να δώσει μία νότα ελπίδα όμως όχι να λύσει το πρόβλημα. Η συνεχιζόμενη αύξηση των ρύπων και επί της παρούσης των βαρέων μετάλλων/

μεταλλοειδών, εξακολουθεί να αποτελεί σοβαρή απειλή για όλο το οικοσύστημα.

Ένα από τα σημαντικότερα θέματα επιβίωσης πλέον του ανθρώπου είναι η ασφάλεια και η επάρκεια των τροφίμων των οποίων καταναλώνει δεδομένου ότι σε πολλούς παράγοντες ρύπανσης αλλά κυρίως λόγω της μη διασπώμενης φύσης των βαρέων μετάλλων έχουν την ικανότητα να συσσωρευτούν στα γεωργικά προϊόντα και στην συνέχεια έμμεσα να βιοσυσσωρευτούν στον άνθρωπο. Έτσι προϊόντα που άλλοτε θεωρούνταν απόλυτα θρεπτικά και ωφέλιμα για την σωστή διατροφή του ανθρώπου, μπαίνουν στο στόχαστρο ως τοξικός παράγοντας για την υγεία. Τα λαχανοκομικά προϊόντα συγκαταλέγονται στα προαναφερθέντα τα οποία παρά τη ανάγκη για καθημερινή βρώση τους και ενώ υποστηρίζεται ακόμα και η θεραπευτική τους ιδιότητα σε κάποιες ασθένειες ενοχοποιούνται στην συσώρευση υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών χωρίς να είναι πάντοτε αντιληπτές εξωτερικές αλλοιώσεις ώστε μας προϊδεάζουν. Η μείωση της ποσότητας της παραγωγής είναι επίσης ένα ζήτημα που συζητιέται όμως το σοβαρότερο αφορά την ποιότητα από την στιγμή που πολλαπλές επιστημονικές έρευνες τα συνδέουν με σοβαρά νοσήματα που προκαλούνται και από την άμεση έκθεση σε βαρέα μέταλλα. Κάποιες από τις πιο σοβαρές ασθένειες αφορούν το αναπνευστικό, νευρολογικό και καρδιολογικό σύστημα ενώ η σύνδεσή τους με διάφορους τύπους καρκίνου ολοένα και αυξάνεται.

Όσον αφορά και το φυτικό κόσμο τα βαρέα μέταλλα αποτελούν ένα σημαντικότερο παράγοντα αβιοτικής καταπόνησης που προκαλεί παρεμπόδιση βασικών φυσιολογικών λειτουργιών όπως είναι η φωτοσύνθεση, η αναπνοή και η απορρόφηση θρεπτικών στοιχείων. Οι ζημιές που έχουν καταγραφεί στον φωτοσυνθετικό μηχανισμό αποδίδονται, επιπλέον των προαναφερθέντων, σε άμεσες αντιδράσεις των μετάλλων με τη φωτοσυνθετική πρωτεΐνη Rubisco (Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase). Ενδιαφέρον ακόμη παρουσιάζουν τα Pb^{2+} και Hg^{2+} που μπορεί να προκαλέσουν υπεροξείδωση λιπιδίων των θυλακοειδών μεμβρανών, απώλεια φωτοσυνθετικών χρωστικών και αποικοδόμηση πρωτεϊνών. Επιπλέον παρατηρούνται αλλοιώσεις και σε άλλες πρωτεΐνες όπως και στα πλαστίδια. Η είσοδος στους φυτικούς ιστούς γίνεται με απορρόφηση από το ριζικό σύστημα, συνήθως μετά από συμπλοκοποίησή τους με άλλα στοιχεία στο εδαφικό διάλυμα, ή/και από τα στομάτια των φυτών, ως υδρατμοί ή αιωρούμενα σωματίδια. Η συνεχιζόμενη ανθρωπογενής ρύπανση από τη βιομηχανική δραστηριότητα και την μη ορθολογική χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων στη γεωργία, αυξάνει την ανησυχία επιστημόνων και καταναλωτών για τη συσώρευση βαρέων μετάλλων σε γεωργικά εδάφη και τη μεταφορά

τους στα παραγόμενα τρόφιμα. Η ποσότητα των μετάλλων που προσλαμβάνει ένα φυτό έχει συσχετιστεί με το είδος, τη μορφή και την κινητικότητα του μετάλλου, τη σύσταση του εδαφικού διαλύματος, όσον αφορά και την παρουσία άλλων στοιχείων, το pH, την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και την εδαφική υγρασία. Τα καλλιεργούμενα είδη παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στον τρόπο που απορροφούν βαρέα μέταλλα εξαιτίας της διαφοροποίησης των χαρακτηριστικών ανάπτυξης των φυτών, των γενετικών χαρακτηριστικών, των φυσιολογικών ιδιοτήτων, των μορφολογικών-ανατομικών χαρακτηριστικών και των μηχανισμών μεταφοράς των διαφορετικών ιόντων. Όμως υπάρχουν και κάποιοι ερευνητές οι οποίοι διαφοροποιούν τη μεταφορά στους καρπούς με τις ιδιότητες του εδάφους όπως pH, οργανική ουσία ή δομή. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων κάποια φυτικά κύτταρα καταφεύγουν σε ένα σύστημα μηχανισμών αποφυγής τοξικότητας όπως γίνεται και με άλλου παράγοντες καταπόνησης. Συνήθως παρατηρείται αποκλεισμός των μετάλλων, μετατόπισή και συμπλοκοποίησή τους στο κυτταρόπλασμα. Μέταλλα όπως Fe, Cu, Cr, V and Co συμμετέχουν άμεσα στην παραγωγή ενεργών ριζών οξυγόνου (ROS). Σε άλλη ομάδα όπως τα Hg, Cd και Ni το αρχικό μονοπάτι της τοξικότητάς τους είναι η ποσοτική μείωση του γλουταθείου και η δημιουργία δεσμών με τις σουλφυδρικές ομάδες των πρωτεϊνών. Το μεταλλοειδές As θεωρείται ότι δεσμεύεται απευθείας με κρίσιμης σημασίας θειόλες παράλο που έχουν προταθεί και άλλοι μηχανισμοί συμπεριλαμβανομένης της δημιουργίας H₂O₂.

Οι παρεμβάσεις για τη μείωση των παγκόσμιων εκλύσεων βαρέων μετάλλων είναι δυνατό να συμβεί με μείωση των εκπομπών από τις πηγές ρύπανση ή του τρόπου χρήσης των μετάλλων. Για παράδειγμα το κάδμιο συνδέεται με επαγγελματική και περιβαλλοντική, με την ελαχιστοποίηση των εκπομπών και απορρίψεων από δραστηριότητες όπως η εξόρυξη και διαχείριση αποβλήτων, η προώθηση ασφαλών συνθηκών εργασίας για τους εργαζομένους που χειρίζονται προϊόντα που περιέχουν κάδμιο και διακοπή του καπνίσματος αναμένεται να βελτιώσει αρκετά το ζήτημα. Παρομοίως και στα υπόλοιπα μέταλλα όπως είναι ο μόλυβδος ένα περιοριστούν η μη απαραίτητες χρήσεις του προβλέπεται μείωση των περιβαλλοντικών εκπομπών από αυτό. Οι παρεμβάσεις για την πρόληψη των περιβαλλοντικών απελευθερώσεων και της έκθεσης του ανθρώπου περιλαμβάνουν την εξάλειψη της χρήσης υδραργύρου όπου είναι δυνατόν, προωθώντας την ανάπτυξη εναλλακτικών ουσιών χωρίς υδράργυρο όπως για παράδειγμα στα μανόμετρα και στα θερμομέτρα. Επίσης η εξασφάλιση της κατάλληλης διάθεσης των συσκευών που περιέχουν υδράργυρο και η εφαρμογή

ασφαλούς χειρισμού, χρήσης και απόρριψης προϊόντων και αποβλήτων που περιέχουν υδράργυρο αναμένεται να βοηθήσουν στην μείωση της ρύπανσης.

Επιπροσθέτως, υποστηρίζονται πλέον και εναλλακτικοί μέθοδοι θεραπείας των ρυπασμένων εδαφών με τη χρήση φυτών με την ιδιότητα να υπερσυσσωρεύουν βαρά μέταλλα από το έδαφος ή με εμβολιασμό μικροοργανισμών είτε για αυτούσια αποτελέσματα είτε για ενίσχυση της χρήσης φυτών. Οι καλλιεργητικές τεχνικές που υιοθετούνται είναι πιθανόν να οξύνουν ή να αμβλύνουν τη βιοσυσσώρευση των βαρέων μετάλλων στα καταναλισκόμενα μέρη των φυτών. Για αυτό τον σκοπό αγρονομικές πρακτικές όπως το σύστημα διαχείρισης λιπασμάτων και νερού, η χρήση μικροοργανισμών, ο εμβολιασμός και η αμειψισπορά μπορούν να επηρεάσουν τη βιοδιαθεσιμότητα και τη συσσώρευση βαρέων μετάλλων στα λαχανικά. Απαιτούνται περαιτέρω έρευνες για να διαπιστωθούν οι διακυμάνσεις της πρόσληψης μετάλλων σε περισσότερα είδη λαχανικών και οι κατευθυντήριες γραμμές για την εκτίμηση επικινδυνότητας, ώστε να επισημανθούν και να ελαχιστοποιηθούν οι δυνητικοί κίνδυνοι για την υγεία από την βρώση λαχανικών που περιέχουν υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abou-Shanab, R.A.I, Angle, J.S., Chaney, R.L. 2006. Bacteria inoculants affecting nickel uptake by *Alyssum murale* from low, moderate and high Ni soils. *Soil Biol Biochem* 38:9
- Ahmad, M.S.A. and Ashraf, M. 2011. Essential roles and hazardous effects of nickel in plants. *Rev Environ Contam T.* 214:125-167
- Ai, S., Liu, B., Yang, Y., Ding, J., Yang, W., Bai, X., Naeem, S., Zhang, Y. 2018. Temporal variations and spatial distributions of heavy metals in a wastewater-irrigated soil-eggplant system and associated influencing factors. *Ecotox. Environ. Safe.* 153:204-214
- Akhtar, M.J., Ullah, S., Ahmad, I., Rauf, A., Nadeem S.M., Khan, M.Y., Hussain, S. and Bulgariu L.2018. Nickel phytoextraction through bacterial inoculation in *Raphanus sativus*. *Chemosphere.* 190:234-242
- Alloway, B.J., 2012. Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Springer Science & Business Media.
- Amin, N., Hussain, A., Alamzeb, S. and Begum., S. 2013. Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with waste water and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan. *Food Chem.* 136:1515–1523
- Aoshima., K. 2016. Itai-itai disease: Renal tubular osteomalacia induced by environmental exposure to cadmium—historical review and perspectives. *Soil Sci Plant Nutr.* DOI: 10.1080/00380768.2016.1159116
- Arlt, G., 2018. Ford Model T: The greatest car of 1890–1910 | Hagerty Articles [WWW Document]. URL: <https://www.hagerty.com/articles-videos/Articles/2018/07/01/greatest-car-of-1890-1910-fords-model-t> (accessed 5.7.19).
- Asgher, M., Khan, M.I.R., Anjum, N.A., Verma, S., Vyas, D., Per, T.S., Masood, A., Khan, N.A., 2018. Ethylene and Polyamines in Counteracting Heavy Metal Phytotoxicity: A Crosstalk Perspective. *J. Plant Growth Regul.* 37, 1050–1065.
- Atafar, Z., Mesdaghinia, A., Nouri, J., Homae, M., Yunesian, M., Ahmadimoghaddam M., and Mahvi, A.H. 2010. Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. *Environ Monit Assess* 160:83–89 DOI 10.1007/s10661-008-0659-x
- Baccouch. S., Chaoui, A. and El Ferjani, E. 2008. Nickel toxicity: Effect on growth and metabolism of maize. *J Plant Nutr* 21:3
- Baker, A.J.M. 1981. Heavy metals, tolerance, accumulators, excluders, plant strategies. *J Plant Nutr* 3:643-654
- Ballabio, C., Panagos, P., Lugato, E., Huang, J.-H., Orgiazzi, A., Jones, A., Fernández-Ugalde, O., Borrelli, P., Montanarella, L., 2018. Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey. *ScienceDirect* 636:282-298
- BBC. 2014. James Watt. BBC History URL http://www.bbc.co.uk/history/historic_figures/watt_james.shtml (accessed 4.3.19).
- Beyersmann, D. and Hartwig, A. 2008. Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms. *Arch Toxicol* 82:493–512 DOI 10.1007/s00204-008-0313-y
- Bell, N., Treshow, M., 2002. Air Pollution and Plant Life, Second Edition. ed. John Wiley & Sons.
- Bentley, J.R., 2007. Aeolipile - Hero's Ball. URL <http://modelengines.info/aeolipile/>

(accessed 4.3.19).

- Beyersmann, D., Hartwig, A., 2008. Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms. *Arch. Toxicol.* 82, 493–512.
- Chen, C., Huang, D. and Liu, J. 2009. Functions and Toxicity of Nickel in Plants: Recent Advances and Future Prospects. *Clean-Soil Air Water.* 37:4-5
- Chen, Q., Lu, X., Guo, X., Pan, Y., Yu, B., Tang, Z., Guo, Q., 2018. Differential responses to Cd stress induced by exogenous application of Cu, Zn or Ca in the medicinal plant *Catharanthus roseus*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 157:266–275.
- Chen, Y., Hu, W., Huang, B., Weindorf, D.C., Rajan, N., Liu, X., Niedermann, S., 2013. Accumulation and health risk of heavy metals in vegetables from harmless and organic vegetable production systems of China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 98, 324–330.
- Cherfi, A., Achour, M., Cherfi, M., Otmani, S., Morsli, A., 2015. Health risk assessment of heavy metals through consumption of vegetables irrigated with reclaimed urban wastewater in Algeria. *Process Saf. Environ. Prot.* 98, 245–252.
- Chervona, Y., Arita, A. and Costa, M. 2012. Carcinogenic metals and the epigenome: understanding the effect of nickel, arsenic, and chromium. *Metallomics.* 4:619–627 DOI: 10.1039/c2mt20033c
- Das, S., Dash, H.R., 2017. *Handbook of Metal-Microbe Interactions and Bioremediation.* CRC Press.
- Dotaniya, M.L., Rajendiran, S., Vassanda Coumar, M., Meena, V. D., Saha, J. K., Kundu, S., Kumar A., and Patra, A.K. 2017. Interactive effect of cadmium and zinc on chromium uptake in spinach grown in Vertisol of Central India *Int. J. Environ. Sci. Te.* 15: 44–448
- Elouear, Z., Bouhamed, F., Boujelben, N., Bouzid, J., 2016. Application of sheep manure and potassium fertilizer to contaminated soil and its effect on zinc, cadmium and lead accumulation by alfalfa plants. *ScienceDirect* 3:131-135
- Encyclopedia Britannica, 2018. Thomas Savery | British engineer and inventor [WWW Document]. *Encycl. Br.* URL <https://www.britannica.com/biography/Thomas-Savery> (accessed 4.3.19).
- Etesami, H., Maheshwari, D.K., 2018. Use of plant growth promoting rhizobacteria (PGPRs) with multiple plant growth promoting traits in stress agriculture: Action mechanisms and future prospects. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 156: 225–246.
- Evelyn, J., 1661. *Fumifugium.* Exeter, Eng. : University of Exeter, the Rota.
- EPA. 2000. *Background Report on Fertilizer Use, Contaminants and Regulators.* DIANE Publishing. United States Environmental Protection Agency U.S.
- EPA. 2017. *Particulate Matter (PM) Pollution.* United States Environmental Protection Agency
- Feng, Y., Wu, Y., Zhang, J., Meng, Q., Wang, Q., Ma, L., Ma, X., Yang, X., 2018. Ectopic expression of SaNRAMP3 from *Sedum alfredii* enhanced cadmium root-to-shoot transport in *Brassica juncea*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 156, 279–286.
- Ferrer, M.A., Cimini, S., López-Orenes, A., Calderón, A.A., De Gara, L., 2018. Differential Pb tolerance in metallicolous and non-metallicolous *Zygophyllum fabago* populations involves the strengthening of the antioxidative pathways. *Environ. Exp. Bot.* 150: 141–151.
- Fisher, G.L., Chang, D.P.Y., Brummer, M., 1976. Fly Ash Collected from Electrostatic Precipitators: Microcrystalline Structures and the Mystery of the Spheres. *Science* 192: 553–555.
- Forsterm, W.A., 1954. *TOXIC EFFECTS OF HEAVY METALS ON CROP PLANTS*

- GROWN IN SOIL CULTURE. *Ann. Appl. Biol.* 41: 637–651.
- Garg, N. and Singh, S. 2018 Arbuscular Mycorrhiza *Rhizophagus irregularis* and Silicon Modulate Growth, Proline Biosynthesis and Yield in *Cajanus cajan* L. Millsp. (pigeonpea) Genotypes Under Cadmium and Zinc Stress. *J. Pilant. Regist.* 37:46–63
- Guzzi, G. and La Porta, C. A.M. 2008. Molecular mechanisms triggered by mercury. *Toxicology.* 244:1–12
- Garmash, E., Skugoreva, S. and Golovko T. 2011. Plant Responses to Cadmium and Mercury Stress. In: Pessaraklis M. Handbook of plant and crop stress. T.T. 3 edition 27:714-732
- Gebrekidan, A., Weldegebriel, Y., Hadera, A., Van der Bruggen, B., 2013. Toxicological assessment of heavy metals accumulated in vegetables and fruits grown in Ginfel river near Sheba Tannery, Tigray, Northern Ethiopia. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 95, 171–178.
- Gupta, D.K., 2013. Plant-Based Remediation Processes. Springer Science & Business Media.
- Hachiya, M. 2006. The History and the Present of Minamata Disease. *JMAJ* 49:112-118
- Hagan, F.E., 2008. Introduction to Criminology: Theories, Methods, and Criminal Behavior. SAGE.
- Harada, M. 1995. Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental Pollution. *Critical Reviews in Toxicology* 25: 1-24
- Hakkinen, P.J., 2005. Seveso Disaster, and the Seveso and Seveso II Directives, in: *Encyclopedia of Toxicology.* Elsevier, pp. 1–4. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/10011-0>
- Harrison, S., Rajakaruna, N., 2011. *Serpentine: The Evolution and Ecology of a Model System.* University of California Press.
- Hewitt, E.J., 1953. Metal Interrelationships in Plant Nutrition: I. EFFECTS OF SOME METAL TOXICITIES ON SUGAR BEET, TOMATO, OAT, POTATO, AND MARROWSTEM KALE GROWN IN SAND CULTURE. *J. Exp. Bot.* 4: 59–64.
- Hirst, N.A., 2018. *Energy Conundrum, The: Climate Change, Global Prosperity, And The Tough Decisions We Have To Make.* World Scientific.
- Hu, W., Huang, B., Shi, X., Chen, W., Zhao, Y., Jiao, W., 2013. Accumulation and health risk of heavy metals in a plot-scale vegetable production system in a peri-urban vegetable farm near Nanjing, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 98: 303–309.
- Huang, Z., Pan, X.-D., Wu, P.-G., Han, J.-L., Chen, Q., 2014. Heavy metals in vegetables and the health risk to population in Zhejiang, China. *Food Control* 36: 248–252
- ICJB, 2014. That Night: December 3, 1984 | International Campaign for Justice in Bhopal [WWW Document]. URL <https://www.bhopal.net/what-happened/that-night-december-3-1984/> (accessed 5.7.19).
- Intiaz, M., Ashraf, M., Rizwan, M.S., Nawaz, M.A., Rizwan, M., Mehmood, S., Yousaf, B., Yuan, Y., Ditta, A., Mumtaz, M.A., Ali, M., Mahmood, S., Tu, S., 2018. Vanadium toxicity in chickpea (*Cicer arietinum* L.) grown in red soil: Effects on cell death, ROS and antioxidative systems. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 158: 139–144.
- Islam, E., Yang, X., He, Z. and Mahmood, Q. 2007. Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops. *J. Zhejiang Univ.-Sc. B* 8:1-13.

- Ivanov, V.B., Bystrova, E.I., Seregin, I.V., 2003. Comparative Impacts of Heavy Metals on Root Growth as Related to Their Specificity and Selectivity. *Russ. J. Plant Physiol.* 50: 398–406.
- Jackson, J.E., Yost, M.G., Karr, C., Fitzpatrick, C., Lamb, B.K., Chung, S.H., Chen, J., Avise, J., Rosenblatt, R.A., Fenske, R.A., 2010. Public health impacts of climate change in Washington State: projected mortality risks due to heat events and air pollution. *Clim. Change* 102: 159–186.
- Jaiswal, S.K., Naamala, J., Dakora, F.D., 2018. Nature and mechanisms of aluminium toxicity, tolerance and amelioration in symbiotic legumes and rhizobia. *Biol. Fertil. Soils* 54: 309–318.
- Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *Br. Med. Bull.* 68: 167–182.
- Karagkouni, E., Galanis, P., Kaitelidou, D., 2015. The Effects of the Environmental Crisis on the Human Body: A Systematic Review. *ΝΟΣΗΛΕΥΤΙΚΗ* 54: 114–130.
- Khan, K., Lu, Y., Khan, H., Ishtiaq, M., Khan, S., Waqas, M., Wei, L., Wang, T., 2013. Heavy metals in agricultural soils and crops and their health risks in Swat District, northern Pakistan. *Food Chem. Toxicol. Int. J. Publ. Br. Ind. Biol. Res. Assoc.* 58: 449–458.
- Khan, M.U., Malik, R.N., Muhammad, S., 2013. Human health risk from heavy metal via food crops consumption with wastewater irrigation practices in Pakistan. *Chemosphere* 93: 2230–2238.
- Kim, H.H., 2004. Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects. *Plasma Process. Polym.* 1: 91–110.
- Kim, H.S., Kim, Y.J., Seo, Y.R., 2015. An Overview of Carcinogenic Heavy Metal: Molecular Toxicity Mechanism and Prevention. *J. Cancer Prev.* 20: 232–240.
- Kim, N.S., Sakong, J., Choi, J.W., Hong, Y.-S., Moon, J.D., Lee, B.K., 2012. Blood lead levels of residents living around 350 abandoned metal mines in Korea. *Environ. Monit. Assess.* 184: 4139–4149.
- Kirdey, T.A., Veselov, A.P., 2017. Phytoprotective Effect of Ammonium Humate at High Copper Concentrations in the Environment. *Biol. Bull.* 44: 1284–1288.
- Koumolou, L., Etorh, P., Montcho, S., Aklirikou, K., Loko, F., Boko, M., Creppy, E.E., 2013. Health-risk market garden production linked to heavy metals in irrigation water in Benin. *C. R. Biol.* 336: 278–283.
- Kumar, P., Lucini, L., Roupheal, Y., Cardarelli, M., Kalunke, R.M., and Colla, G. 2015. Insight into the role of grafting and arbuscular mycorrhiza on cadmium stress tolerance in tomato. *Front. Plant. Sci.* 6:477.
- Kumar Sharma, R., Agrawal, M., Marshall, F., 2007. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 66: 258–266.
- Lepp, N.W. (Ed.), 2012. *Effect of Heavy Metal Pollution on Plants: Metals in the Environment.* Springer Science & Business Media.
- Li, X., Li, Z., Lin, C.-J., Bi, X., Liu, J., Feng, X., Zhang, H., Chen, J., Wu, T., 2018. Health risks of heavy metal exposure through vegetable consumption near a large-scale Pb/Zn smelter in central China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 161: 99–110.
- Li, Y., Luo, J., Yu, J., Xia, L., Zhou, C., Cai, L., Ma, X., 2018. Improvement of the phytoremediation efficiency of *Neyraudia reynaudiana* for lead-zinc mine-contaminated soil under the interactive effect of earthworms and EDTA. *Sci. Rep.* 8: 6417.
- Lin, C.W., Lin, C.Y., Chang, C.C., Lee, R.H., Tsai, T.M., Chen, P.Y., Chi, W.C., Huang,

- H.J., 2009. Early signalling pathways in rice roots under vanadate stress. *Plant Physiol. Biochem.* 47: 369–376.
- Liu, M., Wang, T., Skidmore, A.K., Liu, X., 2018. Heavy metal-induced stress in rice crops detected using multi-temporal Sentinel-2 satellite images. *Sci. Total Environ.* 637–638: 18–29.
- Lodge, 1959. *Atmospheric Chemistry of Chlorine and Sulfur Compounds: Proceedings of a Symposium Held at Taft Sanitary Engineering Center, Geophysical Monograph 3.* American Geophysical Union.
- López-Orenes, A., Bueso, M.C., Párraga-Aguado, I.M., Calderón, A.A., Ferrer, M.A., 2018. Coordinated role of soluble and cell wall bound phenols is a key feature of the metabolic adjustment in a mining woody fleabane (*Dittrichia viscosa* L.) population under semi-arid conditions. *Sci. Total Environ.* 618:1139–1151.
- Luo, J.S., Huang, J., Zeng, D.L., Peng, J.S., Zhang, G.B., Ma, H.L., Guan, Y., Yi, H.Y., Fu, Y.L., Han, B., Lin, H.X., Qian, Q., Gong, J.M., 2018. A defensin-like protein drives cadmium efflux and allocation in rice. *Nat. Commun.* 9:645.
- Magill, F.N. (Ed.), 2014. *Chronology of Twentieth-Century History Business and Commerce.* Routledge.
- Mansour, S.A., Belal, M.H., Abou-Arab, A.A.K., Gad, M.F. 2009. Monitoring of pesticides and heavy metals in cucumber fruits produced from different farming systems. *Chemosphere.* 75:601-609
- Martin, M.H., Coughtrey, P.J., 1982. *Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution: Land and Air.* Springer Science & Business Media.
- Masarovičová, E., Král'ová, K. and Šeršen', F. 2011 Plant Responses to Toxic Metal Stress- vol 24. In: Pessaraki M. Handbook of plant and crop stress. T.T. 3 edition. p.596-634
- McLoughlin, L.M.J., 1972. *The Law Relating to Pollution: An Introduction.* Manchester University Press.
- Miller, G.T., Spoolman, S., 2008. *Living in the Environment: Principles, Connections, and Solutions.* Cengage Learning.
- Minkina, T., Fedorenko, G., Nevidomskaya, D., Fedorenko, A., Chaplygin, V., Mandzhieva, S., 2018. Morphological and anatomical changes of *Phragmites australis* Cav. due to the uptake and accumulation of heavy metals from polluted soils. *Sci. Total Environ.* 636:392–401.
- Mizuno, A., 2009. *Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. Electrostatic Precipitation.*7:5
- Muchuweti, M., Birkett, J.W., Chinyanga, E., Zvauya, R., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2006. Heavy metal content of vegetables irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Zimbabwe: Implications for human health. *Agric. Ecosyst. Environ.* 112: 41–48.
- Navari-Izzo, F. and Rascio, N. 2011. Heavy Metal Pollution: Damage and Defense Strategies in Plants. vol 25. Handbook of plant and crop stress. T.T. 3 edition. p.635-674
- Navarro, F., 2014. Bhopal: 30 años de la mayor catástrofe industrial de la historia. Canal Gest. Integrada. URL <https://revistadigital.inesem.es/gestion-integrada/bhopal-30-anos-de-la-mayor-catastrofe-industrial-de-la-historia/> (accessed 5.7.19).
- Nishijo, M., Nakagawa, H., Suwazono, Y., Nogawa, K. and Kido, T. 2017. Causes of death in patients with Itai-itai disease suffering from severe chronic cadmium poisoning: a nested case-control analysis of a follow-up study in Japan. *BMJ Open.* doi:10.1136/bmjopen-2016-015694
- Nriagu, J. O., 1996. *A History of Global Metal Pollution | Science [WWW Document].* URL

- <http://science.sciencemag.org/content/272/5259/223> (accessed 4.4.19).
- Özkul, C., 2016. Heavy metal contamination in soils around the Tunçbilek Thermal Power Plant (Kütahya, Turkey). *Environ. Monit. Assess.* 188: 284.
- Panda, S. and Panda, S. 2009. Effect of mercury ion on the stability of the lipid-protein complex of isolated chloroplasts. *Indian. J. Biochem. Bio.* 46: 405-408
- Peralta-Videa, J.R, Lopez, M. , Narayan M. , Saupe, G. and Gardea-Torresdey, J. 2009. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *Int. J. Biochem. Cell. B.* 41:1665–1677.
- Peterson, M., 2017. OTD in 1830 - the First Passenger Steam Train Begins a Rigorous Schedule! URL <http://blog.tavbooks.com/?p=2816> (accessed 5.7.19).
- Prasad, A., Kumar, S., Khaliq, A. and Pandey, A. 2011. Heavy metals and arbuscular mycorrhizal (AM) fungican alter the yield and chemical composition of volatile oil of sweet basil (*Ocimum basilicum* L.). *Biol. Fert. Soil.* 47:853–861
- Prasad, M.N.V. (Ed.), 2013. Heavy Metal Stress in Plants: From Biomolecules to Ecosystems. Springer Science & Business Media.
- Rahman, H., Sabreen, S., Alam, S. and Kawai, S. 2005. Effect of Nickel on Growth and Composition of Metal Micronutrients in Barley Plants Grown in Nutrient Solution. *J Plant Nutr* 28:3
- Radwan, M.A., Salama, A.K., 2006. Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. *Food Chem. Toxicol.* 44: 1273–1278.
- Rene, E.R., Sahinkaya, E., Lewis, A., Lens, P.N.L., 2017. Sustainable Heavy Metal Remediation. Principles and Processes. 1.
- Saha, J.K., Panwar, N.R., Singh, M.V., 2010. Determination of lead and cadmium concentration limits in agricultural soil and municipal solid waste compost through an approach of zero tolerance to food contamination. *Environ. Monit. Assess.* 168: 397–406.
- Schechter, A., 2012. Dioxins and Health: Including Other Persistent Organic Pollutants and Endocrine Disruptors. John Wiley & Sons.
- Science and Industry Museum, 2018. First in the world: The making of the Liverpool and Manchester Railway. *Sci. Ind. Mus.* URL: <https://www.scienceandindustrymuseum.org.uk/objects-and-stories/making-the-liverpool-and-manchester-railway> (accessed 4.3.19).
- Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F.M., 2009. Heavy metals in vegetables collected from production and market sites of a tropical urban area of India. *Food Chem. Toxicol.* 47, 583–591.
- Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F.M., 2008. Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) contamination of vegetables in urban India: a case study in Varanasi. *Environ. Pollut. Barking Essex* 154: 254–263.
- Sharma, S., Nagpal, A.K. and Kaur, I., 2018. Heavy metal contamination in soil, food crops and associated health risks for residents of Ropar wetland, Punjab, India and its environs. *Food Chem.* 255:15-22
- Smith, R.A., 1872. Air and rain. The beginnings of a chemical climatology. London : Longmans, Green, and co.
- Sofo, A., Moreira, I., Gattullo, C.E., Martins, L.L., Mourato, M., 2018. Antioxidant responses of edible and model plant species subjected to subtoxic zinc concentrations. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 49: 261–268.
- Sridhara Chary, N., Kamala, C.T. and Suman Raj, D.S. 2008. Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer. *Ecotox.*

- Environ. Safe. 69:513-524
- Szabados, L. and Savoure, A. 2009. Proline: a multifunctional amino acid. Trends Plant Sci 15:2
- University of Cambridge, 2017. Industrial Revolution: damaging psychological ‘imprint’ persists in today’s populations [WWW Document]. Univ. Camb. URL <https://www.cam.ac.uk/research/news/industrial-revolution-damaging-psychological-imprint-persists-in-todays-populations> (accessed 5.7.19).
- Vallero, D.A., 2006. Paradigms Lost: Learning from Environmental Mistakes, Mishaps and Misdeeds. Butterworth-Heinemann.
- Wang, X., Ze, Y., Wu, X., Chen, L., Huang, H., Liu, J., Ma, L. and Hong, F. 2009. Effect of Pd²⁺ on the Kinetic and spectral Characterization of Ribulose-1,5-bisphosphate Carboxylase/Oxygenase. CHINESE J. CHEM. 27:727-731
- Watts, S., Faingold, C., Dunaway, G., Crespo, L., 2009. Brody’s Human Pharmacology - E-Book. Elsevier Health Sciences.
- WHO, 2014. Ambient and household air pollution and health [WWW Document]. World Health Organ. URL http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/en/ (accessed 4.2.19).
- WHO, 2010. Action is needed on chemicals of major public health concern.
- Yang, Q., Li, Z., Lu, X., Duan, Q., Huang, L., Bi, J., 2018. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment. Sci. Total Environ. 642: 690–700.
- Yi, K., Fan, W., Chen, J., Jiang, S., Huang, S., Peng, L., Zeng, Q., Luo, S., 2018. Annual input and output fluxes of heavy metals to paddy fields in four types of contaminated areas in Hunan Province, China. Sci. Total Environ. 634: 67–76.
- Yu, H., Li, J., and Luan, Y. 2018 Meta-analysis of soil mercury accumulation by vegetables. Nature Scientific Reports 8:1261 | DOI:10.1038/s41598-018-19519-3
- Zhang, X.D., Zhao, K.X., Yang, Z.M., 2018. Identification of genomic ATP binding cassette (ABC) transporter genes and Cd-responsive ABCs in Brassica napus. Gene 664, 139–151.
- Zhang, Y., Deng, B., Li, Z., 2018. Inhibition of NADPH oxidase increases defense enzyme activities and improves maize seed germination under Pb stress. Ecotoxicol. Environ. Saf. 158, 187–192.
- Zhao, Y.H., Jia, X., Wang, W.K., Liu, T., Huang, S.P., Yang, M.Y., 2016. Growth under elevated air temperature alters secondary metabolites in Robinia pseudoacacia L. seedlings in Cd- and Pb-contaminated soils. Sci. Total Environ. 565: 586–594.
- Γεντεκάκης, Ι., 2010. Ατμοσφαιρική ρύπανση: επιπτώσεις έλεγχος & εναλλακτικές τεχνολογίες, 2η έκδοση. ed. Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Πολυτεχνίο Κρήτης, Χανιά.
- Καραμπουρνιώτης, Γ.Α., Λιακόπουλος, Γ., Νικολόπουλος, Δ., 2012. Φυσιολογία Καταπονήσεως των Φυτών, 3η έκδοση. ed. Εκδόσεις Έμβρυο, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.