



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**Μέθοδοι και τεχνολογίες αποκατάστασης ρυπασμένων
εδαφών. Βιοεξυγίανση με τη χρήση μικροοργανισμών
(μυκήτων)**

Κοσιώρη Αλίκη

**Μεταπτυχιακή Διατριβή
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**Μέθοδοι και τεχνολογίες αποκατάστασης ρυπασμένων
εδαφών. Βιοεξυγίανση με τη χρήση μικροοργανισμών
(μυκήτων)**

Κοσιώρη Αλίκη

**Μεταπτυχιακή Διατριβή
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017**

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Αγροχημεία – Εφαρμογές στη Ζωική και Φυτική Παραγωγή/ Φαρμακευτικά Φυτά» των Τμημάτων Χημείας, Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και σε σύμπραξη με τα Τμήματα Ανθοκομίας – Αρχιτεκτονικής Τοπίου, Φυτικής Παραγωγής, Ζωικής Παραγωγής και Ιχθυοκομίας – Αλιείας της Σχολής Γεωπονίας του ΤΕΙ Ηπείρου.

Εκπονώντας την διπλωματική μου εργασία και κλείνοντας τον κύκλο των μεταπτυχιακών μου σπουδών αισθάνομαι την ανάγκη να απευθύνω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους όσους συνεισέφεραν στο να ολοκληρωθεί η προσπάθεια αυτή.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Αφένδρα Αμαλία – Σοφία για την όμορφη συνεργασία μας, την πολύτιμη βοήθεια της και την καθοδήγηση που μου παρείχε σε όλα τα στάδια εκπόνησης της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Κούκκου Άννα – Ειρήνη και κ. Χατζηλουκά Ευστάθιο καθώς και όλους τους καθηγητές που είχα την τιμή να γνωρίσω κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού αυτού προγράμματος για τις γνώσεις, τις ιδέες και τα εφόδια που μου μετέδωσαν.

Τέλος, θέλω να εκφράσω ένα τεράστιο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την για την ενθάρρυνση, την αγάπη, την υπομονή και την ουσιαστική υποστήριξή τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συνεχής εισροή ρυπογόνων ουσιών στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα την συνεχή υποβάθμισή του προκαλώντας πολυάριθμες δυσμενείς επιπτώσεις τόσο στο οικοσύστημα όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Επακόλουθο της παραπάνω διαπίστωσης ήταν η ανάπτυξη μεθόδων και τεχνολογιών για την αναστροφή του τεράστιου αυτού προβλήματος.

Οι τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί για την εξυγίανση των ρυπασμένων εδαφών μπορούν να ταξινομηθούν α) ανάλογα με το σημείο εφαρμογής τους ως επί τόπου ή εκτός τόπου και β) ανάλογα με την φύση του μηχανισμού που ακολουθείται σε κάθε τεχνολογία, οπότε διαχωρίζονται επιπλέον σε φυσικοχημικές, θερμικές και βιολογικές.

Στις φυσικοχημικές μεθόδους αποκατάστασης αξιοποιούνται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων (ή του ρυπασμένου μέσου) προκειμένου αυτοί να καταστραφούν, διαχωριστούν ή περιοριστούν, ενώ οι θερμικές μέθοδοι στηρίζονται σε διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών ή χρήση θερμότητας για το διαχωρισμό, την καταστροφή ή την τήξη των υφιστάμενων ρύπων.

Οι βιολογικές μέθοδοι αποκατάστασης εδαφών (βιοεξυγίανση) στηρίζονται στην εκμετάλλευση της δράσης των διάφορων μικροοργανισμών που απαντώνται στο έδαφος ή φυτών και της ικανότητάς τους να μετατρέπουν τις πολύ επικίνδυνες ρυπογόνες ουσίες σε αδρανείς ενώσεις.

Οι τεχνολογίες που περιλαμβάνονται στις βιολογικές μεθόδους αποκατάστασης εδαφών είναι η φυσική εξασθένηση (εκμετάλλευση των φυσικοχημικών και βιολογικών διαδικασιών που συμβαίνουν στο υπέδαφος), ο βιοαερισμός (διοχέτευση αέρα στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους για την ενεργοποίηση της μικροβιακής δραστηριότητας), η φυτοεξυγίανση (εκμετάλλευση των μηχανισμών με τους οποίους τα φυτά διασπών τους ρύπους), η αγροκαλλιέργεια (όργανο του εδάφους για τόνωση της δραστηριότητας των μικροβίων μέσω του εμπλουτισμού του με το απαραίτητο οξυγόνο καθώς και προσθήκη θρεπτικών και υγρασίας), η κομποστοποίηση (εκσκαφή εδάφους και ανάμιξή του με βιοαποδομήσιμα υλικά ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία κατά την αποδόμησή τους και άρα να ενισχυθεί η δραστηριότητα των μικροβιακών πληθυσμών) και η χρήση βιοαντιδραστήρων (πλήρως ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας, θρεπτικών, pH, οξυγόνου, μικροοργανισμών).

Στις βασικές ομάδες μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται στις στρατηγικές βιοεξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών συγκαταλέγονται οι μύκητες και κυρίως οι μύκητες λευκής σήψης. Οι μύκητες αυτοί παράγουν μη εξιδεικευμένα εξωκυτταρικά ένζυμα όπως η λακκάση (Lac), η υπεροξειδάση της λιγνίνης (LiP) και η υπεροξειδάση του μαγγανίου (MnP) των οποίων η έκκριση και η δράση επιτρέπει την αποδόμηση της λιγνίνης του ξύλου που αποτελεί ένα πολύπλοκο πολυμερές.

Εκτός από την αποδόμηση της λιγνίνης, τα ένζυμα αυτά είναι ικανά να οξειδώνουν ένα ευρύ φάσμα επίμονων οργανικών ενώσεων. Από την παρούσα βιβλιογραφική έρευνα προκύπτει ότι οι μύκητες λευκής σήψης έχουν την ικανότητα να αποδομούν ρύπους όπως είναι τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), οι πολυχλωριωμένες διοξίνες (PCDDs), τα πολυχλωριωμένα φουράνια (PCDFs), τα φυτοφάρμακα, οι συνθετικές χρωστικές (Dyes), οι ενώσεις βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου και ξυλενίου (BTEX) κ.ά. με υψηλή απόδοση. Κατά συνέπεια αποτελούν ένα υποσχόμενο εργαλείο στην έρευνα για τη βιοεξυγίανση του ρυπασμένου εδάφους.

ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ: *Τεχνολογίες αποκατάστασης, Βιοαποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, Μύκητες λευκής σήψης, Οργανικοί ρύποι, Λυγνινολυτικά ένζυμα*

SUMMARY

The continual inflow of pollutants in the soil has resulted in continuous degradation producing many adverse effects in the ecosystem as well as in the human health. The consequences of the above findings were the development of methods and technologies for the reversal of the immense problem.

The technologies that have been developed for the remediation of contaminated soil can be classified a) according to the application point as in situ or ex situ, b) according to the mechanisms each technology uses, so they are further separated into physicochemical, thermal and biological.

Physicochemical remediation methods use physicochemical properties of pollutants (or contaminated media) in order to destroy, separate or limit it, while thermal methods are based on the process of application of heat or use of heat for the separation, the destruction, or liquefaction of the existing pollutants.

The biological methods of rectification of soil (bioremediation) are based on the exploitation of the action of different microorganisms which reside in the soil or flora and their ability to modify the very dangerous pollutants to inactive compounds.

In the biological methods of rectification of soil the technologies included are natural attenuation (exploitation of physicochemical and biological actions which occur in the subsoil), bioventing (channeling of air to unsaturated zones of the soil for its microbic activation), phytoremediation (exploitation of the mechanisms in which plants distract their pollutants), landfarming (ploughing of soil in order to stimulate the microbe activity by enriching it with the necessary oxygen and adding nutrients and moisture), composting (excavation of soil and combining it with biodegradable waste to increase its temperature during its degradation as to enhance microbial activity) and the use of a bioreactor (total control of temperature, moisture, nutrients, pH, oxygen of microorganism).

To the main groups of microorganisms used in bioremediation of contaminated soil includes fungi and in particular, white rot fungi. That fungi produces unspecialized extracellular enzymes like Laccase (Lac), lignin peroxidase (LiP) and manganese peroxidase (MnP) from which their secretion and activity allows the degradation of the lignin from the wood, which is a complex polymer.

Apart from the degradation of lignin, those enzymes are capable of oxidation on a wide range of organic compounds. From this bibliography research it is shown that white rot fungi has the ability of contaminate degradation like polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), pesticides, synthetic colouring matter (Dyes), benzene, toluene, ethylbenzene and xylene compounds (BTEX) etc. of high efficiency. Consequently, they are a promising tool in the research on bioremediation of contaminated soil.

KEY-WORDS: *Remediation technologies, Bioremediation of contaminated soils, White rot fungi (WRF), Organic pollutants, Ligninolytic enzymes*

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
1. Ρύπανση εδάφους	12
1.1. Πηγές ρύπανσης εδάφους	15
1.1.1. Φυσικές πηγές ρύπανσης	16
1.1.2. Ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης	16
1.2. Κατηγορίες ρύπων	17
1.2.1. Οργανικοί ρύποι	18
1.2.1.1. Επίμονοι οργανικοί ρύποι	18
1.2.2. Ανόργανοι ρύποι	20
1.3. Τα προβλήματα των ρυπασμένων εδαφών	21
1.4. Αναγκαιότητα την εξυγίανσης των εδαφών	22
2. Νομοθετικό πλαίσιο διαχείρισης ρυπασμένου εδάφους	24
2.1. Ευρωπαϊκή Νομοθεσία για την εξυγίανση ρυπασμένων χώρων	24
2.2. Εθνική Νομοθεσία για την εξυγίανση ρυπασμένων χώρων	25
3. Τεχνολογίες εξυγίανσης/αποκατάστασης εδαφών	28
3.1. Γενικά	28
3.2. Ταξινόμηση των τεχνολογιών εξυγίανσης	28
3.3. Κριτήρια επιλογής μεθόδου	31
3.4. Μέθοδοι και τεχνολογίες απορρύπανσης εδαφών	31
3.4.1. Φυσικοχημικές μέθοδοι	31
3.4.1.1. Πλύση εδάφους (Soil Washing)	32
3.4.1.2. Έκπλυση εδάφους (Soil Flushing)	33
3.4.1.3. Αντληση εδαφικού αέρα (Soil Vapor Extraction)	34
3.4.1.4. Ηλεκτροκινητική μέθοδος (Electrokinetics)	36
3.4.1.5. Σταθεροποίηση - Στερεοποίηση (Stabilization - Solidification)	38
3.4.2. Θερμικές μέθοδοι	39
3.4.2.1. Αποτέφρωση (Incineration)	40
3.4.2.2. Πυρόλυση (Pyrolysis)	41
3.4.2.3. Θερμική εκρόφηση (Thermal Desorption)	42
3.4.2.4. Υαλοποίηση (Vitrification)	43
3.4.2.5. Θέρμανση με ηλεκτρική αντίσταση	44
3.4.2.6. Εισαγωγή θερμού αέρα/ατμών (Enhanced Thermal SVE)	45
3.4.3. Βιολογικές μέθοδοι	46

4. Βιολογική εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών	47
4.1. Τεχνολογία βιοεξυγίανσης.....	47
4.2. Συνθήκες βιοαποκατάστασης	49
4.2.1. Βιολογικές προϋποθέσεις.....	50
4.2.2. Περιβαλλοντικές προϋποθέσεις.....	50
4.3. Αυθόρμητη και ενισχυμένη βιοαποδόμηση.....	53
4.4. Βιοαποδομήσιμοι ρύποι.....	54
4.5. Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα βιοεξυγίανσης.....	56
5. Τεχνολογίες βιοαποκατάστασης	58
5.1. Βιοαερισμός (Bioventing).....	58
5.2. Φυσική εξασθένηση (Natural attenuation)	61
5.3. Φυτοεξυγίανση (Phytoremediation)	63
5.4. Αγροκαλλιέργεια (Landfarming).....	66
5.5. Κομποστοποίηση (Composting).....	69
5.6. Βιοαντιδραστήρες (Bioreactors).....	72
6. Μικροβιακή οικολογία	74
6.1. Μικροοργανισμοί του εδάφους – Γενικά.....	74
6.1.1. Βακτήρια.....	74
6.1.2. Μύκητες.....	76
7. Βιοεξυγίανση με χρήση μυκήτων	80
7.1. Οι μύκητες ως συντελεστές αποδόμησης	80
7.2. Κατηγορίες λιγνινολυτικών μυκήτων.....	80
7.2.1. Μύκητες λευκής σήψης (white rot fungi).....	80
7.2.2. Μύκητες καστανόχρωμης σήψης (brown rot fungi).....	82
7.2.3. Μύκητες ελαφράς σήψης (soft rot fungi)	82
7.3. Λυγνινολυτικά ένζυμα και μηχανισμοί δράσης.....	83
7.3.1. Υπεροξειδάση της λιγνίνης (LiP)	84
7.3.2. Υπεροξειδάση του μαγγανίου (MnP)	85
7.3.3. Λακκάση (Lac)	86
7.4. Δυνατότητες βιοαποδόμησης οργανικών ρύπων από μύκητες λευκής σήψης	88
7.5. Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα των μυκήτων λευκής σήψης στην βιοαποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών.....	92
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	94
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	96

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1.1. Απογραφή ρυπασμένων περιοχών.....	14
Εικόνα 1.2. Κατανομή ρύπων στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα στην Ευρώπη όπως καταγράφηκε το 2011	21
Εικόνα 3.1. Ταξινόμηση των τεχνολογιών αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών ως προς τον τόπο εφαρμογής τους και ως προς τη φύση των μηχανισμών που εκμεταλλεύεται η κάθε μέθοδος και οι αντιπροσωπευτικές τους τεχνολογίες.....	30
Εικόνα 3.2. Διεργασία εδαφικής πλύσης	33
Εικόνα 3.3. Τυπική απεικόνιση τεχνολογία έκπλυσης εδάφους.....	34
Εικόνα 3.4. Σύστημα απορρύπανσης του εδάφους με την μέθοδο της αναρρόφησης υπόγειου αέρα	35
Εικόνα 3.5. Εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής μεθόδου σε ρυπασμένο έδαφος	37
Εικόνα 3.6. Τυπικό διάγραμμα ex situ διαδικασίας της τεχνολογίας σταθεροποίησης/στερεοποίησης	38
Εικόνα 3.7. Εφαρμογή της τεχνολογίας της αποτέφρωσης	40
Εικόνα 3.8. Εφαρμογή της τεχνολογίας της πυρόλυσης.....	41
Εικόνα 3.9. Εφαρμογή της τεχνολογίας της θερμικής εκρόφησης.....	42
Εικόνα 3.10. Εφαρμογή της τεχνολογίας υαλοποίησης.....	43
Εικόνα 3.11. Εφαρμογή της θερμικής τεχνολογίας με ηλεκτρική αντίσταση έξι φάσεων.....	44
Εικόνα 3.12. Τυπική διάταξη του συστήματος εισαγωγής θερμού αέρα	45
Εικόνα 5.1. Σχεδιασμός και πιλοτική δοκιμαστική κατασκευή συστήματος βιοαερισμού για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων από υδρογονάνθρακες στο Νέο Μεξικό.....	58
Εικόνα 5.2. Στρατηγική αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών ή υπόγειων υδάτων με την τεχνολογία της φυσικής εξασθένησης στις ΗΠΑ.....	61
Εικόνα 5.3. Οι μηχανισμοί με τους οποίους τα φυτά αντιμετωπίζουν τη ρύπανση.. ...	64
Εικόνα 5.4. Τυπική σχηματική παράσταση της τεχνολογίας της αγροκαλλιέργειας ...	66
Εικόνα 5.5. Τυπικό σύστημα κομποστοποίησης σε σειράδια	70
Εικόνα 5.6. Τυπικό σύστημα στατικών σωρών εδάφους για κομποστοποίηση	71
Εικόνα 5.7. Διάγραμμα ροής ενός τυπικού βιοαντιδραστήρα	73

Εικόνα 7.1. Αποσύνθεση ξύλου από μύκητες καστανόχρωμης σήψης, λευκής σήψης και μαλακής σήψης.....	83
---	----

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1.1. Φυσικοί και τεχνητοί ρύποι.....	17
Πίνακας 5.1. Σχεδιαστικά κριτήρια συστημάτων βιοαερισμού.....	60
Πίνακας 5.2. Παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της αγροκαλλιέργειας.....	67
Πίνακας 5.3. Βέλτιστες συνθήκες κομποστοποίησης.....	71
Πίνακας 6.1. Είδη Pseudomonas και οργανικές ενώσεις που αποδομούν.....	75
Πίνακας 6.2. Ταξινόμηση και ιδιότητες των μυκήτων	77

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 4.1. Αρχή της βιοαποδόμησης.....	48
Σχήμα 4.2. Το τρίγωνο της βιοαποδόμησης	49
Σχήμα 7.2. Καταλυτικός κύκλος της υπεροξειδάση της λιγνίνης (LiP)	85
Σχήμα 7.3. Καταλυτικός κύκλος της Λακκάση (Lac)..	87

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1. Ρυπασμένες περιοχές ανά 10.000 κατοίκους σε Ευρωπαϊκές χώρες..	13
Διάγραμμα 1.2. Εν δυνάμει ρυπασμένες περιοχές ανά 1.000 κατοίκους σε Ευρωπαϊκές χώρες.....	14
Διάγραμμα 3.1. Κατηγορίες μεθόδων αποκατάστασης που έχουν εφαρμοσθεί στις διάφορες ευρωπαϊκές χώρες.	46

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ποιότητα του περιβάλλοντος είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ποιότητα της ζωής. Το έδαφος ως δυναμικό οικοσύστημα αλληλεπιδρά με τα πετρώματα, το κλίμα, τους οργανισμούς και επιτελεί ύψιστης σημασίας για την ζωή και την επιβίωση λειτουργίες.

Από τις βασικότερες λειτουργίες που επιτελεί το έδαφος είναι η ικανότητα να στηρίζει τη βιοποικιλότητα, τη βιολογική δραστηριότητα και τη θρέψη των φυτικών οργανισμών, η ικανότητα διάσπασης και μετασχηματισμού των διάφορων ρυπογόνων ουσιών, η διατήρηση της φυσικής και πολιτιστικής κληρονομιάς, η ικανότητα ρύθμισης του υδρολογικού κύκλου, η συμμετοχή του στη ροή της ενέργεια κ.ά. (Αλιφραγκής, 2008). Ωστόσο, η πιο σημαντική του λειτουργία είναι η στήριξη της παραγωγικότητας που αποτελεί βασική αρχή για την επιβίωση του ανθρώπου. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η προστασία και η αιφορική διαχείριση των εδαφικών πόρων είναι ένα μείζον ζήτημα.

Τις τελευταίες δεκαετίες το εδαφικό οικοσύστημα έχει γίνει δέκτης σημαντικών περιβαλλοντικών πιέσεων προερχομένων από ποικίλες δραστηριότητες του ανθρώπου που σχετίζονται με την ανεξέλεγκτη παραγωγή ρύπων όπως οι λανθασμένες γεωργικές πρακτικές, η βιομηχανική δραστηριότητα, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η απόρριψη αστικών αποβλήτων κ.ά. (Blaylock and Huang, 2000; Cunningham et al., 1997; Gaymard, 1998; Nriagu, 1979; Raskin et al., 1994).

Το αποτέλεσμα της συνεχούς εισροής ρυπογόνων ουσιών στο έδαφος από τις δραστηριότητες αυτές είναι η συνεχής υποβάθμιση του με κατάληξη την πλήρη αποδιοργάνωση και καταστροφή του.

Η συνειδητοποίηση του μεγέθους της ρύπανσης του εδάφους και των κινδύνων που συνεπάγονται για τους οργανισμούς και την ανθρώπινη υγεία οδήγησαν στην διαμόρφωση νέων αντιλήψεων, στην εύρεση τρόπων και την ανάπτυξη μεθόδων και τεχνολογιών για την αναστροφή του προβλήματος και την αποκατάσταση της εδαφικής υγείας.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να παρουσιαστούν οι διάφορες τεχνολογίες και τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών με ιδιαίτερη έμφαση στις βιολογικές τεχνολογίες εξυγίανσης με χρησιμοποίηση μυκήτων.

1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ

Το έδαφος συνιστά κύριο αποδέκτη προϊόντων φυτικής και ζωικής προέλευσης καθώς και των μεταβολικών προϊόντων και υπολειμμάτων των οργανισμών που διαβιούν και αναπτύσσονται επάνω ή εντός του εδάφους. Παράλληλα όμως, αποτελεί και αποδέκτη διάφορων χημικών ουσιών, λυμάτων και απορριμμάτων ποικίλης σύστασης και προέλευσης. Η είσοδος αυτών των ουσιών στο έδαφος επηρεάζει σημαντικά όλους τους οργανισμούς και όλες τις μορφές ζωής (Παναγιωτόπουλος, 2010).

Με τον όρο «ρύπανση του εδάφους» καλείται η προσθήκη οπουδήποτε υλικού στο έδαφος το οποίο μπορεί να μειώσει την ικανότητά του να διατηρεί την ισορροπία της φύσης (Gardiner and Miller, 2004). Ακόμα, οι Kabata-Pendias and Pendias (2001) επισημαίνουν ότι η ρύπανση προκαλείται, όταν στοιχεία ή ουσίες ανιχνεύονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από το φυσιολογικό ως αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων και προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις στα συστατικά του εδάφους, στο περιβάλλον και στους οργανισμούς.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να γίνει διάκριση των όρων «ρύπανση του εδάφους» και «μόλυνση του εδάφους», καθώς πρόκειται για δύο διαφορετικές έννοιες που όμως πολλές φορές συγχέονται.

Με τον όρο «ρύπανση» αναφερόμαστε στην παρουσία χημικών ουσιών στο έδαφος εξαιτίας των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, ενώ με τον όρο «μόλυνση» αναφερόμαστε στην παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών στο έδαφος.

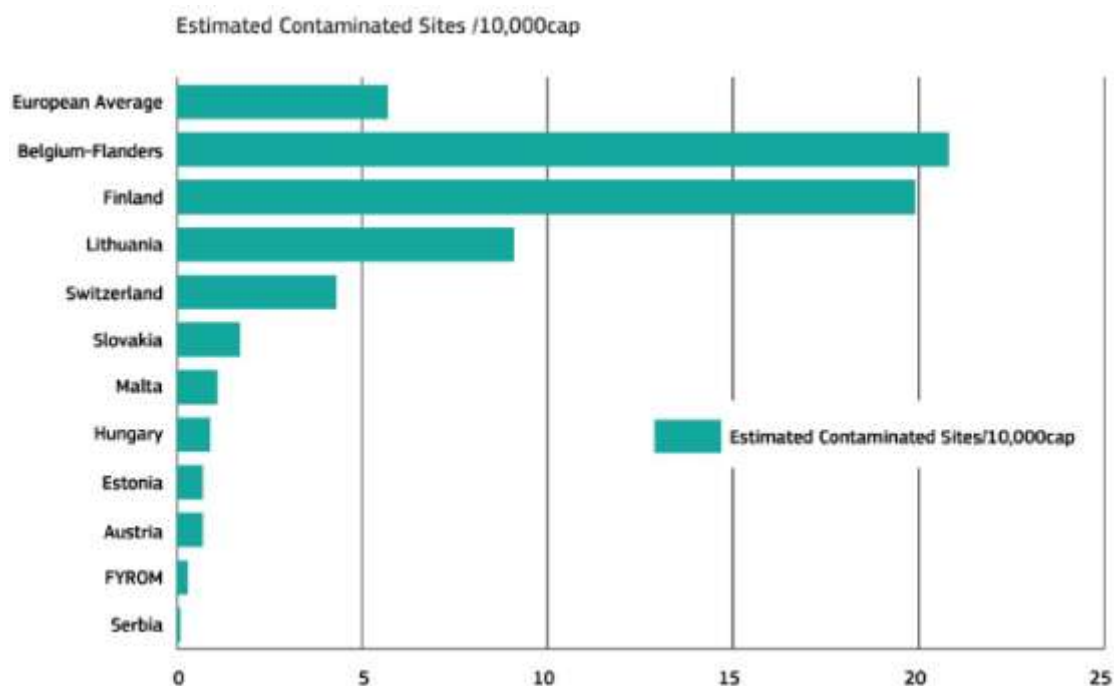
Το έδαφος διαθέτει μηχανισμούς «αυτο-καθαρισμού». Για παράδειγμα, προϊόντα οργανικής προέλευσης μπορούν να διασπαστούν μέσω της δράσης των μικροοργανισμών που απαντώνται σε αυτό. Όμως, η ικανότητα της φύσης να διατηρεί την ισορροπία δεν είναι ανεξάντλητη. Όταν οι συγκεντρώσεις των εισερχόμενων στο έδαφος ρυπογόνων ουσιών υπερβούν τα όρια της ρυθμιστικής ικανότητας της φύσης τότε αναφερόμαστε σε ρύπανση.

Η ρύπανση του εδάφους και κατ' επέκταση των υπόγειων υδάτων (σε αντίθεση με τη ρύπανση των επιφανειακών υδάτων και την ατμοσφαιρική ρύπανση) καθυστέρησε να αντιμετωπιστεί ως περιβαλλοντικό πρόβλημα, καθώς δεν γίνεται εύκολα αντιληπτή και ο ρυθμός εξάπλωσής της είναι αργός. Επιπλέον, η σύνδεση της ρύπανσης του εδάφους με τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία δεν είναι τόσο προφανής. Μάλιστα, ο επιστημονικός κλάδος αναγνώρισε σχετικά πρόσφατα

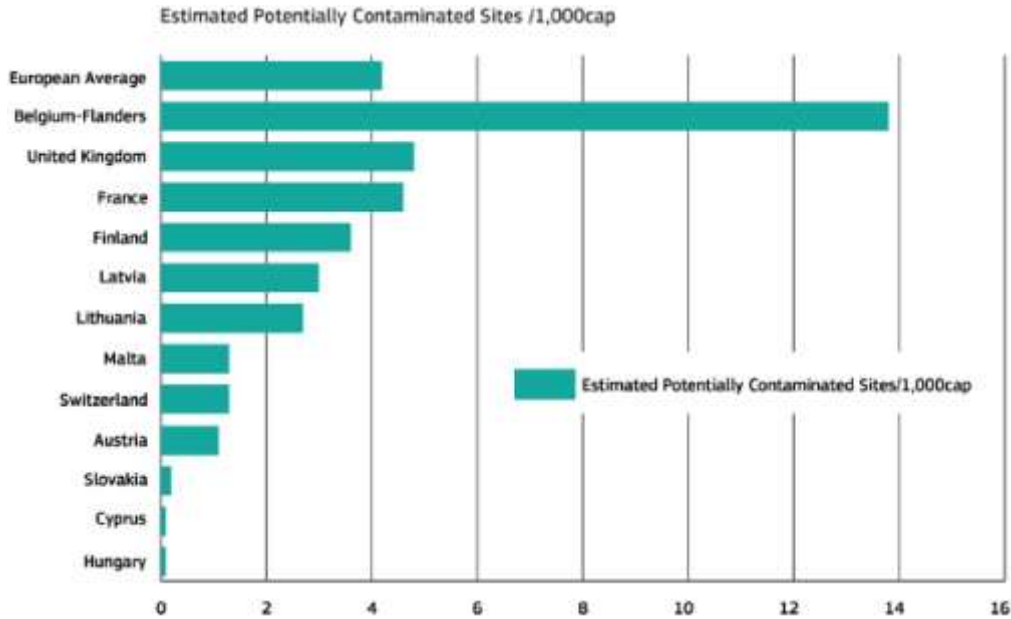
(τελευταίες δεκαετίες του 20^{ου} αιώνα) τους κινδύνους και τις επιπτώσεις της ρύπανσης του εδάφους στον άνθρωπο και στο περιβάλλον καθώς επίσης την ανάγκη να προστατευτεί και να διαχειριστεί το έδαφος ως ξεχωριστή οντότητα (Defra, 2001; EC, 2001).

Στη χώρα μας, η ευαισθητοποίηση σε θέματα που αφορούν την εδαφική ρύπανση και την ρύπανση των υπόγειων στρωμάτων έχει αρχίσει να διαφαίνεται τα τελευταία χρόνια. Η ευαισθητοποίηση αυτή πρακτικά συνδέεται με τον ορθό σχεδιασμό χώρων εναπόθεσης απορριμμάτων αλλά και την εξυγίανση των ρυπασμένων περιοχών.

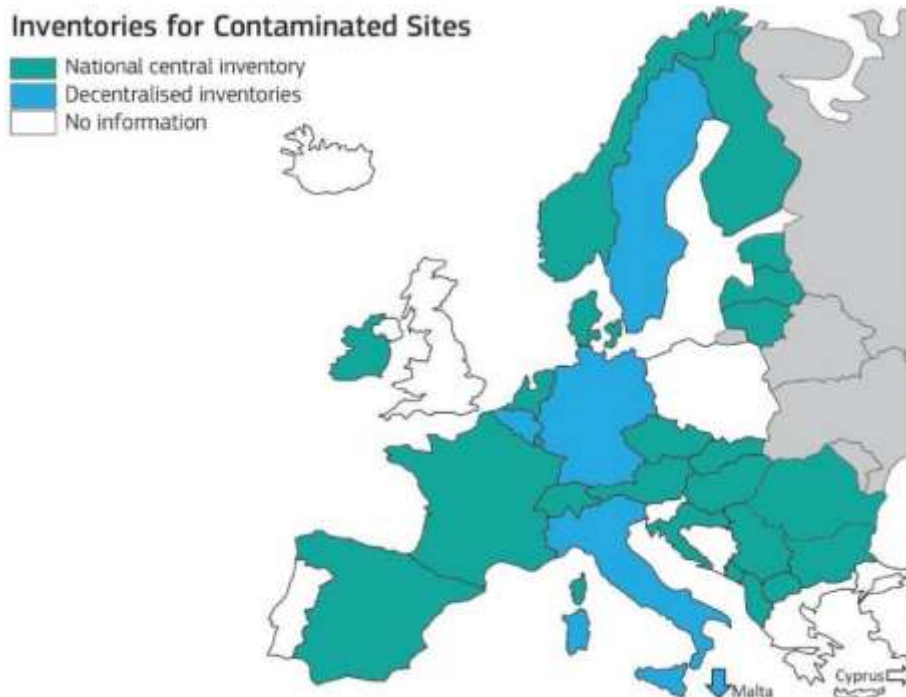
Στα παρακάτω διαγράμματα παρατηρούμε τις ρυπασμένες και τις εν δυνάμει ρυπασμένες περιοχές στις επιμέρους χώρες της Ευρώπης, ενώ στην εικόνα 1.1. παρατηρούμε τις χώρες που διαθέτουν απογραφή των ρυπασμένων περιοχών (σε εθνικό και περιφερειακό επίπεδο) όπως αποτυπώθηκε το 2014.



Διάγραμμα 1.1.: Ρυπασμένες περιοχές ανά 10.000 κατοίκους σε Ευρωπαϊκές χώρες. Ως ρυπασμένες περιοχές χαρακτηρίζονται οι καλά προσδιορισμένες περιοχές όπου η ρύπανση του εδάφους έχει επιβεβαιωθεί και παρουσιάζει δυνητικό κίνδυνο για τους ανθρώπους, το νερό, τα οικοσυστήματα κλπ. Πηγή: Joint Research Center, 2014



Διάγραμμα 1.2.: Εν δυνάμει ρυπασμένες περιοχές ανά 1.000 κατοίκους σε Ευρωπαϊκές χώρες. Ο όρος «εν δυνάμει ρυπασμένες περιοχές» αναφέρεται σε περιοχές όπου η ρύπανση υποψιάζεται, όμως δεν επαληθεύεται. Η διεξαγωγή ερευνών είναι απαραίτητη προκειμένου να προβλεφθεί ενδεχόμενος κίνδυνος Πηγή: Joint Research Center, 2014



Εικόνα 1.1.: Απογραφή ρυπασμένων περιοχών. Με πράσινο χρώμα εμφανίζονται οι χώρες οι οποίες έχουν δημιουργήσει κεντρική θέση εθνικής απογραφής δεδομένων για τις ρυπασμένες περιοχές, με μπλε εμφανίζονται οι χώρες των οποίων η απογραφή ρυπασμένων περιοχών βρίσκεται σε περιφερειακό επίπεδο, ενώ με άσπρο εμφανίζονται οι χώρες για τις οποίες δεν υπάρχουν πληροφορίες. Σημείωση: Στην Ελλάδα, η δημιουργία απογραφής δεδομένων σε περιφερειακό επίπεδο ήταν σε εξέλιξη το 2006, αλλά δεν υπάρχουν περισσότερες πληροφορίες σχετικά με αυτή τη συλλογή δεδομένων. Πηγή: Joint Research Center, 2014

1.1. Πηγές ρύπανσης εδάφους

Οι διάφορες πηγές που διοχετεύουν με ρύπους το εδαφικό περιβάλλον δύναται να κατηγοριοποιηθούν με βάση τη γεωμετρία τους και το ρυθμό με τον οποίο εκπέμπονται οι ρύποι. Έτσι έχουμε:

1.Κατηγοριοποίηση των πηγών ρύπανσης του εδάφους με κριτήριο τη γεωμετρία τους (Καλλέργης, 2004; LaGrega et al., 2001):

- ✓ Σημειακές ή εντοπισμένες πηγές (point source)
- ✓ Μη σημειακές ή διάχυτες πηγές (non- point source)

Σημειακές πηγές καλούνται εκείνες οι οποίες διοχετεύουν στο έδαφος ρύπους από διακριτά και εντοπισμένα σημεία. Το γεγονός αυτό παρέχει μια σχετική ευκολία για τον έλεγχο, την παρακολούθηση και την αντιμετώπιση της συγκεκριμένης ρύπανσης. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται οι χώροι ταφής απορριμμάτων, οι διαρροές από υπόγειες αποθήκες υδρογονανθράκων, η διάθεση αποβλήτων στο έδαφος, οι βιομηχανικές μονάδες κ.ά.

Μη σημειακές ή διάχυτες χαρακτηρίζονται οι διάφορες και διάσπαρτες πηγές οι οποίες ευθύνονται για την πρόκληση εκτεταμένης γεωμετρικά ρύπανσης. Λόγω της φύσης των διάχυτων πηγών ρύπανσης ο εντοπισμός τους είναι σχεδόν αδύνατος πράγμα που καθιστά δύσκολο και τον έλεγχο της ρύπανσης. Παραδείγματα διάχυτων πηγών ρύπανσης αποτελούν η χρήση λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων, οι ατμοσφαιρικές εναποθέσεις ρύπων κ.ά.

2.Κατηγοριοποίηση των πηγών ρύπανσης του εδάφους με κριτήριο το ρυθμό που εκπέμπονται οι ρύποι (Καλλέργης, 2004):

✓ Συνεχούς εκπομπής. Στην περίπτωση αυτή οι πηγές εκπέμπουν συνεχώς ρύπους με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις τους να παρουσιάζουν σταθερότητα ως προς το χρόνο.

✓ Στιγμιαίας εκπομπής. Εδώ ο ρύπος αποβάλλεται μία και μοναδική φορά και η διάρκεια εκπομπής του είναι πολύ μικρή. Έτσι, έχουμε σταθερή συγκέντρωση ρύπου αλλά για μικρό χρονικό διάστημα.

Οι πηγές ρύπανσης του εδάφους κατατάσσονται σε δύο ακόμα κατηγορίες ανάλογα με τον αν η εκπομπή τους οφείλεται σε φυσικές διεργασίες ή ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

1.1.1. Φυσικές πηγές ρύπανσης

Στις φυσικές πηγές εδαφικής ρύπανσης περιλαμβάνονται: η διάβρωση και η αποσάθρωση πετρωμάτων, τα ηφαίστεια, η συμπίεση του εδάφους, η μείωση της οργανικής ύλης, η μείωση της βιοποικιλότητας στο έδαφος, η αλάτωση, οι πλημμύρες, οι κατολισθήσεις κ.ά.

1.1.2. Ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης

Στη σύγχρονη εποχή πολλές και διάφορες πρακτικές του ανθρώπου μπορούν να επιφέρουν ανεπιθύμητες καταστάσεις και να επηρεάσουν αρνητικά τη λειτουργία του εδαφικού οικοσυστήματος. Έχουν εντοπιστεί περισσότερες από τριάντα διαφορετικές πηγές εδαφικής ρύπανσης από ανθρώπινες δραστηριότητες οι οποίες ευθύνονται για την παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων ρυπογόνων ουσιών που κατακλύζουν τον πλανήτη (Παπαδοπούλου, 2007).

Οι βασικότερες, λοιπόν, πηγές ρύπανσης του εδάφους που προκαλούνται από τον άνθρωπο είναι (US EPA, 1999):

- ☞ Οι Βιομηχανικές πηγές (στερεά, υγρά και αέρια βιομηχανικά απόβλητα)
- ☞ Οι Αστικές - Οικιακές πηγές (στερεά, υγρά και αέρια αστικά απόβλητα και απορρίμματα)
- ☞ Οι Γεωργικές - Κτηνοτροφικές πηγές (γεωργικά και κτηνοτροφικά απόβλητα, λιπάσματα, φυτοφάρμακα κ.ά.)
- ☞ Τα διάφορα μέσα μεταφοράς, τα έλαια, τα ελαστικά, οι μηχανές εσωτερικής καύσης κ.ά.
- ☞ Τα διάφορα ατυχήματα (π.χ. η περίπτωση του Τσέρνομπιλ και της Fucusima).

Οι εισερχόμενοι στο έδαφος ρύποι από τις ανθρώπινες δραστηριότητες ενώνονται με τα σωματίδια του εδάφους, είτε με φυσικό τρόπο είτε με μηχανικό, και παραμένουν σε αυτό για μεγάλα χρονικά διαστήματα ή βρίσκονται στους εδαφικούς πόρους και στα εδαφικά διαλύματα (US EPA, 1999).

Αποτέλεσμα της συνεχούς εισαγωγής ρυπογόνων ουσιών στο έδαφος είναι η υποβάθμισή του και κατ' επέκταση η υποβάθμιση του περιβάλλοντος που μπορεί να επιφέρει διαταραχές στην οικολογική ισορροπία, αρνητικές συνέπειες στην υγεία και στην ποιότητα ζωής.

1.2. Κατηγορίες ρύπων

Σύμφωνα με τους Παπαθεοδώρου και Φερεντίνιο (2004) ρύποι καλούνται οι ουσίες εκείνες που όταν απορρίπτονται στο περιβάλλον μπορούν να αλλοιώσουν τις φυσικοχημικές και βιολογικές παραμέτρους που το χαρακτηρίζουν.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι ταξινόμησης των ρύπων. Ένας πρώτος διαχωρισμός έχει να κάνει με το αν οι ρύποι που απαντώνται στο περιβάλλον είναι φυσικοί ή τεχνητοί.

Στους φυσικούς ρύπους εντάσσονται εκείνοι οι οποίοι είναι προϊόν φυσικών διεργασιών και αντιμετωπίζονται ως ρύποι μόνο όταν αυξηθεί η συγκέντρωσή τους λόγω μεσολάβησης του ανθρώπινου παράγοντα. Αντίθετα, στους τεχνητούς ρύπους εντάσσονται οι ρύποι εκείνοι που αποτελούν αποκλειστικό προϊόν και δημιούργημα του ανθρώπου. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται και ρύποι που απαντώνται στη φύση, όπως για παράδειγμα οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, διότι η απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον οφείλεται κυρίως στις δραστηριότητες του ανθρώπου.

Πίνακας 1.1.:Φυσικοί και τεχνητοί ρύποι. πηγή: Παπαθεοδώρου και Φερεντίνιος, 2004

ΦΥΣΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ	ΤΕΧΝΗΤΟΙ ΡΥΠΟΙ
Ανόργανα σωματίδια	Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες
Θρεπτικές ουσίες	Πολυχλωριωμένες διφαινόλες (PCBs)
Πετρέλαια	Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs)
Βαρέα μέταλλα	Οργανομεταλλικά χρώματα
Ραδιενεργά στοιχεία	Οικιακά/Καταναλωτικά απόβλητα
Παθογόνοι μικροοργανισμοί	

Άλλος ένας τρόπος ταξινόμησης εντάσσει τους ρύπους σε δύο κατηγορίες:

α) τους άφθαρτους ή διατηρητέους οι οποίοι δεν αποσυντίθεται από καμία διεργασία (φυσική, χημική, βιολογική). Στην κατηγορία αυτή συναντάμε τα βαρέα μέταλλα, τους τεχνητούς ρύπους, τις ραδιενεργές ουσίες καθώς επίσης και τα οικιακά/καταναλωτικά στερεά απόβλητα.

β) τους αποσυντιθέμενους ή αναλώσιμους οι οποίοι μπορούν να αποσυντεθούν μέσω της μικροβιακής δραστηριότητας με τη βοήθεια του οξυγόνου. Τέτοιοι ρύποι είναι τα πετρέλαια, οι οργανικές ενώσεις και οι θρεπτικές ουσίες.

Ακόμα, οι ρύποι με βάση την ανθρώπινη δραστηριότητα ταξινομούνται ως εξής: αστικά/βιομηχανικά υγρά απόβλητα, γεωργικά/κτηνοτροφικά απόβλητα, μεταλλουργικά/μεταλλευτικά απόβλητα, οικιακά/καταναλωτικά απόβλητα και απόβλητα από εργοστάσια παραγωγής ενέργειας (Παπαθεοδώρου και Φερεντίνος, 2004).

Τέλος, οι ρύποι κατατάσσονται στις εξής τέσσερις κατηγορίες με βάση τη χημική/βιολογική τους σύσταση (Καλλέργης, 2004):

- ❖ Οργανικοί ρύποι (παρασιτοκτόνα, υδρογονάνθρακες, επιφανειοδραστικές ουσίες κ.ά.)
- ❖ Ανόργανοι ρύποι (βαρέα μέταλλα π.χ. Hg, Cd, Pb, As κ.ά., τα περιεχόμενα στα λιπάσματα ανόργανα άλατα κ.ά.)
- ❖ Ραδιενεργοί ρύποι (π.χ. ραδόνιο)
- ❖ Μικροβιακοί και ιικοί ρύποι

1.2.1. Οργανικοί ρύποι

Οι οργανικοί ρύποι διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες (Καλλέργης, 2004):

☞ Στους πτητικούς οργανικούς ρύπους, οι οποίοι είναι μικρού μοριακού βάρους ενώσεις που χαρακτηρίζονται από υψηλή διαλυτότητα στο νερό και παρουσιάζουν υψηλή τάση ατμών με αποτέλεσμα την ταχεία εξάτμισή τους.

☞ Στους ημι-πτητικούς οργανικούς ρύπους, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από χαμηλή πτητικότητα. Οι ρύποι αυτής της κατηγορίας διαφέρουν ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες από τους υπόλοιπους. Ημι-πτητικοί οργανικοί ρύποι είναι οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, μερικοί εστέρες, οι αιθέρες κ.ά.

☞ Στους μη πτητικούς οργανικούς ρύπους, οι οποίοι ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζουν από μικρή ως μηδενική πτητικότητα.

1.2.1.1. Επίμονοι οργανικοί ρύποι

Επίμονοι οργανικοί ρύποι καλούνται οι ρύποι εκείνοι των οποίων η ανθεκτικότητα στο έδαφος είναι γενικώς υψηλή. Χαρακτηρίζονται από τις τοξικές τους ιδιότητες, την εξαιρετική χημική τους σταθερότητα, τη χαμηλή διαλυτότά τους στο νερό, τη δύσκολη αποδόμησή τους (χημική, βιολογική, φωτολυτική) και τους μεγάλους χρόνους παραμονής στο περιβάλλον.

Ακόμα, οι επίμονοι οργανικοί ρύποι χαρακτηρίζονται από την ιδιότητά τους να συσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς των οργανισμών με αποτέλεσμα να καταλήγουν στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφικής αλυσίδας (βιομεγέθυνση) με σοβαρές επιπτώσεις για την υγεία (μεταλλάξεις, καρκινογενέσεις, τερατογενέσεις) (Δρίτσα, 2006). Οι επίμονοι οργανικοί ρύποι αφορούν ένα μεγάλο πλήθος ενώσεων διαφορετικών κατηγοριών με προέλευση τόσο από ανθρωπογενείς πηγές όσο και από φυσικές. Οι βασικές κατηγορίες επίμονων οργανικών ενώσεων είναι οι εξής:

- ❖ Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs)
- ❖ Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)
- ❖ Διοξίνες (PCDDs) και Φουράνια (PCDFs)
- ❖ Οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα (OCPs)

Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs)

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) είναι χημικές ενώσεις που αποτελούνται από έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους και περιέχουν στο μόριό τους υδρογόνο και άνθρακα. Αποτελούν φυσικό συστατικό του πετρελαίου και μπορούν επίσης να παραχθούν από φυτικούς οργανισμούς, από βακτήρια, από ηφαιστειακή δραστηριότητα και από πυρκαγιές. Η συγκέντρωση που παράγεται από τις παραπάνω δραστηριότητες είναι εξαιρετικά χαμηλή. Οι PAHs εντάσσονται στους τεχνητούς ρύπους λόγω της υψηλής συγκέντρωσης που εισέρχεται στο περιβάλλον από διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες (Παπαθεοδώρου και Φερεντίνος, 2004).

Η κυριότερη πηγή απελευθέρωσης PAHs είναι η βιομηχανία πετρελαίου. Επίσης, δραστηριότητες όπως η καύση στερεών απορριμμάτων, η καύση ορυκτών καυσίμων, η επάλειψη της ξυλείας με πίσσα, η παραγωγή αερίου και γαιάνθρακα κ.ά., έχουν σαν αποτέλεσμα την εκπομπή τους στο περιβάλλον (Juhasz and Naidu, 2000; Seo et al., 2009).

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως και τα PCBs είναι επιζήμια για τον ανθρώπινο οργανισμό καθώς η δράση τους είναι μεταλλαξιογόνος και καρκινογόνος.

Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)

Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) είναι συνθετικές οργανικές ενώσεις και δεν έχουν καμιά φυσική πηγή προέλευσης. Αποτελούνται από δύο βενζολικούς

δακτυλίους, οι οποίοι συνδέονται με έναν απλό δεσμό C-C (άνθρακα - άνθρακα), και προκύπτουν από την αντικατάσταση μερικών ή όλων των ατόμων υδρογόνου των δακτυλίων με άτομα χλωρίου (Borlakoglu and Haegel, 1991). Πρόκειται για ρύπους εξαιρετικά ανθεκτικούς που χρησιμοποιούνται σε πυκνωτές και μετασχηματιστές ως διηλεκτρικά υγρά, καθώς και στη βιομηχανία χρωμάτων, πλαστικών και κολλητικών ουσιών. Τα PCBs συσσωρεύονται στο περιβάλλον και στους οργανισμούς με σοβαρούς κινδύνους για την υγεία π.χ. η κατανάλωση μολυσμένων ψαριών από εγκύους ενέχει σοβαρούς κινδύνους για τη σωματική και πνευματική ανάπτυξη των παιδιών (Καλλέργης, 2004; Παπαθεοδώρου και Φερεντίνος, 2004).

Πολυχλωριωμένες διοξίνες (PCDDs) και φουράνια (PCDFs)

Οι πολυχλωριωμένες διοξίνες (PCDDs) και τα πολυχλωριωμένα φουράνια (PCDFs) είναι επίσης συνθετικές οργανικές ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο, οξυγόνο, άνθρακα και χλώριο. Διαφοροποιούνται ανάλογα με την θέση και τον αριθμό των ατόμων χλωρίου τα οποία περιέχουν υποκαταστημένα στο μόριό τους. Αποτελούν ανεπιθύμητα παραπροϊόντα που προκύπτουν από τις βιομηχανικές δραστηριότητες, τις καύσεις αστικών και νοσοκομειακών απορριμμάτων και πετρελαίου. Τέλος, οι διοξίνες φαίνεται να προκαλούν ενδοκρινολογικές διαταραχές και ανωμαλίες στον ανθρώπινο οργανισμό (Καλλέργης, 2004).

Οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα (OCPs)

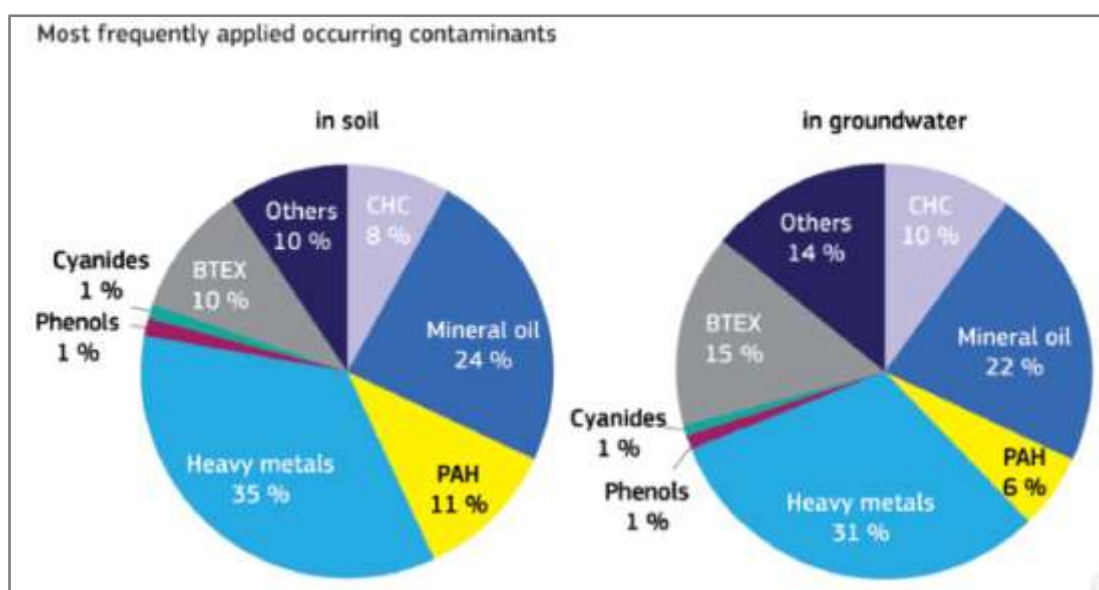
Τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται ως εντομοκτόνα και ανήκουν στις επίμονες οργανικές ενώσεις. Παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στην υδρόλυση και την οξειδωση καθώς επίσης προσροφώνται στα ιζήματα, στα εδαφικά και στα αιωρούμενα σωματίδια, ενώ η βιοδιάσπασή τους είναι δύσκολη. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να προκαλέσουν ανεπιθύμητες παρενέργειες στον άνθρωπο λόγω της ιδιότητάς τους να συσσωρεύονται και να συγκεντρώνονται στο λιπώδη ιστό των ζωντανών οργανισμών (Δρίτσα, 2006).

1.2.2. Ανόργανοι ρύποι

Οι ανόργανοι ρύποι αποτελούν μια μικρότερη ομάδα ρύπων από αυτή των οργανικών. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται τα βαρέα μέταλλα, τα θρεπτικά (ενώσεις αζώτου και φωσφόρου), τα ραδιοϊσότοπα και τα αμέταλλα.

Ειδικότερα για τα βαρέα μέταλλα (εκείνα που εμφανίζουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου (Fe)), ορισμένα από αυτά χαρακτηρίζονται από τη μεγάλη τοξικότητά τους, όπως για παράδειγμα ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), το κάδμιο (Cd), το αρσενικό (As) κ.ά. Τα μέταλλα αυτά συσσωρεύονται στους ιστούς των οργανισμών χωρίς διασπώνται, με αποτέλεσμα την πρόκληση σοβαρών βλαβών στους ίδιους, αλλά και στον άνθρωπο.

Οι πηγές προέλευσής τους είναι τόσο φυσικές (διάσπαση ορυκτών, διάβρωση πετρωμάτων κ.ά.) όσο και ανθρωπογενείς (απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων, αστικών λυμάτων κ.ά.).



Εικόνα 1.2.: Κατανομή ρύπων στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα στην Ευρώπη όπως καταγράφηκε το 2011.

Παρατήρηση: Οι κύριες κατηγορίες ρύπων, τόσο στα εδάφη όσο και στα ύδατα, είναι τα βαρέα μέταλλα και τα ορυκτέλαια, ενώ οι φαινόλες και τα κυανίδια δεν συμβάλουν σημαντικά στο συνολικό ρυπαντικό φορτίο. Ακόμα, παρατηρούμε πως η κατανομή των ρύπων και στα δύο μέσα (έδαφος, νερό) είναι παρόμοια.

Συντομογραφίες: BTEX: Benzene, Ethylbenzene, Toluene, Xylene, CHC: Chlorinated Hydrocarbons, PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Πηγή: Joint Research Center, 2014

1.3. Τα προβλήματα των ρυπασμένων εδαφών

Ως ποιότητα του εδάφους μπορεί να οριστεί η ικανότητα του να στηρίζει την αειφορική παραγωγικότητα (φυτική και ζωική), να διατηρεί και να βελτιώνει την υδατική και ατμοσφαιρική ποιότητα και να προστατεύει την υγεία των ανθρώπων και των ζώων (Karlen et al., 1997).

Η μείωση της εδαφικής ποιότητας έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό των εδαφικών λειτουργιών και συνεπώς την υποβάθμισή του. Με τον όρο υποβάθμιση

εννοούμε τη μείωση της ικανότητας ανάκαμψης και της παραγωγικότητας του εδάφους σε τέτοιο βαθμό ώστε να μην είναι αναστρέψιμη με την αναίρεση της αιτίας και προκαλείται ή ενισχύεται από τις ανθρώπινες πρακτικές.

Τα βασικότερα προβλήματα που παρουσιάζονται σε ρυπασμένα εδάφη είναι (Αλιφραγκής κ.ά., 2014):

- Υπερβολικά υψηλές τιμές pH
- Διατάραξη και μείωση των θρεπτικών συστατικών (άζωτο, φώσφορος)
- Έλλειψη οργανικής ουσίας
- Μειωμένη ικανότητα υδατοσυγκράτησης
- Μειωμένη ικανότητα κατιονικής ανταλλαγής
- Υψηλή τοξικότητα λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων και μεταλλοειδών
- Μειωμένη βιολογική δραστηριότητα
- Μείωση της γονιμότητας του εδάφους

Επιπλέον, η ρύπανση του εδάφους είναι υπεύθυνη και για την υποβάθμιση της ποιότητας του νερού και του αέρα, καθώς και της βιοποικιλότητας, ενώ επηρεάζει αρνητικά τον ανθρώπινο οργανισμό ο οποίος εκτίθεται στους εδαφικούς ρύπους μέσω της δερματικής επαφής, της διατροφής και της εισπνοής.

1.4. Αναγκαιότητα την εξυγίανσης των εδαφών

Το έδαφος αποτελεί ένα περιορισμένο και μη ανανεώσιμο φυσικό πόρο που όταν υποβαθμιστεί σε μεγάλο βαθμό δεν είναι εύκολη η αποκατάστασή του. Διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο για την επιβίωση του ανθρώπου αφού αυτή συνδέεται άμεσα με τη διατήρηση της παραγωγικότητάς του. Ακόμα, επιτελεί σημαντικές και σύνθετες λειτουργίες δρώντας ως φίλτρο, ως ρυθμιστής, ως σύστημα αποθήκευσης και μετασχηματισμού, προστατεύοντας έτσι το παγκόσμιο οικοσύστημα. Οι εδαφικές λειτουργίες όμως, δεν είναι ανεξάντλητες, αλλά είναι αποτελεσματικές εφόσον οι ιδιότητες του εδάφους η φυσική ισορροπία διατηρούνται (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

Ο όρος εξυγίανση αναφέρεται στην προσπάθεια επίτευξης μιας σταθερής κατάστασης σε μια ρυπασμένη περιοχή και στην αποκατάσταση/επαναφορά των εδαφικών λειτουργιών.

Οι πολλαπλές δυσμενείς επιπτώσεις της ρύπανσης στην ποιότητα των υδάτων, στη χλωρίδα και στην πανίδα, στην υγεία του ανθρώπου, στην αισθητική υποβάθμιση του περιβάλλοντος, στην μείωση της αξίας των εδαφικών πόρων, στον περιορισμό των χρήσεων γης κ.ά. είναι οι βασικότεροι λόγοι που καθιστούν επιτακτική ανάγκη την εξυγίανση των ρυπασμένων εδαφών (Βουλγαρίδου, 2015).

Η ρύπανση των εδαφών και του περιβάλλοντος γενικότερα είναι ένα παγκόσμιο πρόβλημα που οδήγησε σταδιακά στην ανάπτυξη διεθνούς και εθνικής νομοθεσίας για την αντιμετώπισή του. Τα τελευταία χρόνια έχουν κάνει την εμφάνισή τους τεχνολογίες σχετιζόμενες με την αποκατάσταση/εξυγίανση των εδαφών και οι οποίες στηρίζονται σε φυσικοχημικές, θερμικές και βιολογικές διεργασίες. Στα επόμενα κεφάλαια θα γίνει μια εκτενής αναφορά στις τεχνολογίες εξυγίανσης των εδαφών, με ιδιαίτερη έμφαση στις τεχνολογίες βιολογικής εξυγίανσης μέσω μυκήτων.

2. ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

2.1. Ευρωπαϊκή Νομοθεσία για την εξυγίανση ρυπασμένων χώρων

Οι επιπτώσεις της ρύπανσης των εδαφών και του περιβάλλοντος κατ' επέκταση, άρχισαν να απασχολούν την Ευρωπαϊκή κοινότητα σχετικά πρόσφατα. Από τη συνειδητοποίηση του προβλήματος, κρίθηκε επιτακτική ανάγκη ανάπτυξης στόχων περιβαλλοντικής πολιτικής της Ε.Ε. οι οποίοι καθορίζονται μέσα από υλοποίηση Προγραμμάτων Δράσης για το Περιβάλλον.

Από το 1973 ως το 2012 έχουν υλοποιηθεί συνολικά έξι προγράμματα δράσης για το περιβάλλον μέσα από τα οποία αναγνωρίζεται η ανάγκη ελέγχου σε κοινοτικό επίπεδο για την αντιμετώπιση του προβλήματος, η αναγκαιότητα να παρθούν μέτρα ενάντια στην υποβάθμιση του περιβάλλοντος καθώς και μέτρα με στόχο την αειφορία. Επίσης, θεσπίζονται οδηγίες για αρκετά περιβαλλοντικά προβλήματα συμπεριλαμβανόμενων των αποβλήτων, δίνεται βαρύτητα στην πρόληψη, στην επαναχρησιμοποίηση, την ανακύκλωση και στην ανάπτυξη διεθνούς συνεργασίας. Το έβδομο πρόγραμμα δράσης για το περιβάλλον αφορά τα έτη 2013 έως 2020 και θέτει ως σημαντική προτεραιότητα τα απόβλητα δίνοντας βαρύτητα στη μετατροπή τους και στην κατάργηση επιζήμιων πρακτικών και σπαταλών.

Όσον αφορά τη διαχείριση και αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών η Ευρωπαϊκή νομοθεσία ακολουθεί τη νομοθεσία περί διαχείρισης των αποβλήτων. Σημαντική οδηγία προς αυτήν την κατεύθυνση αποτέλεσε η οδηγία 75/442/ΕΟΚ που ήταν η βάση για την ύπαρξη και άλλων οδηγιών και η οποία καταργήθηκε από την οδηγία 2006/12/ΕΚ *«περί των στερεών αποβλήτων»*.

Άλλη μια σημαντική οδηγία αποτελεί η οδηγία πλαίσιο 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα όπου ενσωματώθηκε η οδηγία 91/689/ΕΟΚ για τα επικίνδυνα απόβλητα και στην οποία τονίζεται η σημαντικότητα της ορθολογικής διαχείρισης των αποβλήτων καθώς επίσης ενθαρρύνεται η θέσπιση ιεράρχηση των αποβλήτων.

Ακόμα, υπήρξε ανάγκη για την σύνταξη ενός καταλόγου αποβλήτων ο οποίος υλοποιήθηκε μέσα από την απόφαση 2000/532/ΕΚ όπως αυτή τροποποιήθηκε με την απόφαση 2001/118/ΕΚ και αφορά διάφορες κατηγορίες αποβλήτων καθώς επίσης γίνεται επισήμανση των επικινδύνων αποβλήτων.

Επιπλέον, η Ευρωπαϊκή ένωση έχει θεσμοθετήσει ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο περιβαλλοντικής πολιτικής για την προστασία των υδάτων με την οδηγία 2000/60/ΕΚ η οποία αφορά και το έδαφος μιας και η ποιότητά του είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με

την ποιότητα των υδάτων. Η οδηγία αυτή ενσωματώθηκε στο εθνικό δίκαιο με τον Ν.3199/03 (ΦΕΚ 280/Α/9-12-2003). Άλλη μια σημαντική οδηγία που αφορά τα υπόγεια ύδατα είναι η οδηγία 2006/118/ΕΚ με την οποία θεσπίζονται μέτρα για τον περιορισμό των εισερχόμενων ρυπαντών σε αυτά και την προστασία τους.

Τέλος, παρόλο που η Ευρωπαϊκή νομοθεσία περιλαμβάνει σχετικές διατάξεις ωστόσο δεν υπάρχει ειδική νομοθεσία σχετικά με την προστασία των εδαφών. Έτσι, με την οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου COM/2006/0232 final- COD 2006/0086 επιχειρείται η κάλυψη του κενού αυτού.

Στόχος της οδηγίας είναι η ύπαρξη κοινής πολιτικής στρατηγικής για τα εδάφη, η ανάπτυξη προληπτικών δράσεων, η καταγραφή υπό μορφή καταλόγου των ρυπασμένων περιοχών και η ανάταξή τους καθώς επίσης η αποκατάσταση των ζημιών που έχει υποστεί το περιβάλλον υιοθετώντας την αρχή "ο ρυπαίνων πληρώνει" (COM/2006/0232 final- COD 2006/0086).

2.2. Εθνική Νομοθεσία για την εξυγίανση ρυπασμένων χώρων

Στην Ελλάδα δεν υπάρχει μέχρι σήμερα ειδικό νομοθετικό πλαίσιο που να αφορά την προστασία των εδαφών και την εξυγίανση των ρυπασμένων περιοχών, ωστόσο τα ζητήματα αυτά καλύπτονται από τη νομοθεσία περί προστασίας του περιβάλλοντος, τη διαχείριση των αποβλήτων και υδάτων. Συγκεκριμένα, η εθνική νομοθεσία ακολουθεί πλήρως τις βασικές αρχές και στόχους της Κοινοτικής στρατηγικής.

Η αρχή για την ανάπτυξη της περιβαλλοντικής πολιτικής στην Ελλάδα έγινε με το Ν. 1650/1986 (ΦΕΚ 160/Α/16-10-86) «για την προστασία του περιβάλλοντος» όπως τροποποιήθηκε με το Ν. 3010/2002 (ΦΕΚ 91/Α/25-4-2002).

Στη συνέχεια ακολούθησαν αρκετές Υπουργικές Αποφάσεις οι βασικότερες εκ των οποίων δίνονται υπό μορφή λίστας (Γενική Γραμματεία Πολιτικής Προστασίας, 2013):

☞ ΚΥΑ 13588/725/2006 «Μέτρα όροι και περιορισμοί για τη διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ «για τα επικίνδυνα απόβλητα» του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 1991. Αντικατάσταση της υπ αριθ. 19396/1546/1997 κοινή υπουργική απόφαση «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων» (Β'604)» όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει (ΦΕΚ 383/Β/28-3-2006).

☞ ΚΥΑ 24944/1159/2006 «Έγκριση Γενικών Τεχνικών Προδιαγραφών για την διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων σύμφωνα με το άρθρο 5 (παρ. Β) της υπ' αριθμ. 13588/725 κοινή υπουργική απόφαση «Μέτρα όροι και περιορισμοί για την διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων κ.λπ.» (Β'383) και σε συμμόρφωση με τις διατάξεις του άρθρου 7 (παρ. 1) της οδηγίας 91/156/ΕΚ του Συμβουλίου της 18ης Μαρτίου 1991», όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει (ΦΕΚ 791/Β/30-06-2006).

Στην παρούσα ΚΥΑ δίνονται προδιαγραφές για την σύνταξη μελετών που αφορούν την εξυγίανση/αποκατάσταση εδαφών μολυσμένων με επικίνδυνα απόβλητα.

☞ Ν. 4042/2012 «Ποινική προστασία του περιβάλλοντος – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/99/ΕΚ – Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ – Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής», όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει (ΦΕΚ 24/Α/13-2-2012).

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι με την ΚΥΑ 62952/5384/2016 υπογράφηκε η «Έγκριση Εθνικού Σχεδίου Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΕΣΔΕΑ), σύμφωνα με το άρθρο 31 του ν. 4342/2015», η οποία στοχεύει στην ορθολογική διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων προκειμένου αφενός να ελαττωθούν οι αρνητικές επιπτώσεις για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία και αφετέρου να υπάρξει θετική συνεισφορά στην οικονομία και την κοινωνία (ΦΕΚ 4326/Β/30-12-2016).

Άλλες Υπουργικές Αποφάσεις που ρυθμίζουν επιμέρους ζητήματα είναι:

☞ ΚΥΑ 26857/553/88 η οποία καθορίζει τα μέτρα για την προστασία των υπόγειων υδάτων (ΦΕΚ 196/Β/6-4-88).

☞ ΚΥΑ 80568/4225/1991 που ρυθμίζει θέματα «σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος και ιδίως του εδάφους κατά την χρησιμοποίηση της ιλύος καθαρισμού λυμάτων στη γεωργία» (ΦΕΚ 641/Β/7-08-1991).

☞ ΚΥΑ 114218/1997 στην οποία γίνεται αναφορά των προδιαγραφών για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων (ΦΕΚ 1016/Β/17-11-1997).

☞ ΚΥΑ 50910/2727/2003 με την οποία παρέχει τους όρους και τα μέτρα για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων (ΦΕΚ 1909/Β/22-12-2003).

Τέλος, ισχύουν: η ΚΥΑ 39626/2208/Ε130/2009 όπου καθορίζονται τα μέτρα προστασίας υπόγειων υδάτων (ΦΕΚ 2075/Β/25-9-2009) και η ΚΥΑ 1811/2011 με την οποία ορίζονται οι ανώτερες αποδεκτές τιμές των συγκεντρώσεων συγκεκριμένων ρύπων στα υπόγεια ύδατα (ΦΕΚ 3322/Β/30-12-2011), και οι οποίες

είναι απόρροια της συμμόρφωσης της Εθνικής νομοθεσίας με την Οδηγία 2006/118/ΕΚ καθώς επίσης ισχύει και το Π.Δ. 148/2009 περί περιβαλλοντικής ευθύνης (ΦΕΚ 190/Α/29-9-2009).

3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ/ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ

3.1. Γενικά

Η ρύπανση του εδάφους ως επακόλουθο φυσικών αλλά πρωτίστως ανθρωπογενών δραστηριοτήτων είναι ένα υπαρκτό πρόβλημα το οποίο έχει πάρει τεράστιες διαστάσεις εξαιτίας των πολλών δυσμενών επιπτώσεων που επιφέρει τόσο στο οικοσύστημα όσο και στην υγεία των ανθρώπων. Επιτακτική ανάγκη λοιπόν ήταν η εύρεση τρόπων και η ανάπτυξη μεθόδων και τεχνολογιών για την αναστροφή του προβλήματος αυτού και την αποκατάσταση της εδαφικής υγείας.

Με τον όρο «αποκατάσταση εδαφών» αναφερόμαστε στις ενέργειες εκείνες που έχουν ως στόχο την ανόρθωση των λειτουργιών του εδαφικού συστήματος που έχουν υποβαθμιστεί μέσω επικουρικών εισροών (φυσικών, βιολογικών, χημικών) (Wuana and Okieimen, 2001). Εναλλακτικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι η αποκατάσταση των εδαφών στοχεύει στη ύπαρξη ενός συστήματος που παρουσιάζει ανθεκτικότητα στις διαταραχές και μπορεί να αυτοσυντηρηθεί χωρίς παρεμβάσεις.

Κύριο άξονα στη διαχείριση ρυπασμένων εδαφών αποτελούν (Env.Tech., 1999; Fernandez Rodrigues et al., 2014):

- ☞ ο εντοπισμός των εδαφών με ρύπανση και η εκτίμηση της υπάρχουσας κατάστασης
- ☞ η επιλογή της μεθόδου εξυγίανσης
- ☞ η παρακολούθηση που λαμβάνει χώρα μετά την εξυγίανση και η πιστοποίηση αποτελεσμάτων

3.2. Ταξινόμηση των τεχνολογιών εξυγίανσης

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την εξυγίανση των εδαφών μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες κατηγορίες βάσει ορισμένων κριτηρίων όπως για παράδειγμα το σημείο εφαρμογής τους, την φύση των μηχανισμών που αξιοποιούνται από κάθε τεχνολογία και η στρατηγική εξυγίανσης που ακολουθείται.

Το πρώτο κριτήριο ταξινόμησης των τεχνολογιών αφορά τον τόπο εφαρμογής της κάθε μεθόδου και αν απαιτείται μετακίνηση του προς επεξεργασία εδάφους ή όχι. Με βάση αυτό οι τεχνολογίες ταξινομούνται σε δύο (2) κατηγορίες:

- ☞ Στις in – situ τεχνολογίες οι οποίες εφαρμόζονται επιτόπου στο πεδίο χωρίς μετακίνηση του προς επεξεργασία εδάφους.

☞ Στις ex – situ (εκτός τόπου) τεχνολογίες οι οποίες απαιτούν την εκσκαφή και την μεταφορά του προς επεξεργασία εδάφους. Η επεξεργασία λαμβάνει χώρα είτε κοντά στη ρυπασμένη περιοχή (on- site remediation) είτε σε άλλη περιοχή και σε ειδικές εγκαταστάσεις (off –site remediation) (Rehm et all., 2000; Ρήγας, 2010).

Με τις εκτός τόπου τεχνολογίες εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών επιτυγχάνονται οι βέλτιστες συνθήκες κατά τη διάρκεια της εφαρμογής τους, υπάρχει δυνατότητα ελέγχου για ενδεχόμενη διάδοση των ρύπων. Επιπλέον, επιτυγχάνεται μικρότερος χρόνος εξυγίανσης και ομοιόμορφη αποκατάσταση. Ωστόσο το βασικό τους μειονέκτημα είναι το υψηλό τους κόστος εξαιτίας της απαίτησης εκσκαφής του εδάφους.

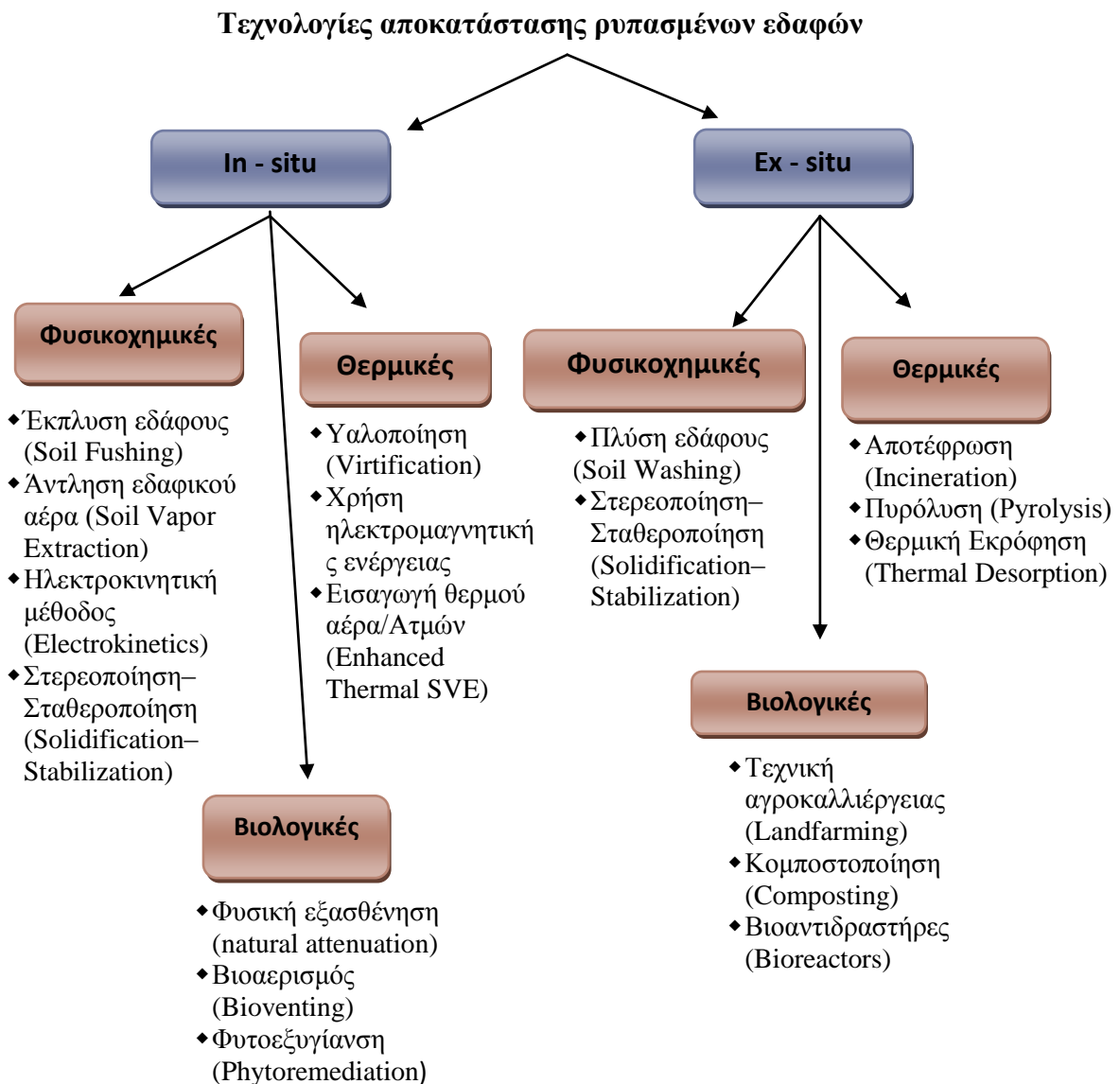
Σε αντίθεση με τις εκτός τόπου τεχνολογίες, οι επιτόπου - με δεδομένο ότι η επεξεργασία του εδάφους γίνεται απευθείας στο πεδίο - εμφανίζονται περισσότερο κερδοφόρες, παρεμβαίνουν ελάχιστα στο περιβάλλον και η πιθανότητα έκθεσης των ανθρώπων και του περιβάλλοντος στους εκάστοτε ρύπους είναι μειωμένη.

Παρά τα θετικά αυτά χαρακτηριστικά οι επιτόπου τεχνολογίες εμφανίζουν και ορισμένα μειονεκτήματα που περιλαμβάνουν: α) τον μεγάλο χρόνο εξυγίανσης που απαιτείται, β) τα χαρακτηριστικά της προς εξυγίανση περιοχής (ετερογένεια, τύπος εδάφους, κατανομή ρύπου κ.ά.) που μπορεί να επηρεάζουν την απόδοση των τεχνολογιών και γ) τη δυσκολία ελέγχου της μεθόδου λόγω μη εφικτής πρόσβασης στο ρυπασμένο έδαφος από όλες τις πλευρές, οπότε η εξυγίανση ενδέχεται να είναι ανομοιόμορφη (Παπαδοπούλου, 2007).

Άλλη μια ταξινόμηση των τεχνολογιών εξυγίανσης αφορά την στρατηγική που ακολουθεί η εκάστοτε τεχνική και τον τελικό της στόχο. Έτσι διακρίνονται σε τεχνικές που περιλαμβάνουν είτε την πλήρη καταστροφή του ρύπου (βιοαποδόμηση), είτε την απομάκρυνση του από το έδαφος (τεχνική άντλησης εδαφικού αέρα), είτε τη δέσμευσή του (φυτοεξυγίανση), είτε στοχεύουν απλά στον περιορισμό του υφιστάμενου ρύπου (σταθεροποίηση – στερεοποίηση) (Γιδαράκος κ.ά., 2009).

Ακόμα, οι τεχνολογίες διακρίνονται ανάλογα με την φύση των μηχανισμών που αξιοποιούνται από κάθε τεχνική για την απομάκρυνση των υπαρχόντων. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να είναι φυσικοχημικοί, θερμικοί και βιολογικοί οπότε οι τεχνολογίες αποκατάστασης διακρίνονται σε φυσικοχημικές, θερμικές και βιολογικές τεχνολογίες αντίστοιχα.

Τέλος, προκειμένου να επιτευχθεί αποκατάσταση του εδάφους στο βέλτιστο βαθμό δύναται να υπάρξει συνδυασμός των παραπάνω τεχνολογιών (φυσικών, χημικών, θερμικών και βιολογικών), ώστε τα επίπεδα των υφιστάμενων ρύπων να είναι αντίστοιχα με τα νομοθετικά αποδεκτά (Raag, 2000).



Εικόνα 3.1.: Ταξινόμηση των τεχνολογιών αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών ως προς τον τόπο εφαρμογής τους και ως προς τη φύση των μηχανισμών που εκμεταλλεύεται η κάθε μέθοδος και οι αντιπροσωπευτικές τους τεχνολογίες. Πηγή: Τροποποίηση από Τζοβολού, 2011

3.3. Κριτήρια επιλογής μεθόδου

Η επιλογή της μεθόδου αποκατάστασης αποτελεί πολύ ουσιαστικό παράγοντα για την επιτυχία της εξυγίανσης. Πριν παρθεί η τελική απόφαση για το ποια τεχνολογία θα εφαρμοστεί, θα πρέπει να προσδιορίζονται και να αξιολογούνται ορισμένα κριτήρια προκειμένου να γίνει η καταλληλότερη επιλογή για την κάθε περίπτωση. Τα σημαντικότερα κριτήρια επιλογής μεθόδου που πρέπει να προσδιορίζονται δίδονται παρακάτω (Frutos et al., 2012; Janikowski et al., 2002; Smith et al., 2015):

- ♦ τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, το είδος και οι συγκεντρώσεις των υπαρχόντων ρύπων
- ♦ τα χαρακτηριστικά της κάθε περιοχής εξυγίανσης (προσβασιμότητα, γεωλογικά και υδρολογικά χαρακτηριστικά, κλίμα κ.ά.)
- ♦ η έκταση της ρύπανσης, ο χρόνος εξυγίανσης που απαιτείται και ο μακροπρόθεσμος προσδιορισμός των αποτελεσμάτων της μεθόδου
- ♦ η ενδεχόμενη ύπαρξη περιβαλλοντικού κινδύνου από την εφαρμογή μιας τεχνολογίας
- ♦ το κόστος που απαιτείται για την εκάστοτε τεχνολογία
- ♦ οι πρακτικές που χρησιμοποιούνται διεθνώς σε αντίστοιχες περιπτώσεις
- ♦ η μετέπειτα χρήση του εδάφους

3.4. Μέθοδοι και τεχνολογίες απορρύπανσης εδαφών

3.4.1. Φυσικοχημικές μέθοδοι

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι αποκατάστασης χρησιμοποιούν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων (ή του ρυπασμένου μέσου) προκειμένου να τους καταστρέψουν, διαχωρίσουν ή να τους περιορίσουν.

Οι τεχνολογίες που ανήκουν στην κατηγορία αυτή και θα αναλύσουμε είναι οι εξής:

Ex situ τεχνικές:

- Πλύση εδάφους (Soil Washing)

In situ τεχνικές:

- Έκπλυση εδάφους (Soil Flushing)
- Άντληση εδαφικού αέρα (Soil Vapor Extraction)

- Ηλεκτροκινητική μέθοδος (Electrokinetics)

In situ/Ex situ τεχνικές:

- Σταθεροποίηση - Στερεοποίηση (Stabilization - Solidification)

3.4.1.1. Πλύση εδάφους (Soil Washing)

Η εδαφική πλύση είναι μια εκτός τόπου τεχνολογία αποκατάστασης εδαφών που περιλαμβάνει τον φυσικό ή/και χημικό διαχωρισμό των ρύπων με τη χρήση διαλύματος καθαρισμού με αποτέλεσμα τη μείωση του όγκου του εδάφους και τη συγκέντρωση των ρύπων σε αποδεκτά επίπεδα (Semer and Reddy, 1996). Το προς επεξεργασία έδαφος εκσκάπτεται, κοσκινίζεται προκειμένου να απομακρυνθούν τα μεγάλα αντικείμενα (π.χ. πέτρες) και στη συνέχεια μεταφέρεται σε ειδική μονάδα πλύσης, όπου αναμιγνύεται με το κατάλληλο διάλυμα (νερό με πρόσθετες χημικές ενώσεις) με έντονη ανακίνηση, ώστε οι ρύποι να απομακρυνθούν από το έδαφος και να συγκεντρωθούν στο υπάρχον διάλυμα. Έπειτα, το έδαφος διαχωρίζεται από το διάλυμα και πλένεται με νερό (US EPA, 1996).

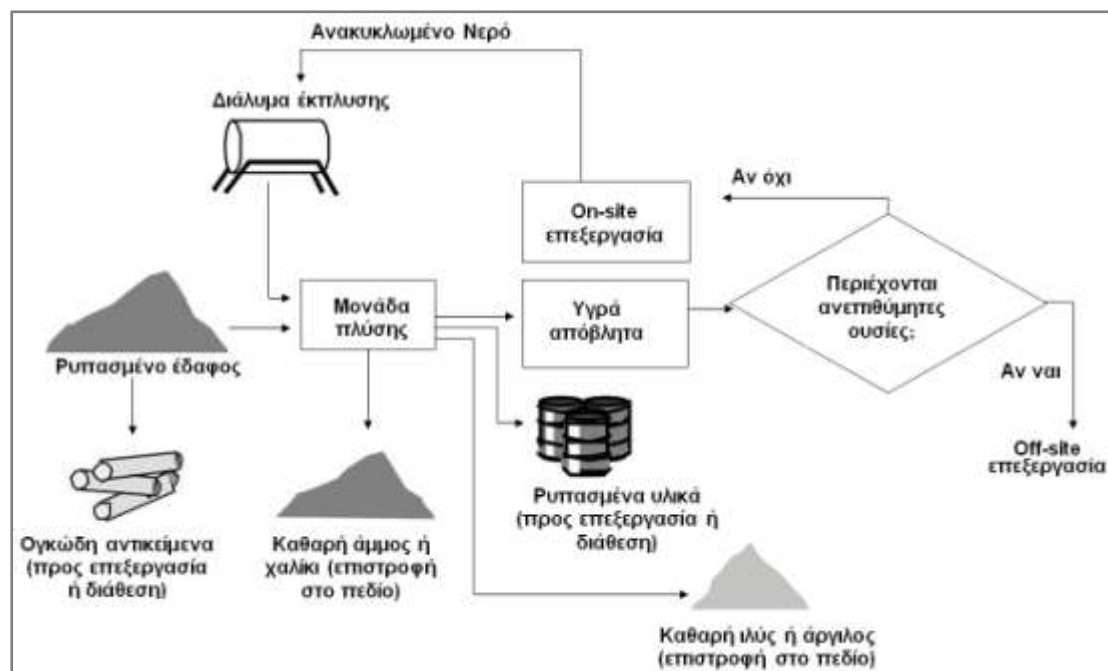
Επιπλέον, η τεχνολογία της πλύσης εδάφους στηρίζεται στην τάση των ρύπων να προσροφώνται σε λεπτόκοκκα σωματίδια (άργιλος, ιλύς). Για να παραμείνουν οι ρύποι στα λεπτόκοκκα υλικά επιχειρείται μείωση του όγκου του προς επεξεργασία εδάφους (που φτάνει έως 90%) με διαχωρισμό χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων σωματιδίων, επιτρέποντας την περαιτέρω επεξεργασία με άλλη τεχνολογία π.χ. βιοαποδόμηση ή αποτέφρωση (US EPA, 1996).

Ύστερα από τον διαχωρισμό χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων σωματιδίων ακολουθεί η επεξεργασία του διαλύματος που έχει χρησιμοποιηθεί.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ενός μεγάλου αριθμού ρύπων όπως βαρέα μέταλλα, πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες, φυτοφάρμακα, αρωματικοί υδρογονάνθρακες και πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) (US EPA, 1996a).

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου αναφέρονται η εφαρμογή της μεθόδου on site (επεξεργασία κοντά στη ρυπασμένη περιοχή), η μείωση της ποσότητας του εδάφους που πρόκειται να υποστεί επεξεργασία εφόσον χρησιμοποιείται ως τεχνική προεπεξεργασίας και η απομάκρυνση μιας μεγάλης γκάμας ρύπων ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο διάλυμα.

Στα μειονεκτήματα της τεχνικής καταγράφονται το υψηλό κόστος και η δυσκολία αντιμετώπισης μείγματος εδαφικών ρύπων με μεγάλη πολυπλοκότητα.



Εικόνα 3.2.: Διεργασία εδαφικής πλύσης. Πηγή: Τροποποίηση από US EPA, 1996

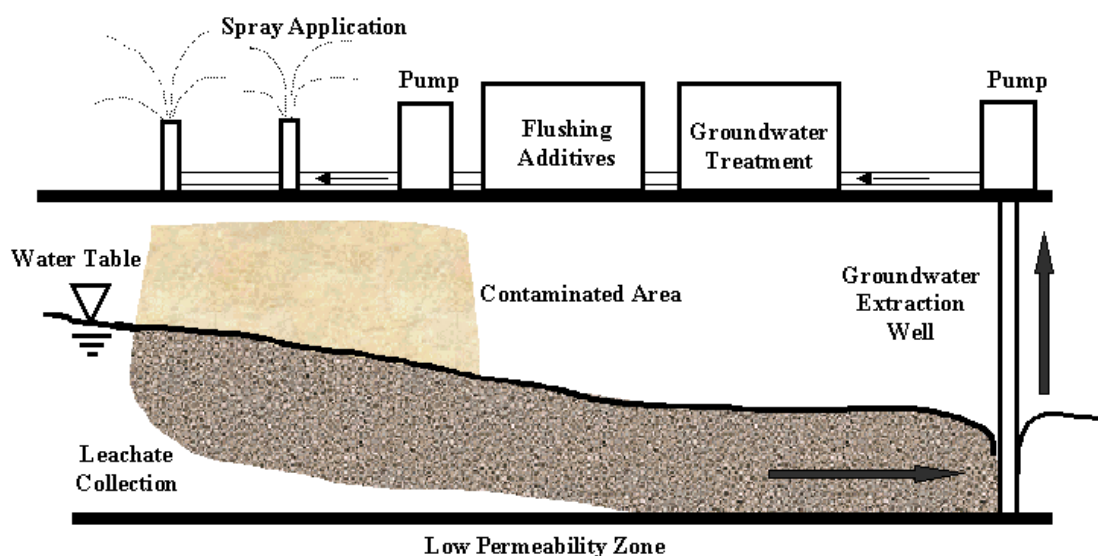
3.4.1.2. Έκπλυση εδάφους (Soil Flushing)

Η έκπλυση εδαφών είναι μια τεχνολογία αποκατάστασης η οποία εφαρμόζεται επί τόπου στο πεδίο. Η κεντρική ιδέα της μεθόδου στηρίζεται στη χρήση υδατικού διαλύματος καθαρισμού το οποίο εκχέεται ή διηθείται στη ζώνη του εδάφους που παρουσιάζει ρύπανση (μέσω ψεκαστήρων, επιφανειακών τάφρων, κάθετων και οριζόντιων σωλήνων), με σκοπό να μεταφερθούν οι ρύποι στο εν λόγω διάλυμα. Το διάλυμα που περιέχει στους ρύπους, μόλις φτάσει στον υδροφορέα, κινείται μαζί με το υπόγειο νερό προς ένα φρεάτιο άντλησης, απ' όπου λαμβάνεται και ακολουθεί η επεξεργασία του στην επιφάνεια του εδάφους και τελικά η επανέγχυσή του ή απόρριψη (εικόνα 3.3.) (US EPA, 1996b; Wentz, 1995).

Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής είναι το νερό, διαλύματα οξέων, χημικά μέσα (π.χ. Na_2EDTA) και επιφανειακά ενεργές ουσίες (Mulligan et al., 2001).

Η τεχνολογία αυτή μπορεί να εφαρμοστεί αποτελεσματικά για την εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα, αλογονωμένους διαλύτες, αρωματικές ενώσεις, ανθρακικά άλατα, βενζίνη, καύσιμα έλαια κ.ά. (US EPA, 1997).

Η τεχνολογία της έκπλυσης εδαφών μπορεί να εφαρμοστεί για την εξυγίανση τόσο της ακόρεστης ζώνης του εδάφους σε ρύπους όσο και για την εξυγίανση της κορεσμένης ζώνης. Αντιμετωπίζει με επιτυχία ρύπους που είναι προσροφημένοι στο έδαφος και παρέχει τη δυνατότητα συνδυασμού με άλλες τεχνικές για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων. Ως μειονεκτήματα αναφέρονται η αναποτελεσματικότητά της σε εδάφη με χαμηλή διαπερατότητα, ο κίνδυνος διαφυγής του διαλύματος, η απαιτούμενη επεξεργασία των διαλυμάτων που συλλέγονται καθώς επίσης η δυσκολία πρόβλεψης της απόδοσης της τεχνολογίας (ITRC, 2003).



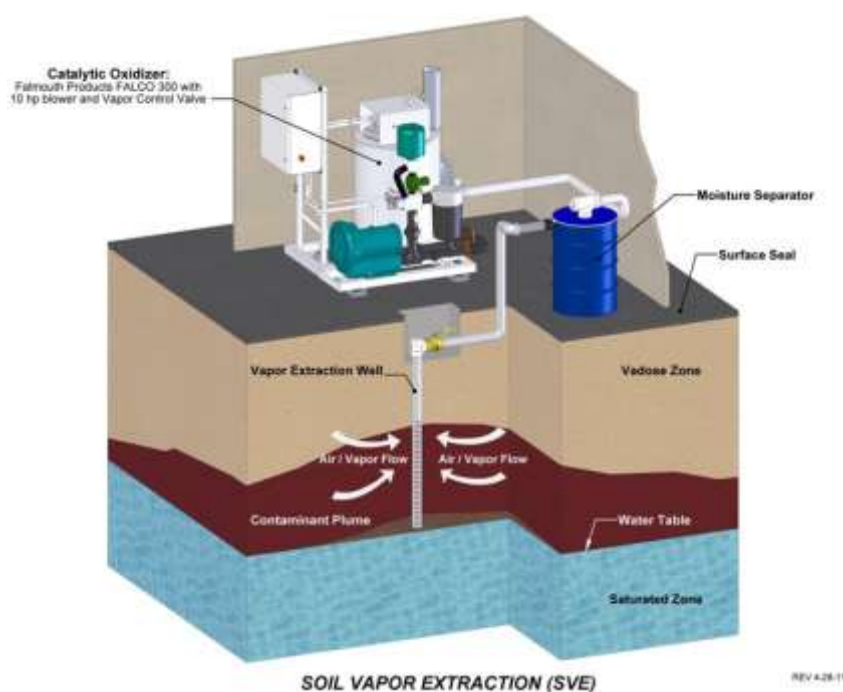
Εικόνα 3.3.: Τυπική απεικόνιση τεχνολογίας έκπλυσης εδάφους. Απεικονίζονται οι ψεκαστήρες για διάθεση του διαλύματος στο έδαφος, το φρεάτιο άντλησης του διαλύματος με τους περιεχόμενους ρύπους καθώς επίσης η δεξαμενή επεξεργασίας του υπόγειου νερού και η δεξαμενή αποθήκευσης και ανάμιξης των διαλυμάτων. Πηγή: <https://frtr.gov/matrix2/section4/4-6.html>

3.4.1.3. Αντληση εδαφικού αέρα (Soil Vapor Extraction)

Η μέθοδος άντλησης εδαφικού αέρα (γνωστή και ως εδαφικός αερισμός ή απομάκρυνση υπό κενό) χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση εδαφών από πτητικούς και ημι-πτητικούς ρύπους (κυρίως ελαφρούς υδρογονάνθρακες) και εφαρμόζεται in situ (LaGrega et al., 2001; US EPA, 2016a).

Στην τεχνολογία αυτή γίνεται εκμετάλλευση της πτητικότητας των ρύπων η οποία ενισχύει την μεταφορά της μάζας τους στην αέρια φάση προκειμένου να αντληθούν και να υποστούν επεξεργασία.

Στόχος της εν λόγω τεχνολογίας είναι να διαχωριστούν οι υφιστάμενοι αέριοι ρύποι από το έδαφος με την άσκηση υποπίεσης. Ο διαχωρισμός αυτός στηρίζεται στην ικανότητα του εδαφικού αέρα που μένει ακίνητος ύστερα από διαρροή και διήθηση ρύπων στο έδαφος να παρουσιάζει κορεσμό σε ατμούς του υπάρχοντος ρύπου οι οποίοι προέρχονται από την υγρή φάση. Έτσι μέσω της άντλησής του επιτυγχάνεται η απομάκρυνση αυτών των κορεσμένων ατμών σε ρύπους. Με την ανανέωση του εδαφικού αέρα παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου στην αέρια φάση, γεγονός που προκαλεί διατάραξη της ισορροπίας ανάμεσα στην υγρή και στην αέρια φάση και την παράλληλη ενίσχυση της εξάτμισης μεγαλύτερων ποσοτήτων του ρύπου. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η δημιουργία ροής και η απομάκρυνση του αέρα των εδαφών με ρύπανση αυξάνει την εξάτμιση των ρύπων καθώς επίσης συντελεί στην ενεργοποίηση βασικών μηχανισμών μεταφοράς μάζας (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).



Εικόνα 3.4.: Σύστημα απορρύπανσης του εδάφους με την μέθοδο της αναρρόφησης υπόγειου αέρα. Απεικονίζονται η γεώτρηση άντλησης, η αντλία κενού και η μονάδα επεξεργασίας του αντλούμενου εδαφικού αέρα. Πηγή: http://www.falmouthproducts.com/soil_vapor_extraction.html

Κατά την εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής γίνεται εγκατάσταση γεωτρήσεων στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους οι οποίες συνδέονται με μια αντλία κενού απ' όπου ασκείται υποπίεση. Λόγω της υποπίεσης αυτής δημιουργείται ροή του εδαφικού αέρα στο υπέδαφος ο οποίος συλλέγεται μέσω των γεωτρήσεων άντλησης.

Στην συνέχεια, ο εδαφικός υφίσταται επεξεργασία σε ειδικές μονάδες πριν εκλυθεί στην ατμόσφαιρα λόγω του ότι περιέχει αυξημένες ποσότητες πτητικών ρύπων (Halmemies et al., 2003; Harper et al., 2003; LaGreta et al., 2001).

Η άντληση εδαφικού αέρα που παρέχει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης πτητικών οργανικών ρύπων από την ακόρεστη ζώνη του εδάφους και η εφαρμογή της επιτυγχάνεται χωρίς ουσιαστική παρέμβαση στο πεδίο. Επίσης, ο εξοπλισμός που απαιτείται δεν έχει υψηλό κόστος, η εξυγίανση επιτυγχάνεται σε μικρό χρονικό διάστημα, ενώ υπάρχει δυνατότητα συνδυασμού της τεχνολογίας με άλλη.

Από τη άλλη, τα γεωλογικά χαρακτηριστικά του εδάφους επηρεάζουν την αποδοτικότητα της μεθόδου, η μείωση των συγκεντρώσεων δεν μπορεί να ξεπεράσει το 90%, καθώς επίσης είναι μια μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση μόνο της ακόρεστης ζώνης του εδάφους, επομένως ενδέχεται να υπάρχει απαίτηση εφαρμογής άλλων τεχνολογιών για την εξυγίανση της κορεσμένης ζώνης του εδάφους. (US EPA, 2016a).

3.4.1.4. Ηλεκτροκινητική μέθοδος (Electrokinetics)

Η ηλεκτροκινητική μέθοδος αποκατάστασης εδαφών βασίζεται στην εφαρμογή συνεχούς χαμηλής έντασης ηλεκτρικού ρεύματος στην πορώδη μήτρα του εδάφους που πρόκειται να αποκατασταθεί, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου. Για την εφαρμογή της μεθόδου απαιτείται εισαγωγή ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου στο έδαφος, συνήθως μέσα σε ένα θάλαμο με νερό για την ενίσχυση της απομάκρυνσης των προσμείξεων (εικόνα 3.5.). Η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου έχει ως αποτέλεσμα την κινητοποίηση και τη μεταφορά των ρύπων από την πορώδη μήτρα προς τα ηλεκτρόδια όπου συλλέγονται και υποβάλλονται σε επεξεργασία (Cameselle et al., 2013).

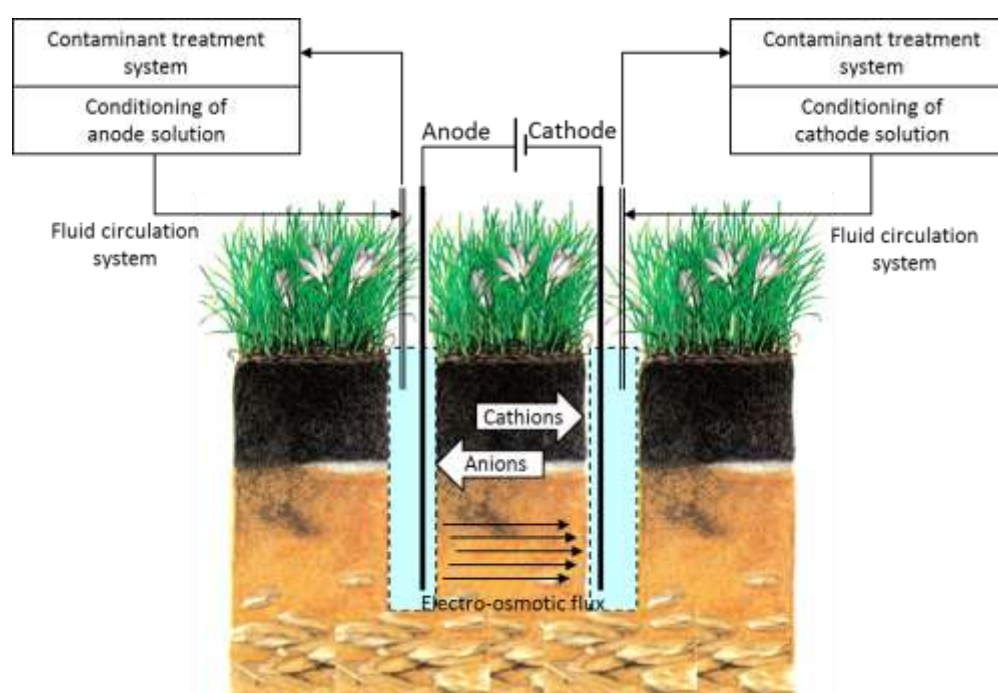
Οι υφιστάμενοι ρύποι μπορούν να μεταφερθούν με διάφορους μηχανισμούς που πραγματοποιούνται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια λόγω της ύπαρξης ηλεκτρικού πεδίου, οι κυριότεροι εκ των οποίων είναι (Cameselle et al., 2013):

- ♦ η ηλεκτρομετανάστευση (electromigration) όπου γίνεται μεταφορά των εν διαλύσει στο νερό φορτισμένων ιόντων προς το ηλεκτρόδιο του αντιθέτου φορτίου,
- ♦ η ηλεκτροόσμωση (electroosmosis) η οποία αφορά την κίνηση του νερού που προκαλείται από το ηλεκτρικό πεδίο. Τα εδάφη και τα ιζήματα είναι συνήθως ηλεκροαρνητικά (τα στερεά σωματίδια φορτώνονται αρνητικά), έτσι η

ηλεκτροωσμωτική ροή κινείται προς το ηλεκτρόδιο της καθόδου. Στην περίπτωση των ηλεκροθετικών στερεών πλεγμάτων η ηλεκτροωσμωτική ροή κινείται προς το ηλεκτρόδιο της ανόδου

- ♦ η ηλεκτροφόρηση (electrophoresis) η οποία περιλαμβάνει τη μεταφορά των φορτισμένων κolloειδών σωματιδίων που μπορεί να έχουν προσροφήσει ρύπους.

Η τελική συγκέντρωση και επεξεργασία των ρύπων γίνεται με δύο τρόπους. Ο πρώτος αφορά την απομάκρυνση των ρύπων και την επεξεργασία τους έξω από το έδαφος, ενώ κατά τον δεύτερο οι ρύποι παγιδεύονται σε ζώνες κατεργασίας που δημιουργούνται μεταξύ των ηλεκτροδίων μέσα στο έδαφος (Ταμπούρης, 2003).



Εικόνα 3.5.: Εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής μεθόδου σε ρυπασμένο έδαφος. Απεικόνιση των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου στο έδαφος. Πηγή: Cameselle et al., 2013

Με την τεχνολογία της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης αντιμετωπίζονται ανόργανοι ρύποι όπως τα βαρέα μέταλλα, αλλά και οργανικοί ρύποι που παρουσιάζουν ιοντική και πολική συμπεριφορά (Meuser, 2010).

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται το χαμηλό της κόστος, η εφαρμοσιμότητά της σε χαμηλής διαπερατότητας εδάφη και η προσαρμοστικότητά στις ανάγκες της προς εξυγίανσης περιοχής (Virikutute et al., 2002), ενώ στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται η ενδεχόμενη αλλαγή του pH του εδάφους λόγω των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης κοντά στα ηλεκτρόδια, η εξάρτηση της απόδοσης της μεθόδου από την περιεχόμενη στο έδαφος υγρασία, καθώς επίσης και ο κίνδυνος

απελευθέρωσης επικίνδυνων αερίων από τους πτητικούς οργανικούς ρύπους (Meuser, 2010;US EPA, 2006).

3.4.1.5. Σταθεροποίηση - Στερεοποίηση (Stabilization - Solidification)

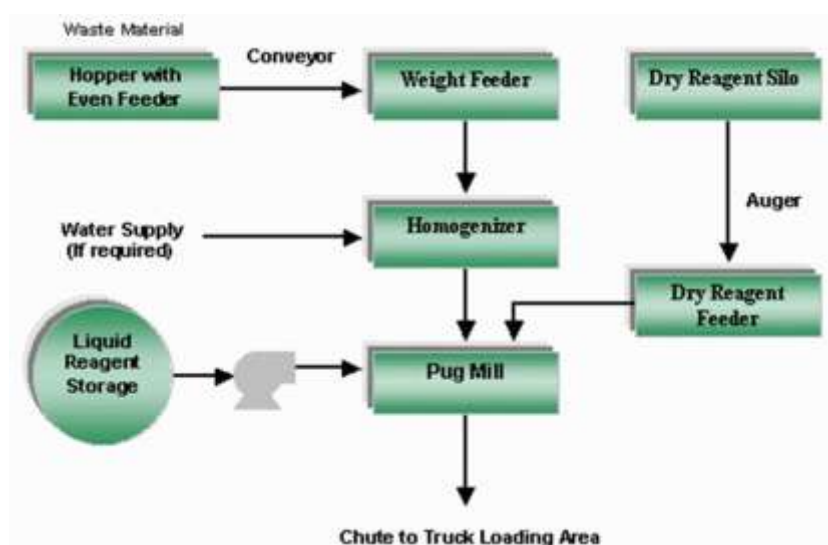
Η σταθεροποίηση και η στερεοποίηση αποτελούν δύο διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται συνδυαστικά για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών.

Η σταθεροποίηση (Stabilization) αφορά την προσθήκη ειδικών αντιδραστηρίων ώστε α) να επιτευχθεί μετασχηματισμός των υφιστάμενων ρύπων σε σταθερότερες χημικές μορφές (δηλαδή αδιάλυτες ενώσεις), με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού μεταφοράς τους στο περιβάλλον και β) να μειωθεί το επικίνδυνο δυναμικό τους (μείωση τοξικότητας).

Η στερεοποίηση (Solidification) περιλαμβάνει τον εμπλουτισμό του εδάφους με σταθεροποιητικές ουσίες για τον εγκλωβισμό του ρυπασμένου εδάφους σε ένα αυξημένης αντοχής στέρεο σώμα

Τα πρόσθετα υλικά που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι ανόργανα (τσιμέντο, ποζολανικά υλικά, άσβεστος κ.ά.) ή οργανικά υλικά (εποξειδικές ρητίνες, πολυεστέρας κ.ά.) (Σκορδίλης 2004).

Ανάλογα με τα επιλέξιμα συνδετικά υλικά μπορούν να αντιμετωπιστούν διάφοροι οργανικοί και ανόργανοι ρύποι όπως αμίαντος, PAHs, PCBs, ραδιενεργά στοιχεία, διοξίνες κ.ά.



Εικόνα 3.6.: Τυπικό διάγραμμα ex situ διαδικασίας της τεχνολογίας σταθεροποίησης/στερεοποίησης. Πηγή: <https://frtr.gov/matrix2/section4/4-21.html>

Οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία της σταθεροποίησης/στερεοποίησης είναι: α) η ρόφηση (προσρόφηση/απορρόφηση), β) η μικρο-μάκρο έγκλειση και γ) η αποτοξικοποίηση (Σκορδίλης, 2004).

Η τεχνολογία της σταθεροποίησης/στερεοποίησης μπορεί να εφαρμοστεί επιτόπου (in situ) και εκτός τόπου (ex situ), εφαρμόζεται σε μια ευρεία γκάμα εδαφών ενώ ταυτόχρονα το λειτουργικό της κόστος αλλά και το κόστος συντήρησης είναι μειωμένο. Μειονεκτεί όμως, διότι παρατηρείται δυσκολία στη διαχείριση μεγάλου όγκου σταθεροποιητικού υλικού, ενώ η αποδοτικότητα της μεθόδου τείνει να επηρεάζεται και από το βάθος της ρύπανσης.

3.4.2. Θερμικές μέθοδοι

Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν οι τεχνολογίες που στηρίζονται σε διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών ή χρήσης θερμότητας προκειμένου α) να αυξηθεί η πτητικότητα των ρύπων και να επέλθει ο φυσικός τους διαχωρισμός από το έδαφος, β) να καταστραφούν οι ρύποι και να μετατραπούν σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), υδρατμούς και ανόργανα τελικά προϊόντα, γ) να τηχθούν οι ρύποι (ακινητοποίηση) (Βατσέρης κ.ά., 2012; Δρίτσα, 2006).

Ανάλογα με τη θερμοκρασία που αναπτύσσεται προκύπτουν διαφορετικά ποσοστά καταστροφής ρύπων και εκλύονται διαφορετικής σύστασης αερία (τελικά αέρια που περιέχουν πτητικές οργανικές ενώσεις ή άλλους ρύπους και εκλύονται στον αέρα) (Βατσέρης κ.ά., 2012).

Οι τεχνολογίες που ανήκουν στις θερμικές μεθόδους επεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών είναι:

Ex situ τεχνικές:

- Αποτέφρωση (Incineration)
- Πυρόλυση (Pyrolysis)
- Θερμική Εκρόφηση (Thermal Desorption)

In situ τεχνικές:

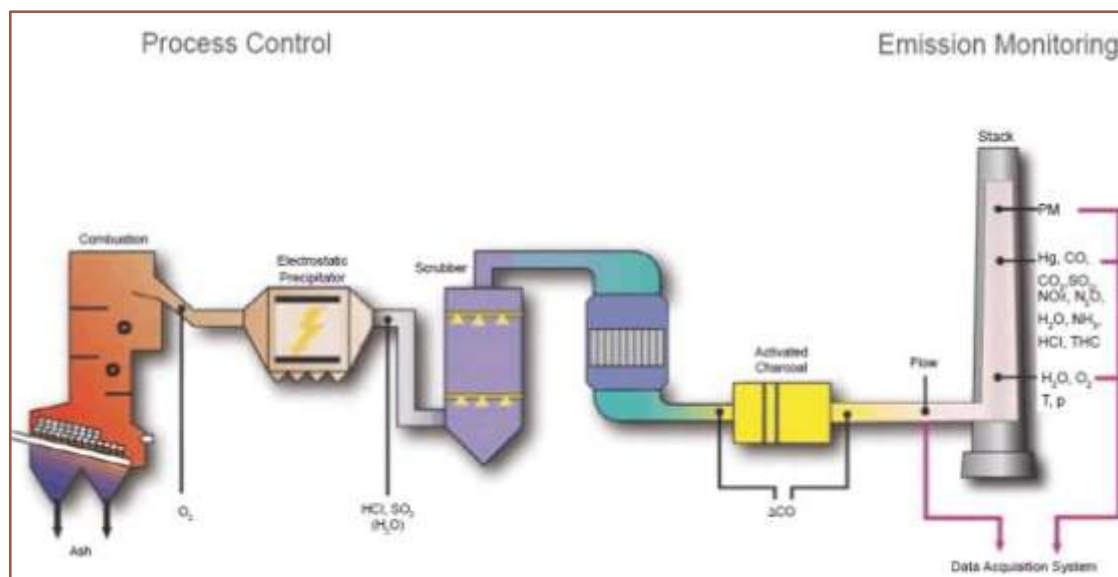
- Υαλοποίηση (Vitrification)
- Θέρμανση με ηλεκτρική αντίσταση
- Εισαγωγή θερμού αέρα/ατμών (Enhanced Thermal SVE)

3.4.2.1. Αποτέφρωση (Incineration)

Η αποτέφρωση είναι μια *ex situ* τεχνολογία αποκατάστασης εδαφών η οποία βασίζεται στη χρήση υψηλών θερμοκρασιών (870 έως 1200°C) για την καύση του εδάφους με τους περιεχόμενους ρύπους παρουσία οξυγόνου. Καθώς το ρυπασμένο έδαφος θερμαίνεται, οι μολυσματικές ουσίες εξατμίζονται και οι περισσότερες καταστρέφονται. Πρόκειται για μια εξαιρετικά αποτελεσματική μέθοδος καθώς η τελική απόδοσή της μπορεί να ξεπερνά το 99,99% (US EPA, 2012a).

Για την εφαρμογή της απαιτούνται (US EPA, 2012a):

- ✓ Βασική προετοιμασία με την απομάκρυνση ογκωδών υλικών
- ✓ Χρήση υψηλών θερμοκρασιών για την καύση του επεξεργαζόμενου εδάφους
- ✓ Προσθήκη οξυγόνου
- ✓ Ατμοποίηση και καταστροφή των ρύπων
- ✓ Απομάκρυνση και ειδική επεξεργασία των αερίων



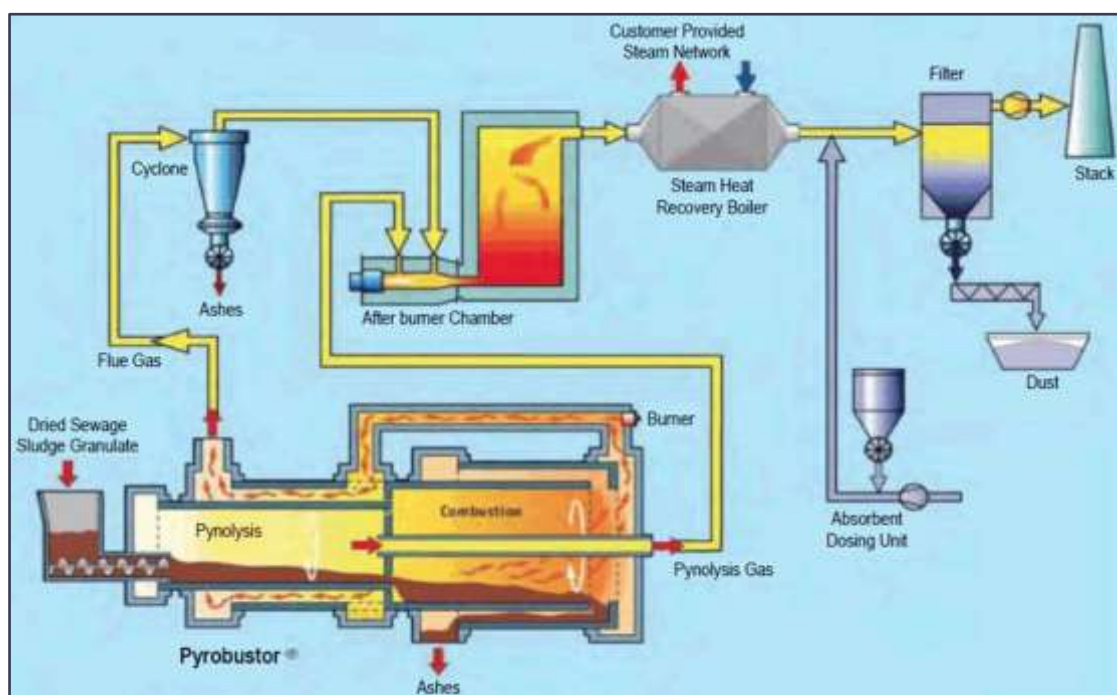
Εικόνα 3.7.: Εφαρμογή της τεχνολογίας της αποτέφρωσης. Απεικόνιση αποτεφρωτή με ηλεκτροστατικό κατακρημνιστή για την απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων και σύστημα παρακολούθησης των εκπομπών. Πηγή: <https://www.omicsonline.org/open-access/xenobiotic-compounds-present-in-soil-and-water-a-review-on-remediation-strategies-2161-0525-1000392.php?aid=77909>

Η τεχνολογία της αποτέφρωσης παρέχει υψηλή απόδοση, μπορεί να αντιμετωπίσει επικίνδυνους και με μεγάλη τοξικότητα ρύπους καθώς επίσης μπορεί να εφαρμοστεί και *on site*.

Από την άλλη όμως το κόστος εγκατάστασης είναι υψηλό, απαιτείται η εκσκαφή του εδάφους, ενώ σε περίπτωση ύπαρξης πτητικών ενώσεων απαιτείται η επεξεργασία των απαερίων.

3.4.2.2. Πυρόλυση (Pyrolysis)

Στην τεχνολογία της πυρόλυσης η αποδόμηση των οργανικών ρυπαντών επιτυγχάνεται με την εφαρμογή θερμότητας χωρίς την παρουσία οξυγόνου. Πραγματοποιείται υπό πίεση και σε θερμοκρασία που ξεπερνά τους 430°C. Με την εφαρμογή της πυρόλυσης αντιμετωπίζονται αποτελεσματικά ρύποι όπως οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, πολυχλωριωμένα διφαινύλια, πτητικά και ημιπτητικά συστατικά κ.ά. (LaGrega et al., 2001).



Εικόνα 3.8.: Εφαρμογή της τεχνολογίας της πυρόλυσης. Πυρολυτικός αντιδραστήρας με θάλαμο πυρόλυσης, θάλαμο αποτέφρωσης και σύστημα επεξεργασίας απαερίων. Πηγή: <https://www.omicsonline.org/open-access/xenobiotic-compounds-present-in-soil-and-water-a-review-onremediation-strategies-2161-0525-1000392.php?aid=77909>

Για την εφαρμογή της εν λόγω τεχνολογίας ακολουθούνται τα εξής βήματα: α) βασική προετοιμασία που περιλαμβάνει τη θραύση ογκωδών υλικών, β) καύση με εφαρμογή χαμηλών θερμοκρασιών (πυρόλυση), προκειμένου εξατμιστούν και να αποδομηθούν μερικώς οι ρύποι, γ) καύση των πτητικών ρύπων με εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών (αποτέφρωση), για την περαιτέρω καταστροφή τους δ) επεξεργασία

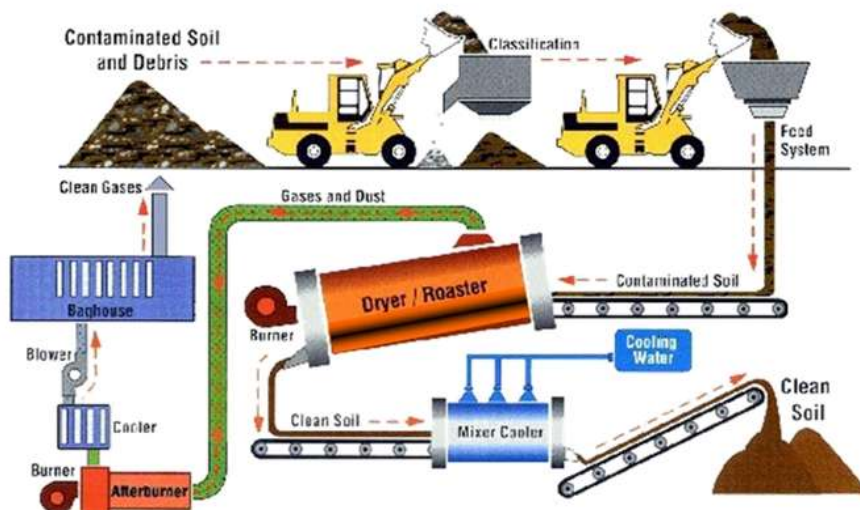
των απαερίων που προκύπτουν και ε) ορθολογική διαχείριση των στερεών υπολειμμάτων (εικόνα. 3.8.) (Freeman, 1998).

Η διαχείριση των στερεών υπολειμμάτων, η επεξεργασία των απαερίων που προκύπτουν και η αναγκαία εφαρμογή της αποτέφρωσης αποτελούν και τα μειονεκτήματα της τεχνολογίας της πυρόλυσης.

3.4.2.3. Θερμική εκρόφηση (Thermal Desorption)

Η τεχνολογία της θερμικής εκρόφησης διαχωρίζεται από τις τεχνολογίες της αποτέφρωσης και της πυρόλυσης αφού σκοπός της δεν είναι η καταστροφή των υφιστάμενων ρύπων αλλά η εξάτμιση των ρύπων και της περιεχόμενης υγρασίας με αποτέλεσμα τον φυσικό τους διαχωρισμό από το έδαφος.

Πρόκειται για μια *ex situ* τεχνολογία όπου το προς επεξεργασία έδαφος εκσκάπτεται και μεταφέρεται σε θερμαινόμενο θάλαμο, η θερμοκρασία του οποίου κυμαίνεται από 100°C έως 600°C, ώστε οι οργανικοί ρύποι να εξατμιστούν. Στη συνέχεια μέσω ενός συστήματος υπό κενό μεταφέρονται τα απαέρια για την περαιτέρω επεξεργασία τους σε ειδική διάταξη επεξεργασίας (εικόνα 3.9.) (Dermatas and Meng, 2003; NFESC, 1998; US EPA, 2012b).



Εικόνα 3.9.: Εφαρμογή της τεχνολογίας της θερμικής εκρόφησης. Πηγή: http://www.shyukai.com.cn/EN/en_product/chanpin01/127.html

Η τεχνολογία της θερμικής εκρόφησης κατατάσσεται σε δύο κατηγορίες (US EPA, 2012b; NFESC, 1998):

α) τη θερμική εκρόφηση υψηλής θερμοκρασίας όπου εφαρμόζεται θερμοκρασία από 320°C έως 560°C. Η χρήση της μεθόδου αυτής είναι εξαιρετικά αποτελεσματική

για την απομάκρυνση των PAHs, των ημιπτητικών ρύπων και κυρίως των πετρελαιοειδών. Η απόδοσή της ξεπερνάει το 95%.

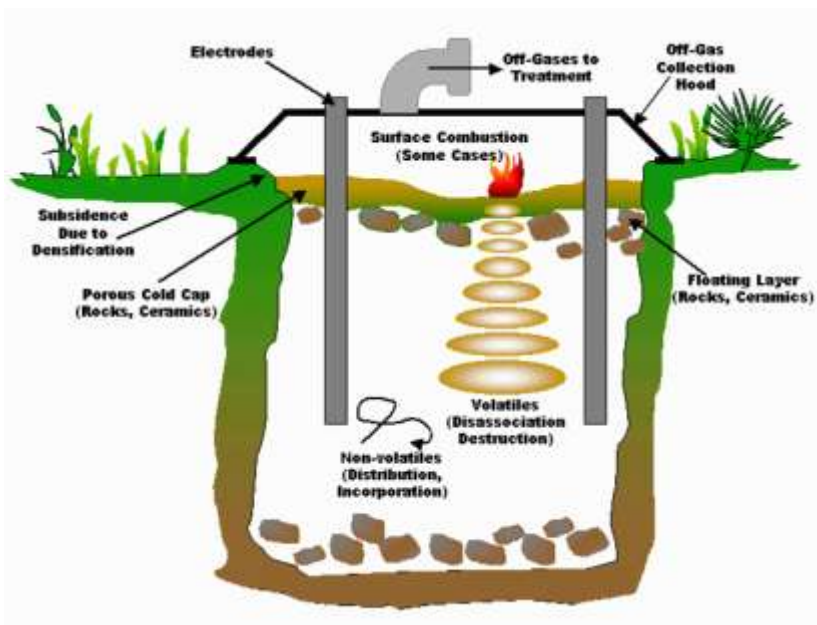
β) τη θερμική εκρόφιση χαμηλής θερμοκρασίας όπου η θερμοκρασία κυμαίνεται από 90°C έως 320°C.

Η θερμική εκρόφιση είναι μια μέθοδος φιλική προς το περιβάλλον, απαιτεί μικρό κόστος εφαρμογής και μπορεί να είναι αποτελεσματική για μια ποικιλία ρύπων ενώ ταυτόχρονα μένει ανεπηρέαστη από τις συγκεντρώσεις τους στο έδαφος.

Το μειονέκτημα της μεθόδου βρίσκεται στο γεγονός ότι η αποτελεσματικότητά της διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του εδάφους.

3.4.2.4. Υαλοποίηση (Vitrification)

Η τεχνολογία της υαλοποίησης στηρίζεται στην διοχέτευση ηλεκτρικού ρεύματος εντός του ρυπασμένου εδάφους ώστε να αναπτυχθεί υψηλή θερμοκρασία (1600°C έως 2000°C). Η εφαρμογή της τεχνολογίας γίνεται είτε με τη χρήση μικροκυμάτων, είτε με ηλεκτρόδια, είτε με τη βοήθεια πλάσματος. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών το έδαφος αρχίζει να λιώνει σχηματίζοντας έτσι μια κρυσταλλική (υαλώδη) μάζα κατά την ψύξη του. Οι οργανικοί ρύποι καταστρέφονται με πυρόλυση και οι ανόργανοι ενσωματώνονται/ ακινητοποιούνται στο εσωτερικό της σχηματιζόμενης κρυσταλλικής μάζας (Dermatas and Meng, 2003).

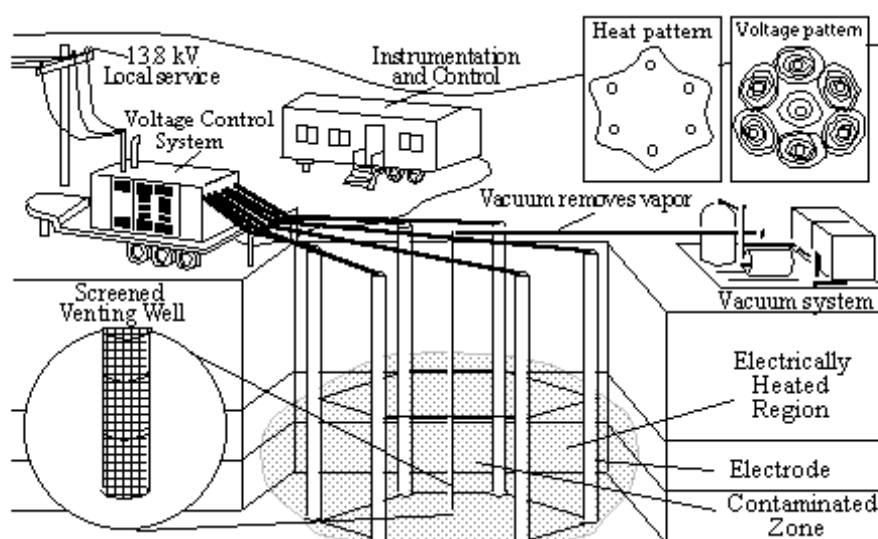


Εικόνα 3.10.: Εφαρμογή της τεχνολογίας υαλοποίησης. Πηγή: <https://frtr.gov/matrix2/section4/4-8.html>

Επειδή στην ουσία η μέθοδος της υαλοποίησης είναι πρακτική σταθεροποίησης/στερεοποίησης, παρουσιάζει και τα αντίστοιχα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα με αυτήν όπως έχουν καταγραφεί παραπάνω.

3.4.2.5 Θέρμανση με ηλεκτρική αντίσταση

Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στη θέρμανση του ρυπασμένου εδάφους με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Για την εφαρμογή της μεθόδου απαιτείται η τοποθέτηση έξι ηλεκτροδίων (θέρμανση εδαφών έξι φάσεων-Six Phase Soil Heating) σε κυκλική διάταξη μέσα στο ρυπασμένο έδαφος απ' όπου διοχετεύεται ρεύμα χαμηλής έντασης (εικόνα 3.11.).



Εικόνα 3.11.: Εφαρμογή της θερμικής τεχνολογίας με ηλεκτρική αντίσταση έξι φάσεων. Τοποθέτηση έξι ηλεκτροδίων για διοχέτευση ηλεκτρικού ρεύματος στο έδαφος. Πηγή: <https://frtr.gov/matrix2/section4/4-9.html>

Το έδαφος (κυρίως χαμηλής διαπερατότητας) έχει την ιδιότητα να παρουσιάζει ηλεκτρική αντίσταση που σε συνδυασμό με το ηλεκτρικό ρεύμα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, παρατηρείται ξήρανση του εδάφους και ύπαρξη ρωγμών που αυξάνουν το πορώδες και τη διαπερατότά του καθώς επίσης επιτυγχάνεται η εξάτμιση των περιεχόμενων ρύπων. Οι ρύποι οι οποίοι βρίσκονται στην αέρια φάση συλλέγονται μέσω φρεατίων άντλησης (Γιδαράκος κ.ά., 2009 από CRA, 2000).

Η εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής είναι περισσότερο οικονομική από ότι η εφαρμογή της αποτέφρωσης, ενώ ταυτόχρονα είναι αποτελεσματική για μια πληθώρα οργανικών ρύπων όπως VOCs (BTEX, ελαφρείς υδρογονάνθρακες, οξυγονωμένοι

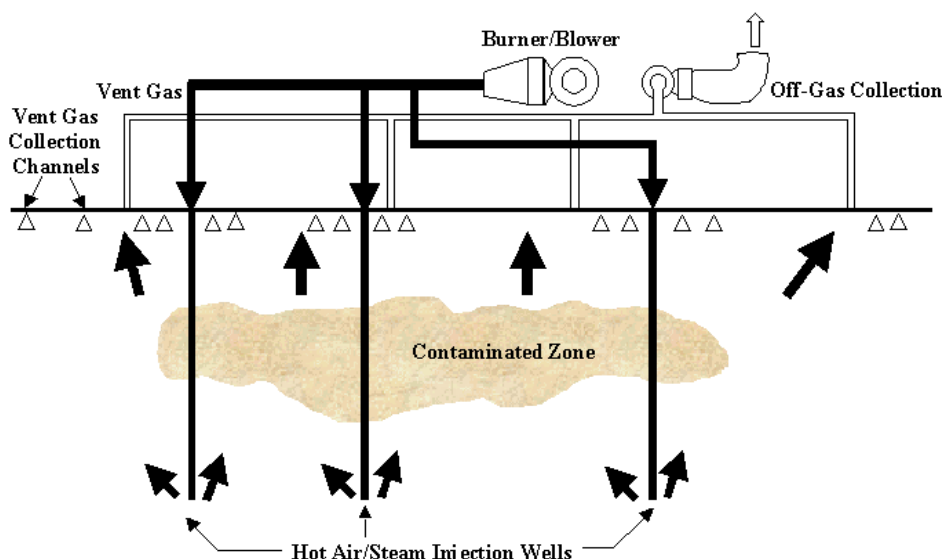
υδρογονάνθρακες) και SVOCs (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, φαινόλες, παρασιτοκτόνα κ.ά.).

Από την άλλη υπάρχει μεγάλη εξάρτηση της τεχνολογίας από το είδος και τις χημικές ιδιότητες του εδάφους καθώς επίσης υπάρχει κίνδυνος εκρήξεων λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων των αερίων.

3.4.2.6. Εισαγωγή θερμού αέρα/ατμών (Enhanced Thermal SVE)

Πρόκειται για μια τεχνολογία αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών που ακολουθεί την ίδια μεθοδολογία και τεχνική με την τεχνολογία της άντλησης εδαφικού αέρα (Soil Vapor Extraction). Η διαφοροποίησή όμως έγκειται στο γεγονός ότι πραγματοποιείται εισαγωγή θερμού αέρα ή ατμού στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους, ώστε αυτό να θερμανθεί. Η θέρμανση ενισχύει την απελευθέρωση των μολυσματικών ουσιών, οπότε και ο χρόνος αποκατάστασης της ρυπασμένης περιοχής μειώνεται. Η συλλογή του ατμού και του μείγματος αέρα-ρύπων γίνεται μέσω διάνοιξης πηγαδιών (Abioye, 2011).

Η τεχνολογία της εισαγωγής θερμού αέρα/ατμών παρουσιάζει τα ίδια πλεονεκτήματα με την τεχνολογία της άντλησης εδαφικού αέρα. Μειονέκτημα αποτελεί η μη απομάκρυνση ορισμένων ουσιών όπως μέταλλα, έλαια, διοξίνες και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) (Abioye, 2011).

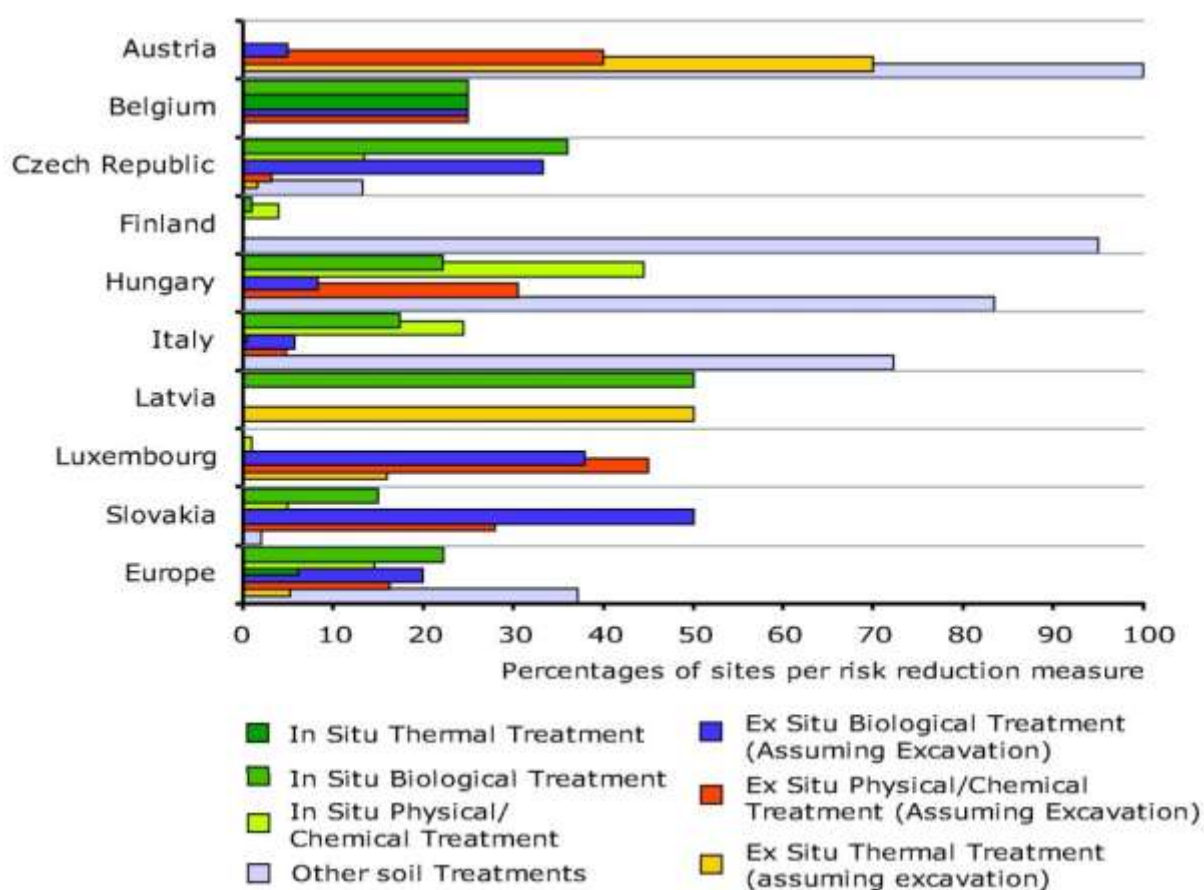


Εικόνα 3.12.: Τυπική διάταξη του συστήματος εισαγωγής θερμού αέρα. Απεικονίζονται ο φυσητήρας θερμού αέρα, τα φρεάτια έκχυσης του θερμού αέρα/ατμών στο έδαφος, και οι διάυλοι εξαγωγής του αέρα με τους περιεχόμενους ρύπους. Πηγή: <https://frtr.gov/matrix2/section4/4-9.html>

3.4.3. Βιολογικές μέθοδοι

Η βασική ιδέα των βιολογικών μεθόδων για την αποκατάσταση/εξυγίανση των ρυπασμένων εδαφών στηρίζεται στην εκμετάλλευση της δράσης των διάφορων μικροοργανισμών που απαντώνται στο έδαφος και της ικανότητάς τους να μετατρέπουν τις πολύ επικίνδυνες ρυπογόνες ουσίες σε αδρανείς ενώσεις.

Στα κεφάλαια που ακολουθούν επιχειρείται η περιγραφή και η αποτύπωση της βασικής αρχής της βιολογικής εξυγίανσης, των απαιτούμενων συνθηκών, των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων της μεθόδου καθώς επίσης παρουσιάζονται αναλυτικά οι διάφορες τεχνολογίες που εφαρμόζονται.



Διάγραμμα 3.1.: Κατηγορίες μεθόδων αποκατάστασης που έχουν εφαρμοσθεί στις διάφορες ευρωπαϊκές χώρες. Πηγή: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites/progress-in-management-of-contaminated-1>

4. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ

4.1. Τεχνολογία βιοεξυγίανσης

Ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα της εποχής μας είναι η συνεχής υποβάθμιση της ποιότητας του εδάφους που προκαλείται από την υπερβολική διάθεση οργανικών ρύπων στο περιβάλλον. Οι υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών ρύπων που ανιχνεύονται στο έδαφος κρούουν τον κώδωνα του κινδύνου αφού αποτελούν παγκόσμια απειλή για την δημόσια υγεία (Singh and Chen, 2008).

Η βιοεξυγίανση αποτελεί μια νέα και ταχύτατα αναπτυσσόμενη τεχνολογία για την αποκατάσταση των λειτουργιών του εδάφους, είναι δε οικονομικά συμφέρουσα και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος. Η φιλοσοφία της μεθόδου στηρίζεται στην εκμετάλλευση μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες) ή φυτών με σκοπό το μετασχηματισμό ή την αποδόμηση των ρύπων σε λιγότερο ή καθόλου τοξικά προϊόντα (Leung, 2004; Lynch, 2005; Prasad and Freitas, 2003; Vidali, 2001). Η διαδικασία αυτή καλείται βιοαποδόμηση (biodegradation).

Οι μικροοργανισμοί μπορούν και αποδομούν τις ρυπογόνες ουσίες μετατρέποντας τες σε ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους και σε λιγότερο τοξική μορφή από την αρχική με ταυτόχρονη αύξηση της κυτταρικής βιομάζας – διαδικασία που ονομάζεται βιομετασχηματισμός (biotransformation) - και έπειτα ακολουθεί περαιτέρω μετατροπή προς διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και νερό (H₂O) κατά την αερόβια αποδόμηση και προς μεθάνιο (CH₄) κατά τη αναερόβια, με αποτέλεσμα την πλήρη αποκατάσταση της ρυπασμένης περιοχής (ανοργανοποίηση) (Haritash and Kaushik, 2009; Margesin and Schinner, 2001; van Agteren et al.1998).

Η βιοαποδόμηση χωρίζεται στις παρακάτω 3 κατηγορίες (Suthersan, 1996):

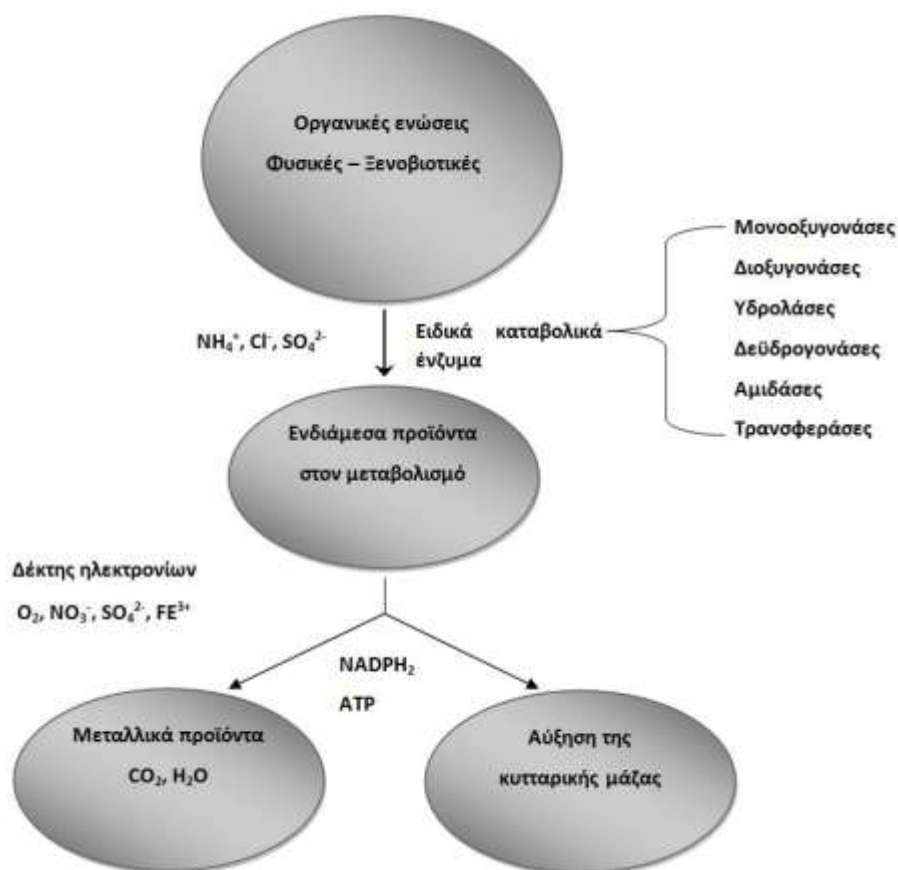
- ❖ Αρχική βιοαποδόμηση: βιοαποδόμηση σε τέτοιο βαθμό ώστε να επέλθει αλλαγή της ταυτότητας της ένωσης
- ❖ Τελική βιοαποδόμηση: βιοαποδόμηση με τελικά προϊόντα CO₂, H₂O και ανόργανα συστατικά
- ❖ Αποδεκτή βιοαποδόμηση: βιοαποδόμηση σε έκταση τέτοια ώστε τα αρνητικά χαρακτηριστικά μιας ένωσης (π.χ. τοξικότητα) να απομακρυνθούν.

Στην τεχνολογία της βιοεξυγίανσης πέραν της μετατροπής μιας χημικής ένωσης παίζει καθοριστικό ρόλο και η ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Οι δύο βασικές μεταβολικές δράσεις που διενεργούνται στα κύτταρα των μικρόβιων είναι: α) ο

αναβολισμός ο οποίος σχετίζεται με την παραγωγή βιομάζας (ανάπτυξη μικροοργανισμού), οπότε οι μικροοργανισμοί χρειάζονται μια πηγή άνθρακα και β) ο καταβολισμός ο οποίος σχετίζεται με την παραγωγή ενέργειας υπάρχει δηλαδή απαίτηση μιας πηγής ενέργειας (Ντούλα, 2014).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη βιολογική αποδόμηση είναι αντιδράσεις οξείδωσης, αναγωγής, υδρόλυσης ή σύζευξης (Scow, 1983). Η μεταβολική διαδικασία πραγματοποιείται τόσο κατά την παρουσία οξυγόνου (αερόβιος μεταβολισμός), όσο και κατά την απουσία του (αναερόβιος μεταβολισμός).

Η πλειοψηφία των οργανικών ρύπων βιοαποδομείται κάτω από αερόβιες συνθήκες, όπου ως τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων εμφανίζεται το οξυγόνο. Στις αναερόβιες συνθήκες τελικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων αποτελούν τα νιτρικά (NO_3^-) ή τα θειικά (SO_4^-) ιόντα, ο σίδηρος, το μαγνήσιο και το διοξείδιο του άνθρακα (van Agteren et al., 1998). Στο σχήμα 4.1. φαίνεται η αρχή της βιοαποδόμησης.



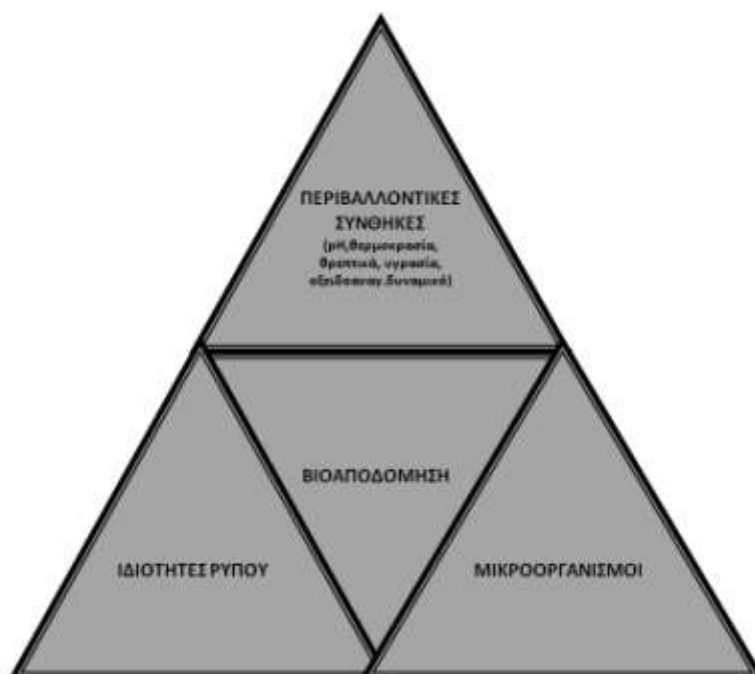
Σχήμα 4.1.: Αρχή της βιοαποδόμησης. Τροποποίηση από van Agteren et al., 1998

Πολλές φορές, μετασχηματισμός μιας ένωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της διαδικασίας του συμμεταβολισμού. Ο συμμεταβολισμός είναι η μετατροπή μιας ένωσης από τους μικροοργανισμούς χωρίς να ευνοείται η ανάπτυξή τους. Κατά τη

διεργασία αυτή, οργανικές ενώσεις που δεν αποτελούν πηγή ενέργειας ή άνθρακα για τους μικροοργανισμούς διασπώνται μέσω της αποδόμησης άλλων υποστρωμάτων που αποτελούν ενεργειακή πηγή για αυτούς (Bennet et al., 2002; Mueller et al., 1997; van Agteren et al., 1998).

4.2. Συνθήκες βιοαποκατάστασης

Η βιολογική αποδόμηση αποτελεί σημαντική διεργασία για την αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, επιτυγχάνεται με τη δράση μικροοργανισμών οι οποίοι χρησιμοποιούν τις ενώσεις αυτές ως πηγή άνθρακα ή/και ενέργειας με αποτέλεσμα την εξάλειψη ή τη μείωση των συγκεντρώσεών τους. Προκειμένου να επιτευχθεί βιοαποδόμηση σε ικανοποιητικά και αποτελεσματικά επίπεδα θα πρέπει να υπάρχει κατάλληλος σχεδιασμός και να ικανοποιούνται ορισμένες συνθήκες στο βέλτιστο βαθμό. Οι παράγοντες που καθορίζουν την απόδοση των μικροοργανισμών περιγράφονται μέσω του «τριγώνου» της βιοαποδόμησης (σχήμα 4.2.) και είναι οι περιβαλλοντικές συνθήκες, οι μικροοργανισμοί και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ρύπων (Doyle et al., 2008; Haritash and Kayshik, 2009).



Σχήμα 4.2.: Το τρίγωνο της βιοαποδόμησης. Τροποποίηση από Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη , 2005; Suthersan, 1996

4.2.1. Βιολογικές προϋποθέσεις

Οι μικροβιακοί πληθυσμοί που βιοαποδομούν τις συνθετικές οργανικές ενώσεις υπόκεινται σε ποικίλους φυσικούς, χημικούς, και βιολογικούς παράγοντες που επηρεάζουν ανάπτυξή τους, την μεταβολική τους δραστηριότητα και τη συντήρησή τους (Δρίτσα, 2006; Κοτσιφά,2008).

Κατά συνέπεια, η ύπαρξη βέλτιστων βιολογικών συνθηκών προάγει την αποτελεσματική βιοαποκατάσταση στο υπό εξυγίανση έδαφος.

Με βάση τα παραπάνω οι βιολογικές προϋποθέσεις που πρέπει να ικανοποιούνται για μια αποδοτική βιοαποκατάσταση είναι οι εξής (Alexander, 1999):

- Ύπαρξη μικροοργανισμών που διαθέτουν τα κατάλληλα ένζυμα για την αποδόμηση των υφιστάμενων ρύπων
- Ύπαρξη κατάλληλου υποστρώματος ως πηγή άνθρακα και ενέργειας
- Η χημική ουσία θα πρέπει να είναι προσιτή στον μικροοργανισμό. Αυτό πολλές φορές δεν είναι εύκολο να επιτευχθεί διότι οι μικροοργανισμοί αλλά και οι ρύποι δεν κατανέμονται ομοιόμορφα στο έδαφος
- Ύπαρξη κατάλληλων συνθηκών ανταλλαγής ηλεκτρονίων
- Ύπαρξη κατάλληλων περιβαλλοντικών συνθηκών για ενεργοποίηση των ενζυμικών αντιδράσεων
- Απουσία υψηλά τοξικών ουσιών για τους μικροοργανισμούς.

Σε περίπτωση που το ένζυμο είναι εξωκυτταρικό, ο ρύπος δεν είναι απαραίτητο να εισέλθει στον μικροοργανισμό για τον μεταβολισμό του αλλά η διάσπαση πραγματοποιείται στο περιβάλλον. Ενώ σε περίπτωση ενδοκυτταρικού ενζύμου ο ρύπος προσλαμβάνεται από τον μικροοργανισμό και η διάσπασή του γίνεται εσωτερικά.

4.2.2. Περιβαλλοντικές προϋποθέσεις

Τα χαρακτηριστικά και οι συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο διαβιούν και λειτουργούν οι μικροοργανισμοί επηρεάζουν σημαντικά τον εδρεύοντα πληθυσμό, το ρυθμό των μετασχηματισμών, τα στάδια της βιοαποδόμησης και την εμμονή των ρυπογόνων ενώσεων. Οι πιο σημαντικοί περιβαλλοντικοί παράγοντες είναι η θερμοκρασία, η εδαφική υγρασία, το pH, τα θρεπτικά συστατικά και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ίδιων των ρύπων (Βαγενάς, 2003).

Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη βιοεξυγίανση και καθορίζει τη δραστηριότητα των μικροβίων καθώς και το ρυθμό της βιοαποδόμησης (Βαγενάς, 2003). Σε χαμηλές θερμοκρασίες η δραστηριότητα της μικροβιακής κοινότητας μειώνεται δραστικά. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρούνται γρηγορότεροι ρυθμοί αποδόμησης (Margensin and Schinner, 2001; Romantschuk et al., 2000). Μια γενική παραδοχή είναι ότι όταν αυξάνεται η θερμοκρασία κατά 10° C έχουμε διπλάσιο ρυθμό βιομετασχηματισμού (US EPA, 1985). Ωστόσο, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 40° C ο ρυθμός της βιοαποδόμησης ελαττώνεται (Sims et al., 1990). Επομένως, είναι σημαντικό να εξασφαλίζεται η βέλτιστη θερμοκρασία. Ένα επιθυμητό εύρος θερμοκρασίας για την αποδόμηση των οργανικών ρύπων κυμαίνεται από 25-35°C.

Οι μικροοργανισμοί βάσει της θερμοκρασίας στην οποία αναπτύσσονται διακρίνονται σε τρεις (3) κατηγορίες: α) τους ψυχρόφιλους για τους οποίους η βέλτιστη θερμοκρασία είναι μεταξύ 0-15°C, β) τους μεσόφιλους με βέλτιστη θερμοκρασία από 15-45°C και γ) τους θερμόφιλους οι οποίοι αναπτύσσονται σε εύρος θερμοκρασίας που κυμαίνεται μεταξύ 45-65°C (Βαγενάς, 2003).

Αν και η βιοαποδόμηση πραγματοποιείται σε πολύ αργό ρυθμό σε χαμηλή θερμοκρασία (όπως αναφέρθηκε πιο πάνω), ωστόσο υπάρχουν περιπτώσεις επιτυχημένης εφαρμογής της τεχνολογίας της βιοεξυγίανσης σε αυτές τις θερμοκρασίες.

Εδαφική υγρασία

Η περιεκτικότητα του εδάφους σε υγρασία αποτελεί επίσης σημαντικό παράγοντα για την εφαρμογή της βιοεξυγίανσης. Δεδομένου ότι η κυτταρική μάζα των μικροοργανισμών αποτελείται σε μεγάλο ποσοστό (75-85%) από νερό, γίνεται φανερό ότι για να αναπτυχθούν οι μικροοργανισμοί φυσιολογικά απαιτείται υγρασία. Επίσης το νερό συνεισφέρει σημαντικά στην κίνηση και την κατανομή των μικροοργανισμών και των στοιχείων του εδάφους (Ντούλα, 2014).

Το επίπεδο της υγρασίας θα πρέπει να είναι σύμφωνο με τις απαιτήσεις της μικροβιακής κοινότητας, εξαρτάται δε από τις ιδιότητες του εδάφους, τον υφιστάμενο ρύπο και από το εάν η μεταβολική διαδικασία είναι αερόβια ή αναερόβια. Υπερβολική υγρασία μπορεί να μειώσει το διαθέσιμο οξυγόνο που είναι ζωτικής

σημασίας για την αερόβια αποδόμηση των ρύπων. Επίσης σε περιοχές όπου η υγρασία είναι μειωμένη θα πρέπει προστίθεται νερό εξασφαλίζοντας έτσι υψηλά ποσοστά αποδόμησης.

Βέλτιστο επίπεδο υγρασίας για μια επιτυχημένη βιοαποδόμηση θεωρείται ο εύρος μεταξύ 25-85% του κορεσμού του εδάφους (Ντούλα, 2014).

pH

Μία ακόμη παράμετρος που επηρεάζει την δραστηριότητα των μικροβίων είναι η τιμή του pH. Σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον παρατηρείται μείωση της μικροβιακής δραστηριότητας, ενώ σε περιβάλλον με ουδέτερες τιμές pH εντοπίζεται αυξημένη βιοαποδόμηση. Το ιδανικό εύρος τιμών είναι μεταξύ 6 έως 8. Σε έδαφος που αποκλίνει από αυτές τις τιμές κρίνεται απαραίτητη η ρύθμισή του. Βέβαια θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν ορισμένοι μικροοργανισμοί οι οποίοι ανταποκρίνονται καλύτερα σε τιμές pH κάτω του 5.

Θρεπτικά συστατικά

Για την κυτταρική ανάπτυξη των μικροοργανισμών απαιτείται η ύπαρξη μακροθρεπτικών συστατικών όπως το άζωτο (N) και ο φώσφορος (P) και μικροθρεπτικών όπως Na, S, K, Ca, Mg, Fe καθώς και διάφορα ιχνοστοιχεία. Στα ρυπασμένα εδάφη το επίπεδο των μακροθρεπτικών συστατικών (N και P) είναι αρκετά χαμηλό και έτσι είναι απαραίτητη η προσθήκη τους με τη μορφή αμμωνιακών και φωσφορικών αλάτων προκειμένου ενισχυθεί ο μικροβιακός μεταβολισμός (Ντούλα, 2014). Ο υπέρμετρος εμπλουτισμός όμως με θρεπτικά συστατικά θα πρέπει βέβαια να αποφεύγεται, καθώς συμβάλει αρνητικά στις μικροβιακές διεργασίες.

Φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων

Πολύ σημαντικό παράγοντα για την βιοεξυγίανση αποτελεί η συγκέντρωση του ρύπου που καταγράφεται στο πεδίο. Υπάρχουν ενώσεις που σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα τοξικές για τους μικροοργανισμούς με συνέπεια την μειωμένη βιοαποδόμηση ή τον τερματισμό της. Για το λόγο αυτό πριν την εφαρμογή της μεθόδου θα πρέπει να γίνεται έλεγχος της τοξικότητας των ρύπων για τους διάφορους μικροοργανισμούς.

Επίσης, σημαντικό παράγοντα παίζει και το πόσο διαλυτή ή όχι είναι μια χημική ένωση. Οι μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να αποδομούν πιο εύκολα ενώσεις με υψηλή διαλυτότητα στο νερό καθώς οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν μικρούς συντελεστές προσρόφησης και βιοσυσσώρευσης.

Επιπλέον, η δομή του υφιστάμενου ρύπου είναι ικανή να επηρεάσει το ρυθμό βιοαποδόμησής του. Συνθετικές ενώσεις μπορούν να αποδομηθούν μόνο εφόσον η μετατροπή της ένωσης καταλύεται από συγκεκριμένα ένζυμα προς ένα ενδιάμεσο προϊόν που αξιοποιείται από τα μεταβολικά μονοπάτια του μικροοργανισμού, ενώ αντίθετα οι φυσικές ενώσεις παρουσιάζουν γρηγορότερη βιοαποδόμηση (Suthersan, 1996). Γενικά, μεγαλύτερη πολυπλοκότητα στη δομή ενός ρύπου σημαίνει δυσκολότερη και αργότερη βιοαποδόμηση.

4.3. Αυθόρμητη και ενισχυμένη βιοαποδόμηση

Στην τεχνολογία της βιοεξυγίανσης περιλαμβάνονται τρεις (3) βασικές αρχές: α) η βιοεξασθένηση, β) η βιοδιέργεση (biostimulation) και γ) η βιοαύξηση (bioaugmentation) (Rockne and Reddy, 2003).

Σε περιβάλλοντα όπου επικρατούν οι απαραίτητες περιβαλλοντικές και βιολογικές προϋποθέσεις η αποδόμηση συμβαίνει ως μια φυσική εξέλιξη καλούμενη διαφορετικά και ως αυθόρμητη αποδόμηση (βιοεξασθένηση). Η αυθόρμητη αποδόμηση στηρίζεται στην ικανότητα των αυτόχθονων μικροοργανισμών να αποδομούν τις οργανικές ενώσεις χωρίς την προσθήκη άλλων συστατικών (π.χ. θρεπτικών συστατικών). Εξαιτίας όμως του μικρού πληθυσμιακού αριθμού των αυτόχθονων μικροοργανισμών ο χρόνος που απαιτείται για τη διεξαγωγή της βιοαποδόμησης είναι πολύ μεγάλος (Mills et al., 2003; Yu et al., 2005).

Σε περιβάλλοντα όμως που οι συνθήκες που επικρατούν δεν είναι ευνοϊκές για τη διεξαγωγή της βιοεξασθένησης κρίνεται απαραίτητη η ενίσχυση του περιβάλλοντος με τέτοιο τρόπο ώστε η διαδικασία της βιοαποδόμησης να επιταχυνθεί. Σε αυτήν την περίπτωση μιλάμε για ενισχυμένη βιοαποδόμηση (enhanced bioremediation).

Η ενισχυμένη βιοαποδόμηση πραγματοποιείται με δύο τεχνικές: α) την τεχνική της βιοδιέργεσης και β) την τεχνική της βιοαύξησης/βιοενίσχυσης. Η βιοδιέργεση αφορά την προσθήκη θρεπτικών συστατικών όπως φώσφορο και άζωτο, χημικών ουσιών όπως φαινόλες και μεθάνιο, καθώς και οξυγόνο στο ρυπασμένο έδαφος προκειμένου οι αυτόχθονες μικροοργανισμοί να ενεργοποιηθούν και να

βιοπαδομήσουν τους υφιστάμενους ρύπους (Azubuike et al., 2016; Bento et al., 2004; Scow and Hicks 2005; Silva et al., 2004; Yu et al., 2005). Η βιοενίσχυση αφορά την προσθήκη-εμβολιασμό κατάλληλων μικροοργανισμών στο ρυπασμένο έδαφος που είναι ικανοί να αποδομήσουν τις ενώσεις που μας ενδιαφέρουν (Azubuike et al., 2016; Bento et al., 2004; Fantroussi and Agathos, 2005; Scow and Hicks 2005; Silva et al., 2004; Yu et al., 2005).

Οι μικροοργανισμοί αυτοί μπορεί να προέρχονται από την ίδια περιοχή που χρήζει αποκατάστασης, από άλλη περιοχή ή να είναι γενετικά τροποποιημένοι.

Παρά τις αναφορές για την αποτελεσματικότητα της βιοενίσχυσης υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την επιτυχία της. Τέτοιοι παράγοντες είναι ο ανταγωνισμός μεταξύ ενδογενών και εξωγενών μικροβιακών πληθυσμών, η πιθανότητα μη επιβίωσης των εμβολιασμένων μικροοργανισμών και ο κίνδυνος εισαγωγής παθογόνων οργανισμών στο περιβάλλον (Azubuike et al., 2016).

Οι δύο αυτές τεχνικές μπορούν σε κάποιες περιπτώσεις να συνδυαστούν. Η αποτελεσματικότητα και η επιτυχία των τεχνικών αυτών εξαρτάται από την περιοχή και από τους υφιστάμενους ρύπους (Silva et al., 2004; Triedale et al., 2005; Yu et al., 2005).

Θα πρέπει όμως στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι υπάρχουν αναφορές τόσο για την χρησιμότητα των τεχνικών αυτών όσο και την αναποτελεσματικότητά τους σε κάποιες περιπτώσεις. Τα αποτελέσματα των τεχνικών αυτών είναι πολλές φορές είναι αντικρουόμενα.

4.4. Βιοαποδομήσιμοι ρύποι

Με την τεχνολογία της βιοεξυγίανσης επιτυγχάνεται κυρίως η αποδόμηση των οργανικών ενώσεων, καθώς οι ενώσεις αυτές είναι αποδεδειγμένα επιρρεπείς στην βιοαποδόμηση από τους μικροοργανισμούς. Οι κυριότεροι οργανικοί ρύποι που εύκολα μπορούν να αποδομηθούν είναι οι εξής (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005):

❖ **Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες:** Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες είναι βιοδιασπώμενες πτητικές ενώσεις. Το βενζόλιο, το τουλόλιο και το ξυλένιο είναι αρωματικές ενώσεις με ένα βενζολικό δακτύλιο οι οποίες διασπώνται πιο γρήγορα και πιο εύκολα από ενώσεις με δύο δακτυλίους. Γενικά, πτητικά συστατικά που είναι ελαφρότερα και περισσότερο διαλυτά παρουσιάζουν γρηγορότερη βιοδιάσπαση από ότι τα βαρύτερα και λιγότερο διαλυτά.

❖ **Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες:** Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες ή πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως ονομάζονται διαφορετικά, ανήκουν στους έμμοτους οργανικούς ρύπους όπως έχει γίνει ήδη αναφορά σε προηγούμενο κεφάλαιο. Εντοπίζονται σε μείγματα βαρύτερων υδρογονανθράκων πετρελαίου (πίσσες, απόβλητα δυλιστηρίων, χημικά επεξεργασίας ξύλου). Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν αργή βιοαποδόμηση σε σχέση με τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες ενός δακτυλίου, έχουν μικρή διαλυτότητα σε νερό και έχουν την ικανότητα ισχυρής προσρόφησης σε εδάφη.

❖ **Μη χλωριωμένοι διαλύτες:** Οι διαλύτες αυτοί είναι βιοδιασπάσιμοι. Παραδείγματα αποτελούν οι κετόνες, οι αλκοόλες, οι εστέρες και τα καρβοξυλικά οξέα. Λόγω της μεγάλης διαλυτότητάς τους στο νερό οι ενώσεις αυτές σε υψηλές συγκεντρώσεις χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνες για την χλωρίδα.

❖ **Ελαφρά χλωριωμένες ενώσεις:** Τέτοιες ενώσεις είναι το χλωροβενζόλιο, το διχλωροβενζόλιο, οι χλωριωμένες φαινόλες οι οποίες βιοαποδομούνται κάτω από αερόβιες συνθήκες. Οι ομόλογες χλωριωμένες ενώσεις με μεγαλύτερο αριθμό υδρογονανθράκων υφίστανται αερόβια αποδόμηση δυσκολότερα, αλλά είναι πιο επιδεκτικές σε αποδόμηση υπό αναερόβιες συνθήκες. Βιοαποδομήσιμες ενώσεις αποτελούν και οι έμμοτοι οργανικοί ρύποι (πολυχλωριωμένες διοξίνες (PCDDs) και φουράνια (PCDFs), οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα (OCPs), πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), για τους οποίους υπάρχουν πληροφορίες σε προηγούμενο κεφάλαιο.

❖ **Χλωριωμένοι διαλύτες:** Αποτελούν τους πιο διαδεδομένους ρύπους που συναντώνται στα εδάφη και στα υπόγεια νερά. Σε αυτούς περιλαμβάνονται συνήθως χλωριωμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, για τη διάσπαση των οποίων πρέπει να ικανοποιούνται ορισμένες κατάλληλες συνθήκες. Οι χλωριωμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (CAHs) προέρχονται κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες (Bradley, 2003). Παρασκευάζονται είτε από υδρογονάνθρακες που απαντώνται στη φύση (μεθάνιο, αιθάνιο, αιθένιο) των οποίων τα άτομα υδρογόνου έχουν αντικατασταθεί με άτομα χλωρίου είτε από χλωριωμένες ενώσεις που έχουν αποχλωριωθεί επιλεκτικά. Στην κατηγορία των χλωριωμένων διαλυτών ανήκουν τα χλωροαιθάνια, τα χλωροαιθένια και τα χλωρομεθάνια (US EPA, 2000a).

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μικροοργανισμοί δεν αποδομούν ανόργανους ρύπους, η επίδρασή τους όμως, μπορεί να μεταβάλλει το σθένος τους και τις ιδιότητές τους, το βαθμό βιοσυσσώρευσής τους σε οργανισμούς κλπ.

4.5. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα βιοεξυγίανσης

Η μέθοδος της βιοεξυγίανσης είναι μια από τις σημαντικότερες μεθόδους αποκατάστασης - απορρύπανσης των εδαφών και παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Ωστόσο εκτός από πλεονεκτήματα παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα.

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου καταγράφονται τα εξής (Barr & Aust, 1994b; National Research Council, 1993):

- Η βιοεξυγίανση στηριζόμενη σε διεργασίες βιολογικές – φυσικές χρήζει αποδοχής από την ευρύτερη κοινωνία ως μέθοδος απορρύπανσης αφού έχει χαρακτηριστεί ως ήπια τεχνολογία (soft technology) διαχείρισης ρυπασμένου εδάφους.

- Μια μεγάλη γκάμα ρύπων μπορεί να αποδομηθεί πλήρως με την εφαρμογή της μεθόδου της βιοεξυγίανσης.

- Δεν συμβάλλει στη μεταφορά επικίνδυνων και τοξικών στοιχείων δεδομένου ότι η βιοεξυγίανση πραγματοποιείται επί τόπου στο ρυπασμένο έδαφος και έρχεται σε συμφωνία με τις αρχές της προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος.

- Αποτελεί πιο ελκυστική οικονομικά μέθοδο έναντι των άλλων μεθόδων απορρύπανσης.

- Μπορεί να εφαρμοστεί συνδυαστικά με άλλες τεχνολογίες αποκατάστασης.

Όσον αφορά τα μειονεκτήματα της μεθόδου, αυτά είναι (Barr & Aust, 1994b; National Research Council, 1993):

- Δεν βιοαποδομούνται όλες οι χημικές ενώσεις με τη βιοεξυγίανση. Υπάρχει περιορισμός μόνο σε βιοδιασπώμενες ουσίες.

- Ορισμένα προϊόντα της αποδόμησης ενδέχεται να είναι ανθεκτικότερα ή πιο τοξικά από τον αρχικό ρύπο που ανιχνεύεται στην περιοχή (U.S.EPA, 1990)

- Οι βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι υψηλής εξειδίκευσης. Απαιτείται ένας συνδυασμός παραγόντων που θα κρίνει την επιτυχία της

βιοεξυγίανσης. Ως τέτοιοι καταγράφονται η παρουσία μικροοργανισμών που είναι ικανοί για την βιοαποδόμηση, οι κατάλληλες περιβαλλοντικές προϋποθέσεις που απαιτούνται για την ανάπτυξή τους, τα κατάλληλα επίπεδα θρεπτικών καθώς και των ρύπων.

- Παρατηρείται δυσκολία προσαρμογής και εφαρμογής της μεθόδου από τις εργαστηριακές δοκιμές σε πραγματικές συνθήκες.

- Η βιοεξυγίανση είναι μια μέθοδος χρονοβόρα σε σχέση με άλλες μεθόδους

- Οι βιολογικές διεργασίες που συμβαίνουν θα πρέπει να παρακολουθούνται ώστε να καταγράφεται η εξέλιξή τους, ενώ θα πρέπει να διεξαχθεί περαιτέρω έρευνα για την εφαρμογή της μεθόδου σε πεδία που απαντώνται μείγματα ρύπων μη κατανεμημένων ομοιόμορφα

- Η αποτελεσματικότητα της βιοεξυγίανσης στερείται νομοθετημένων κριτηρίων.

5. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΒΙΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Η μέθοδος της βιοεξυγίανσης περιλαμβάνει αρκετές τεχνολογίες για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών οι οποίες εφαρμόζονται είτε επί τόπου στο πεδίο (in situ) είτε απαιτούν την εκσκαφή του εδάφους (ex situ). Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει περιγραφή των τεχνικών αυτών και είναι οι εξής:

In situ τεχνικές βιοεξυγίανσης:

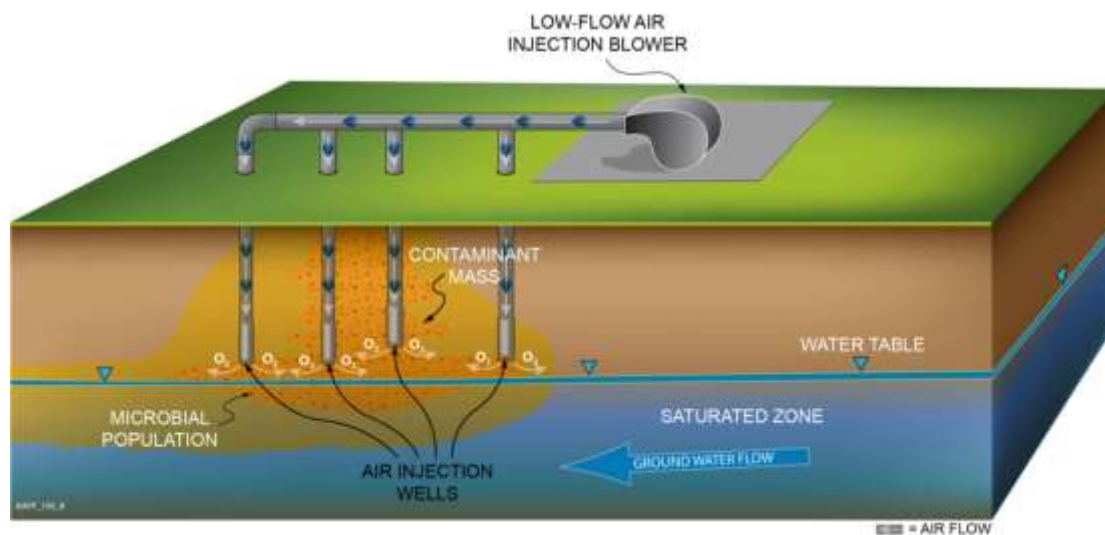
- Φυσική εξασθένηση (natural attenuation)
- Βιοαερισμός (Bioventing)
- Φυτοεξυγίανση (Phytoremediation)

Ex situ τεχνικές βιοεξυγίανσης:

- Τεχνική αγροκαλλιέργειας (Landfarming)
- Κομποστοποίηση (Composting)
- Βιοαντιδραστήρες (Bioreactors)

5.1. Βιοαερισμός (Bioventing)

Στην τεχνολογία του βιοαερισμού διοχετεύεται αέρας στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους προκειμένου να ενεργοποιηθεί η μικροβιακή δραστηριότητα και η βιοαποδόμηση των ρυπογόνων ουσιών.



Εικόνα 5.1.: Σχεδιασμός και πιλοτική δοκιμαστική κατασκευή συστήματος βιοαερισμού για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων από υδρογονάνθρακες στο Νέο Μεξικό. Κατασκευή γεωτρήσεων για εισαγωγή αέρα (αύξηση οξυγόνου) στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους στόχο την ενεργοποίηση της μικροβιακής δραστηριότητας. Πηγή: New Mexico Environment Department, 2015

Στην τεχνική αυτή κατασκευάζονται κατάλληλες γεωτρήσεις μέσω των οποίων επιτυγχάνεται απευθείας εισαγωγή αέρα στο υπέδαφος έτσι ώστε να αυξηθεί η συγκέντρωση του υπάρχοντος οξυγόνου σε αυτό (εικόνα 5.1.). Αύξηση της συγκέντρωσής του οξυγόνου σημαίνει ταυτόχρονα και ενίσχυση της δράσης των γηγενών μικροοργανισμών που αποδομούν αερόβια τις υπάρχουσες οργανικές ενώσεις με αποτέλεσμα τον ταχύτερο ρυθμό απομάκρυνσής τους.

Πέραν της εισαγωγής οξυγόνου, πολλές φορές στην τεχνική του βιοαερισμού υπάρχει απαίτηση για συνδυαστική εισαγωγή θρεπτικών συστατικών - φώσφορο και άζωτο - στο έδαφος που θα επιταχύνει ακόμη περισσότερο την ανάπτυξη και τη δραστηριότητα των μικροβίων.

Σε ορισμένες περιπτώσεις απαιτείται άντληση του εδαφικού αέρα, ώστε να αποφευχθεί η συσσώρευση πτητικών ρύπων. Όταν συμβαίνει αυτό, επιχειρείται συνδυαστική εφαρμογή της τεχνικής του βιοαερισμού με την τεχνική άντλησης εδαφικού αέρα (US EPA, 2016b; US EPA, 2006; US EPA, 2004).

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι η τεχνική του βιοαερισμού και η τεχνολογία άντλησης εδαφικού αέρα είναι δύο διαφορετικές τεχνικές με διαφορετική στοχοθεσία. Στο μεν βιοαερισμό χρησιμοποιούνται μικρές παροχές αέρα σε σχέση με την τεχνολογία άντλησης εδαφικού αέρα ώστε να ενισχυθεί η αερόβια βιοαποδόμηση των ρύπων και να μην έχουμε την εξάτμισή τους, στη δε άντληση εδαφικού αέρα στόχος είναι να απομακρυνθούν οι πτητικές και ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (US EPA, 2016b; US EPA, 2006; US EPA, 2004).

Ρύποι που μπορούν να αντιμετωπιστούν

Η τεχνολογία του βιοαερισμού είναι αποδεδειγμένα αποτελεσματική για την αποκατάσταση εδαφών που παρουσιάζουν ρύπανση από πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs), μη χλωριωμένους διαλύτες, ορισμένα είδη ζιζανιοκτόνων και από άλλα οργανικά χημικά.

Παράμετροι σχεδιασμού

Οι παράμετροι που πρέπει να προσδιορισθούν και να εξεταστούν για το σχεδιασμό της τεχνικής του βιοαερισμού είναι οι εξής (US EPA, 2016b):

- ✓ Τα χαρακτηριστικά του εδάφους με ρύπανση (διαπερατότητα, υγρασία, pH, πορώδες, θερμοκρασία κ.ά.)

- ✓ Η συγκέντρωση των θρεπτικών συστατικών
- ✓ Το ποσοστό παροχής αέρα στο έδαφος
- ✓ Η συγκέντρωση και η τοξικότητα των ρύπων και τα χαρακτηριστικά τους
- ✓ Η μικροβιακή παρουσία και ο ρυθμός βιοαποδόμησης των υφιστάμενων ρύπων
- ✓ Η συγκέντρωση του οξυγόνου
- ✓ Ο αριθμός και τα χαρακτηριστικά της κατασκευής των φρεατίων για την παροχή του αέρα στο έδαφος

Πίνακας 5.1.: Σχεδιαστικά κριτήρια συστημάτων βιοαερισμού. Πηγή: Ξανθοπούλου, 2010

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΣΗΜΑΣΙΑ
Κάθετη και οριζόντια έκταση του πλουμίου ρύπανσης	Εκτίμηση της μάζας του υφιστάμενου ρύπου
Γεωλογία της ρυπασμένης περιοχής	Πρόβλεψη της ροής του αέρα στο έδαφος και υπολογισμός των απαιτούμενων ρυθμών διοχέτευσης αέρα
Χρόνος παραμονής του αέρα στο έδαφος και όγκος εναλλασσόμενου αέρα	Προσδιορισμός ρυθμών αποικοδόμησης και ρυθμού άντλησης εδαφικού αέρα (αν είναι αναγκαίο)
Θέσης πηγαδιών διοχέτευσης αέρα και εκτίμηση της ανάγκης εγκατάσταση πηγαδιών άντλησης εδαφικού αέρα	Σχεδιασμός του συστήματος βιοαερισμού
Επίπεδα θρεπτικών συστατικών στο έδαφος και περιεχόμενη υγρασία	Σχεδιασμός συστημάτων ρύθμισης της υγρασίας και της συγκέντρωσης των θρεπτικών συστατικών του εδάφους
Συνεχής παρακολούθηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε O ₂ , CO ₂ και άλλα αέρια	Παρακολούθηση και βελτιστοποίηση απόδοσης βιοαερισμού

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνολογίας

Η τεχνολογία του βιοαερισμού ως μέθοδος επεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Στα πλεονεκτήματα αναφέρονται ο απλός και χαμηλού κόστους εξοπλισμός, η σύντομη διάρκεια επεξεργασίας (6 μήνες έως 2 χρόνια), η ευκολία συνδυασμού της τεχνολογίας με άλλες για αποτελεσματικότερη εξυγίανση και η πρόκληση ελάχιστης παρέμβασης στο πεδίο προς εξυγίανση.

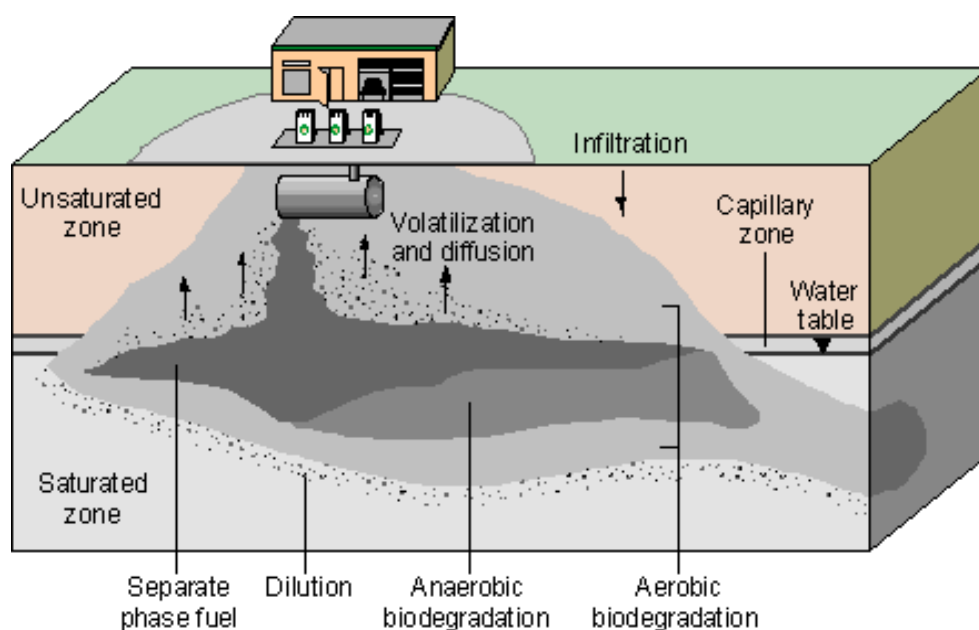
Από την άλλη η τεχνολογία του βιοαερισμού δεν ενδείκνυται για πολύ ρυπασμένα εδάφη καθώς οι υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων μπορεί να είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς, δεν μπορεί να γίνει εφαρμογή της μεθόδου σε εδάφη ρυπασμένα από βαρέα μέταλλα και γενικά μη βιοαποδομήσιμους ρύπους, παρουσιάζει αποτυχία στην εξυγίανση εδαφών με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων και τέλος η

εφαρμογή της μεθόδου απαιτεί περιοχές με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά (υψηλή διαπερατότητα, υγρασία κ.ά.) (US EPA, 2016b; US EPA, 2004).

5.2. Φυσική εξασθένηση (Natural attenuation)

Η φυσική εξασθένηση είναι μια μέθοδος αποκατάστασης/εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών στηριζόμενη σε όλες εκείνες τις φυσικοχημικές και βιολογικές διαδικασίες (βιοαποδόμηση, προσρόφηση, διασπορά, διάλυση, εξάτμιση, υδρόλυση, χημική ή βιολογική σταθεροποίηση κ.ά.) που παρατηρούνται στο υπέδαφος.

Η μέθοδος αυτή αφορά τον έλεγχο της εξάπλωσης της ρύπανσης και την μείωση της συγκέντρωσης και του πλήθους των ρύπων με αποτέλεσμα την εξυγίανση της κορεσμένης αλλά και της ακόρεστης ζώνης του υπεδάφους.



Εικόνα 5.2.: Στρατηγική αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών ή υπόγειων υδάτων με την τεχνολογία της φυσικής εξασθένησης στις ΗΠΑ. Απεικόνιση των σημαντικών διεργασιών της τεχνολογίας (εξάτμιση, διάχυση, διάλυση, αερόβια και αναερόβια βιοαποδόμηση κ.ά.) που επηρεάζουν την τύχη των υδρογονανθράκων πετρελαίου σε υδροφόρους ορίζοντες. Πηγή: <https://toxics.usgs.gov/pubs/eos-v82-n5-2001-natural/e0s-v82-n5-2001-natural.pdf>

Τα τελευταία χρόνια η τεχνολογία της φυσικής εξασθένησης τυγχάνει μεγαλύτερης αναγνώρισης παγκοσμίως καθώς αποτελεί ιδανική περίπτωση βιοαποδόμησης στηριζόμενη στην ικανότητα του ίδιου του πεδίου να αποδομεί/αφομοιώνει ποικίλους ρύπους, πραγματοποιείται από μικροοργανισμούς που αποτελούν φυσικό του ενδιαίτημα και επικρατούν οι βέλτιστες συνθήκες (θρεπτικά, υγρασία, οξυγόνο, pH, θερμοκρασία) για την ανάπτυξή τους. Ενδεικτικά

αναφέρεται ότι το ποσοστό εφαρμογής της φυσικής εξασθένησης ανέρχεται στο 28% παγκοσμίως όσον αφορά την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, ενώ για την αποκατάσταση των υδροφόρων το ποσοστό εφαρμογής φτάνει το 47% παγκοσμίως.

Εφαρμόζεται, όταν οι οικονομικοί πόροι της εξυγίανσης είναι περιορισμένοι και σε περιοχές όπου η παρατηρούμενη ρύπανση είναι μικρής έκτασης, οι υφιστάμενοι ρύποι είναι βιοαποδομήσιμοι και δεν υφίσταται κίνδυνος για μεταφορά της ρύπανσης στα ύδατα ή σε οργανισμούς. Για την επιτυχία της μεθόδου σημαντικοί παράγοντες είναι τα γεωλογικά χαρακτηριστικά των εδαφών και η δραστηριότητα των μικροβίων (Βερζυγιάννη, 2014).

Η φυσική εξασθένηση αναφέρεται και ως παθητική εξυγίανση καθώς δεν απαιτεί εγκατάσταση ειδικών συστημάτων, μιας και αφορά διεργασίες (φυσικοχημικές και βιολογικές) που συμβαίνουν φυσικά στο υπέδαφος. Περιορίζεται σε γεωτρήσεις παρακολούθησης της κορεσμένης και ακόρεστης ζώνης του υπεδάφους μέσω των οποίων επιτυγχάνεται ο πλήρης έλεγχος των συνθηκών που επικρατούν σε αυτό. Η επέμβαση του ανθρώπινου παράγοντα μέσω της κατασκευής δικτύου παρακολούθησης είναι και το στοιχείο εκείνο που καθιστά την φυσική εξασθένηση ως τεχνολογία και τη διαχωρίζει από τη απραξία (Γιδαράκος κ.ά., 2009).

Με την τεχνολογία της φυσικής εξασθένησης μπορούν να αντιμετωπιστούν με επιτυχία ρύποι όπως (NRC, 2000):

- ✓ Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες
- ✓ Αλογονωμένοι διαλύτες
- ✓ Αλογονωμένα αρωματικά
- ✓ Πολυχλωριωμένα διφαινύλια
- ✓ Παρασιτοκτόνα
- ✓ Ορισμένα μέταλλα (π.χ. χρώμιο)

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φυσικής εξασθένησης

Πλεονεκτήματα: α) έχει χαμηλό κόστος εφαρμογής έναντι των άλλων τεχνολογιών, β) μπορεί να εφαρμοστεί συνδυαστικά με άλλη μέθοδο, γ) δεν προκαλεί διατάραξη στο πεδίο προς επεξεργασία και δ) δεν δημιουργείται παραγωγή αποβλήτων / ρύπων.

Μειονεκτήματα: α) ο χρόνος εξυγίανσης είναι μεγάλος (από μερικά έτη έως δεκαετίες), β) οι ανόργανοι ρύποι δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν αποτελεσματικά,

γ) απαιτείται συστηματική παρακολούθηση, δ) υπάρχει πιθανότητα να γίνει εκρόφηση ή διαλυτοποίηση των ρύπων και ε) η απόδοση της τεχνολογίας επηρεάζεται από αστάθμητους παράγοντες και την ετερογένεια των εδαφών.

5.3. Φυτοεξυγίανση (Phytoremediation)

Με τον όρο φυτοεξυγίανση αναφερόμαστε στην αλληλεπίδραση μεταξύ των φυτών, του ρυπασμένου εδάφους και νερού προκειμένου το υποβαθμισμένο από τη ρύπανση οικοσύστημα να αναταχθεί και να αποκατασταθεί (Landmeyer, 2012).

Πρόκειται για καινοτόμο *in situ* τεχνολογία που εφαρμόζεται στις στρατηγικές εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών. Η βασική ιδέα της φυτοεξυγίανσης στηρίζεται στην αυξημένη ικανότητα των φυτών να απορροφούν και να είναι ανθεκτικά σε υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων δηλαδή έχουν την ικανότητα να δρουν ως υπέρ-συσσωρευτές (hyperaccumulators) (Raskin et al., 1997).

Στην τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης δεν συμβάλλουν μόνο τα φυτά για την αποδόμηση των ρύπων από το έδαφος ή το νερό αλλά σημαντικό ρόλο παίζουν και οι μικροοργανισμοί που απαντώνται στο ριζικό σύστημα των φυτών και βοηθούν στις διεργασίες αποδόμησης.

Η τεχνική της φυτοεξυγίανσης περιλαμβάνει διάφορους μηχανισμούς ανάλογα με τις ιδιότητες του μολυσματικού παράγοντα και τα χαρακτηριστικά του κάθε φυτού. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα από το φυτό (Favas et al., 2014).

Μηχανισμοί της τεχνολογίας

Οι μηχανισμοί βιοεξυγίανσης που λαμβάνουν χώρα για την καταστροφή, το μετασχηματισμό, την ακινητοποίηση ή τη συσσώρευση των υφιστάμενων ρύπων είναι οι παρακάτω:

☞ Φυτοαποδόμηση (Phytodegradation) ή Φυτομετατροπή (Phytotransformation): περιλαμβάνει την πρόσληψη και την μετατροπή των ρύπων είτε στη μάζα του φυτού είτε εξωτερικά.

☞ Ριζοαποδόμηση (Rhizodegradation) ή Φυτοδιέγερση (Phytostimulation): περιλαμβάνει την βιοαποδόμηση των οργανικών ρύπων μέσω της μικροβιακής δραστηριότητας στην ριζόσφαιρα

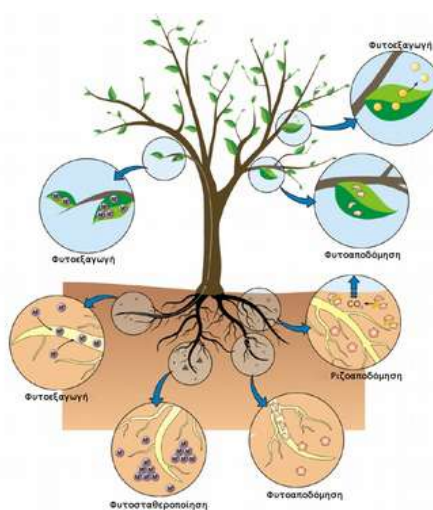
☞ Φυτοεκχύλιση (Phytoextraction) ή Φυτοσυσσώρευση (Phytoaccumulation): η πρόσληψη των ρύπων γίνεται από το έδαφος ή το νερό μέσω του ριζικού συστήματος των φυτών απ' όπου μετατοπίζονται και συσσωρεύονται στα υπέργεια τμήματα του φυτού (Ali et al., 2013).

☞ Ριζοδιήθηση (Rhizofiltration): αφορά τη διήθηση των ρύπων επάνω ή εντός των ριζών. Οι ρύποι που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα που περιβάλλει τη ριζόσφαιρα ή στα υδάτινα οικοσυστήματα προσροφώνται ή απορροφώνται από τις ρίζες και μεταφέρονται σε άλλα τμήματα του φυτού. Εφαρμόζεται κυρίως για αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων και όχι τόσο για αποκατάσταση εδαφών (US EPA, 2000b).

☞ Φυτοεξάτμιση (Phytonovolatilization): οι υφιστάμενοι ρύποι προσλαμβάνονται από τις ρίζες του φυτού, ακολουθεί η μεταφορά τους στα φύλλα και στην συνέχεια λαμβάνει χώρα η εξάτμισή τους στην ατμόσφαιρα.

☞ Φυτοσταθεροποίηση (Phytostabilization): ορίζεται ως η ακινητοποίηση των ρύπων στο έδαφος μέσω της απορρόφησης και της συσσώρευσης από τις ρίζες, την προσρόφηση στις ρίζες ή την κατακρήμνιση των ρύπων κοντά στο ριζικό σύστημα (US EPA, 2000b). Κύριος στόχος είναι να αποφευχθεί η μετανάστευση των μολυσματικών ουσιών και να περιοριστεί η διάχυσή τους στο έδαφος (Ali et al., 2013; Berti et al., 2000; Prasad, 2004).

Η Φυτοσταθεροποίηση μπορεί να αλλάξει την διαλυτότητα και την κινητικότητα των μετάλλων ή να επηρεάσει την διάσπαση των οργανικών ενώσεων και αφορά την δέσμευσή τους είτε στη φυτική λιγνίνη είτε στα χουμικά συστατικά του εδάφους (US EPA, 2000b).



Εικόνα 5.3.: Οι μηχανισμοί με τους οποίους τα φυτά αντιμετωπίζουν τη ρύπανση. Πηγή: Αραβαντινός, 2016

Παράγοντες που επηρεάζουν την φυτοεξυγίανση

Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες οι οποίοι θα πρέπει να προσδιορίζονται με πολλή προσοχή. Τέτοιοι είναι: το είδος του χρησιμοποιούμενου φυτού, οι υφιστάμενοι ρύποι (το είδος, η συγκέντρωσή τους στο έδαφος, το βάθος τους, οι προσδοκίες όσον αφορά τον χρόνο και το επίπεδο απορρύπανσης), οι επικρατούσες συνθήκες, η πυκνότητα φύτευσης, η απαιτούμενη λίπανση, άρδευση και συντήρηση, η ανάγκη εναλλαγής καλλιεργειών και η διαχείριση των παραγόμενων αποβλήτων.

Ρύποι που μπορούν να αντιμετωπιστούν

Η φυτοεξυγίανση είναι μια τεχνολογία η οποία εμφανίζει μεγάλη επιτυχία για την αντιμετώπιση πολλών ρύπων, είτε οργανικών είτε ανόργανων. Ορισμένοι από αυτούς είναι οι εξής (Schnoor, 1997):

- ✓ Βαρέα μέταλλα (Pb, Cd, Zn, As, Cu, Cr, Se, Ni),
- ✓ Ραδιενεργά στοιχεία (¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, Ur),
- ✓ Χλωριωμένοι διαλύτες (trichlorethylene (TCE), perchloroethylene (PCE)),
- ✓ Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (Polychlorinated biphenils-PCBs),
- ✓ Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic aromatic hydrocarbons-PAHs),
- ✓ Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene-BTEX),
- ✓ Χλωριωμένα φυτοφάρμακα,
- ✓ Οργανοφωσφορικά ζιζανιοκτόνα (π.χ. παραθείο),
- ✓ Εκρηκτικά (TNT, DNT, TNB, RDX, HMX),
- ✓ Θρεπτικά (άζωτο, αμμωνία, φώσφορος)

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνολογίας

Ως βασικά πλεονεκτήματα της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης είναι το χαμηλό κόστος εφαρμογής, η ευρεία αποδοχή από την κοινωνία καθώς πρόκειται για φιλική προς το περιβάλλον αλλά και αισθητικά ευχάριστη μέθοδο. Παρέχει τη δυνατότητα αποκατάστασης εδαφών εμπλουτισμένων με μείγμα ρύπων καθώς επίσης μπορεί να εφαρμοστεί συνδυαστικά με άλλες τεχνολογίες.

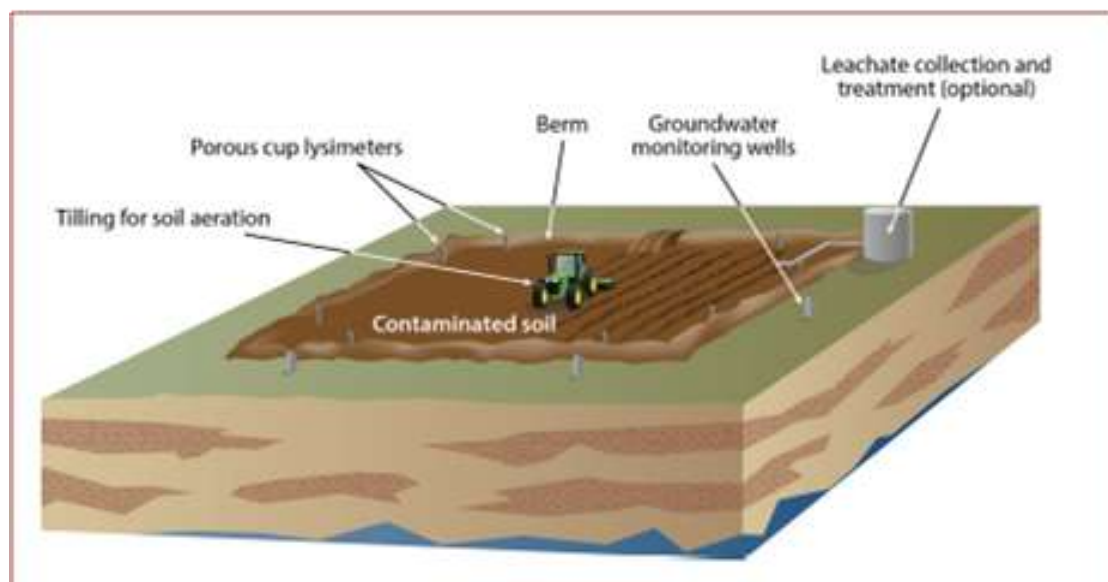
Μειονεκτεί λόγω της απαίτησης μεγάλων χρόνων πλήρους εξυγίανσης, έχει περιορισμένη ζώνη επεξεργασίας και η πρόβλεψη των αποτελεσμάτων της είναι δύσκολη.

5.4. Αγροκαλλιέργεια (Landfarming)

Η τεχνολογία της αγροκαλλιέργειας είναι μια βιολογική διαδικασία εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών κατά την οποία χρησιμοποιούνται φυσικοί μικροοργανισμοί, όπως βακτήρια και μύκητες για την εξάλειψη, τον περιορισμό ή τη μετατροπή ρυπογόνων που εντοπίζονται στα εδάφη (New South Wales EPA, 2014).

Πρόκειται για μια *ex situ* τεχνολογία που περιλαμβάνει σε πρώτο στάδιο την εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους και έπειτα ακολουθεί η μεταφορά του και η εξάπλωσή του σε μια μεγάλη επιφάνεια όπου σχηματίζει ένα ομοιόμορφο στρώμα πάχους 45-60 cm.

Στόχος είναι η διέγερση (τόνωση) των αυτόχθονων μικροβιακών πληθυσμών και η διευκόλυνση της αερόβιας βιοαποδόμησης των οργανικών ρύπων μέσω του εμπλουτισμού του εδάφους με το απαραίτητο οξυγόνο. Για το λόγο αυτό απαιτείται όργωμα του εδάφους σε τακτά χρονικά διαστήματα, συνεχής προσθήκη θρεπτικών συστατικών και διατήρηση της υγρασίας στο εκάστοτε κατάλληλο επίπεδο (New South Wales EPA, 2014).



Εικόνα 5.4.: Τυπική σχηματική παράσταση της τεχνολογίας της αγροκαλλιέργειας. Απεικόνιση οργώματος εδάφους για αερισμό, συστήματος συλλογής και επεξεργασίας στραγγισμάτων και συστήματος παρακολούθησης των υπόγειων υδάτων στην Νέα Νότια Ουαλία, Αυστραλία. Πηγή: New South Wales EPA, 2014

Για την πρόληψη της μόλυνσης των υπόγειων υδάτων από τη τεχνική της αγροκαλλιέργειας είναι απαραίτητη η κατασκευή ενός συστήματος επεξεργασίας και συλλογής των στραγγισμάτων (Genes and Cosentini 1993; Eweis et al., 1998).

Τέλος, για να έχουμε επιτυχία της εφαρμογής ο ρυθμός και η συχνότητα εναπόθεσης του ρυπασμένου εδάφους δεν θα πρέπει να ξεπερνά την αφομοιωτική ικανότητα της περιοχής επεξεργασίας (Βερζυγιάννη, 2014).

Ρύποι που μπορούν να αντιμετωπιστούν

Η αγροκαλλιέργεια είναι μια απλή τεχνολογία βιοεξυγίανσης που έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών από οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα και από διάφορες επικίνδυνες χημικές ουσίες όπως είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), η πενταχλωροφαινόλη, τα φυτοφάρμακα, οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (βενζόλιο, τολουόλιο κ.ά.) και πετρελαϊκά προϊόντα (καύσιμα, λάδια λίπανσης) (Harmsen, 2004).

Παράμετροι σχεδιασμού

Για μια επιτυχημένη εφαρμογή της τεχνικής της αγροκαλλιέργειας υπάρχουν ορισμένες παράμετροι που πρέπει να ελέγχονται και να προσαρμόζεται ανάλογα. Οι παράμετροι αυτές παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.2.: Παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της αγροκαλλιέργειας. Πηγή: Τροποποίηση από U.S. EPA, 2016c



Στόχος κατά τη διαδικασία της τεχνικής θα πρέπει να είναι η επίτευξη των βέλτιστων συνθηκών βιοαποδόμησης. Αυτές συνοψίζονται ως εξής (Kalogerakis, 2011; US EPA, 2016c):

- pH εντός του εύρους 6-8.
- Ευνοϊκές συνθήκες θερμοκρασίας με εύρος 10-45° C
- Επαρκείς ποσότητες αζώτου και φωσφόρου για να υποστηρίζεται η ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Η αναλογία C:N:P θα πρέπει να διατηρείται στο εύρος από 100:1:0,5
- Υγρασία του εδάφους μεταξύ 40% και 85% της ικανότητας συγκράτησης νερού του εδάφους
- Επαρκής παρουσία οξυγόνου

Όσον αφορά τις ιδιότητες των υφιστάμενων ρύπων θα πρέπει να αναφερθεί ότι η παρουσία των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) στο μολυσμένο έδαφος μπορεί να συνιστά σημαντικό κίνδυνο για το περιβάλλον και την υγεία των ανθρώπων, καθώς οι ενώσεις αυτές κατά τη διάρκεια της αγροκαλλιέργειας είναι δυνατόν να εξατμιστούν από το έδαφος και να εκλυθούν στην ατμόσφαιρα, αντί να αποδομηθούν. Για το λόγο αυτό ενδεχομένως να απαιτείται έλεγχος, περιορισμός του εδάφους με καλύμματα καθώς και επεξεργασία των αερίων που εκλύονται.

Τέλος, επειδή στην τεχνολογία της αγροκαλλιέργειας το έδαφος που υφίσταται επεξεργασία είναι εκτεθειμένο στις καιρικές συνθήκες η απόδοσή της μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά.

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνολογίας

Το κύριο πλεονέκτημα της αγροκαλλιέργειας αποτελεί μια απλή στο σχεδιασμό μέθοδο με χαμηλό κόστος κεφαλαίου και λειτουργίας. Επιπλέον παρουσιάζει μικρή διάρκεια επεξεργασίας (6 μήνες έως 2 χρόνια) σε ιδανικές συνθήκες, καθώς επίσης είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για οργανικούς ρύπους με αργούς ρυθμούς βιοαποδόμησης (Kalogerakis, 2011; US EPA, 2016c).

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου αφορούν την αναποτελεσματικότητα της μεθόδου σε υψηλές συγκεντρώσεις ρυπογόνων ενώσεων, την εξάτμιση και τη μη βιοαποδόμηση των πτητικών ουσιών κατά την εδαφική επεξεργασία, την απαίτηση μεγάλης έκτασης, την απαίτηση εγκατάστασης μονωτικού στρώματος κάτω από την περιοχή επεξεργασίας ώστε να αποφευχθεί η μεταφορά των ρύπων στα υπόγεια ύδατα και τη μη απόδοση της μεθόδου πάνω από 95% για συγκεντρώσεις μικρότερες από 0,1 ppm (Kalogerakis, 2011; US EPA, 2016c).

5.5. Κομποστοποίηση (Composting)

Η κομποστοποίηση είναι μια *ex situ* τεχνολογία αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και ως εκ τούτου απαιτεί την εκσκαφή του ρυπασμένου εδάφους και την ανάμιξή του με διάφορα βιοαποδομήσιμα υλικά όπως κοπριά, πριονίδι, σανό κ.ά. (Jorgensen et al., 2000). Στην βιβλιογραφία ο όρος «κομποστοποίηση» χρησιμοποιείται για να περιγράψει την αερόβια αποδόμηση των οργανικών αυτών αποβλήτων και διαχωρίζεται από την βιολογική αποδόμηση που συμβαίνει φυσικά στο περιβάλλον δεδομένου ότι διενεργείται υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας, αερισμού κ.ά.

Η προσθήκη των οργανικών φυσικών υλικών (βιοαποδομήσιμα υλικά) έχει ως στόχο την αύξηση της θερμοκρασίας στο προς επεξεργασία έδαφος (55-65°C) κατά την αποδόμησή τους έτσι ώστε να ενισχυθεί η μικροβιακή δραστηριότητα μέσω της διαδοχής των μικροβιακών πληθυσμών (ψυχρόφιλων, μεσόφιλων, θερμόφιλων) για την αποδόμηση των υφιστάμενων ρύπων. Επιπλέον βελτιώνουν την υφή του εδάφους, την ικανότητα συγκράτησης νερού και τον αερισμό του κομπόστ.

Οι αερόβιοι μικροοργανισμοί του υποστρώματος προκειμένου να οξειδώσουν τα οργανικά απόβλητα καταναλώνουν οξυγόνο διασπώντας τις υφιστάμενες σύνθετες οργανικές ενώσεις σε ενδιάμεσα προϊόντα και τελικά σε απλούστερες ενώσεις, ενώ ταυτόχρονα ο όγκος του υποστρώματος μειώνεται, παράγεται διοξείδιο του άνθρακα, νερό και θερμότητα (Ipek et al., 2002; Epstein, 1997).

Πρόκειται για μια διαδικασία η οποία αξιοποιεί αυτά τα βιοαποδομήσιμα υλικά μετατρέποντάς τα σε ένα βιολογικά σταθεροποιημένο υλικό γνωστό ως κομπόστ ή humus, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό για γεωργικούς σκοπούς .

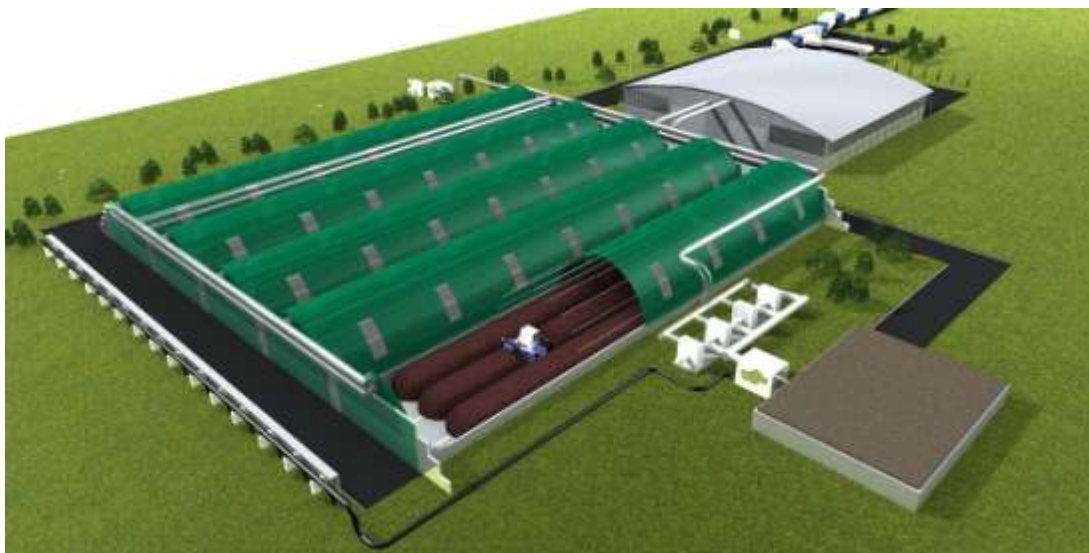
Συστήματα κομποστοποίησης

Η διαδικασία της κομποστοποίησης μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με ανοιχτά είτε με κλειστά συστήματα επεξεργασίας.

Στα ανοιχτά συστήματα επεξεργασίας, η κομποστοποίηση διενεργείται σε ανοιχτούς χώρους και περιλαμβάνονται α) οι αναστρεφόμενοι σωροί (windrow system) και β) οι αεριζόμενοι στατικοί σωροί (aerated static piles). Στα κλειστά συστήματα η κομποστοποίηση πραγματοποιείται σε κλειστούς αντιδραστήρες (in-vessel composting).

Αναστρεφόμενοι σωροί (windrow system)

Στα συστήματα των αναστρεφόμενων σωρών το μίγμα του προς επεξεργασία εδάφους και των οργανικών υλικών αποτίθεται σε παράλληλους, στενόμακρους σωρούς και αναμιγνύεται με αναστροφή σε τακτά χρονικά διαστήματα με στόχο τον αερισμό του εδάφους και την αποδόμηση των ρύπων. Γίνεται επίσης έλεγχος της θερμοκρασίας, της υγρασίας και του pH.



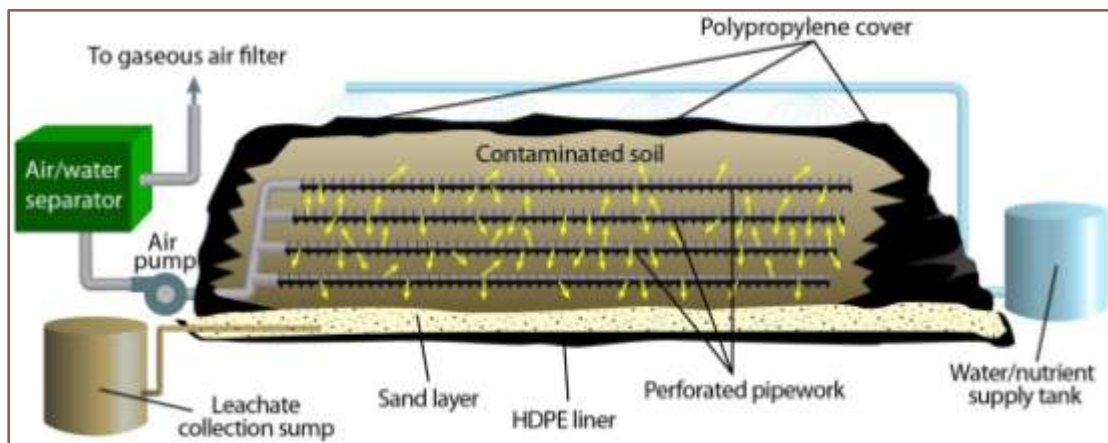
Εικόνα 5.5.: Τυπικό σύστημα κομποστοποίησης σε σειράδια. Πηγή: <http://www.responsiblebusiness.eu/display/rebwp8/Materials+%3D+pictures+-+clips+-+presentations>

Με την αναστροφή των σωρών επιτυγχάνεται (Κατσίρη, 2003):

- Η παροχή οξυγόνου στους μικροοργανισμούς
- Η καταστροφή των συσσωματωμάτων των οργανικών ουσιών που δημιουργούνται από την έκλυση υγρασίας κατά την κομποστοποίηση
- Καλύτερη επαφή των μικροοργανισμών με την τροφή
- Σταθερή και ομοιογενής θερμοκρασία σε όλο το σωρό

Αεριζόμενοι στατικοί σωροί (aerated static piles)

Τα συστήματα των αεριζόμενων στατικών σωρών περιλαμβάνουν την τοποθέτηση του μίγματος του προς επεξεργασία εδάφους και των οργανικών υλικών σε σταθερούς σωρούς χωρίς τη διαδικασία ανάμιξης, ενώ παράλληλα λειτουργεί σύστημα άντλησης ή παροχής αέρα με σκοπό τον εμπλουτισμό του σωρού με οξυγόνο για καλύτερη και αποδοτικότερη βιοαποδόμηση.



Εικόνα 5.6.: Τυπικό σύστημα αεριζόμενων στατικών σωρών εδάφους για κομποστοποίηση. Πηγή: New South Wales EPA, 2014

Κλειστοί αντιδραστήρες (in-vessel composting)

Στα συστήματα κλειστών αντιδραστήρων το μίγμα του ρυπασμένου εδάφους και των οργανικών ουσιών υφίσταται επεξεργασία υπό πλήρως ελεγχόμενες συνθήκες με αποτέλεσμα ο απαιτούμενος χρόνος επεξεργασίας να μειώνεται σημαντικά (σε 3 ημέρες, από 30 που απαιτούνται για την κομποστοποίηση σε σειράδια). Επίσης ελέγχονται οι πιθανές εκπομπές πτητικών ρύπων (Ξανθοπούλου, 2010).

Παράγοντες που επηρεάζουν την κομποστοποίηση

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη απόδοση της κομποστοποίησης είναι η υγρασία, η θερμοκρασία, το pH, τα θρεπτικά συστατικά και το οξυγόνο. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι βέλτιστες τιμές των παραγόντων αυτών.

Πίνακας 5.3.: Βέλτιστες συνθήκες κομποστοποίησης

ΥΓΡΑΣΙΑ	Η βέλτιστη περιεκτικότητα υγρασίας σε έδαφος που πρόκειται να επεξεργαστεί με κομποστοποίηση κυμαίνεται από 45 έως 60% (Ermolaev et al., 2012)
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	Το πλέον ευνοϊκό εύρος τιμών της θερμοκρασίας είναι από 55 έως 65°C (Shammas and Wang, 2007)
ΟΞΥΓΟΝΟ	Η βέλτιστη τιμή της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο προς επεξεργασία έδαφος πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 10 και 16% (Mena et al., 2003)
pH	Οι βέλτιστες τιμές του pH για την ανάπτυξη και τη δράση βακτηριδίων κυμαίνονται από 6 έως 7.5, ενώ για μύκητες από 5,5 έως 8 (Boyd, 1984)
ΑΝΑΛΟΓΙΑ C/N	Ο λόγος της συγκέντρωσης άνθρακα - αζώτου (C/N) πρέπει να κυμαίνεται από 25:1 έως 35:1 (Cooperband, 2002)

Ρύποι που μπορούν να αντιμετωπιστούν

Με την μέθοδο της κομποστοποίησης μπορούν να αντιμετωπιστούν αποτελεσματικά εδάφη ρυπασμένα από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες, αλογονωμένα και μη αλογονωμένα πτητικά και ημι-πτητικά συστατικά και φυτοφάρμακα κ.ά. (Semle et al., 2001).

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνολογίας

Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι: α) η ευκολία στην εφαρμογή και την λειτουργία της με ελάχιστο εξοπλισμό, β) ο μικρός χρόνος επεξεργασίας, γ) το γεγονός ότι προσφέρει αξιοποιήσιμο τελικό προϊόν και δ) επιτυγχάνεται σημαντική ή και ολοκληρωμένη μείωση της τοξικότητας των ρύπων.

Από την άλλη όμως μειονεκτεί λόγω της απαίτησης για μεγάλες εκτάσεις, την πιθανή εξάτμιση των πτητικών ενώσεων αντί για την αποδόμησή τους, τη μη απόδοση μεγαλύτερη του 95% βιοαποδόμησης και την περιορισμένη απόδοση της σε υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων.

5.6. Βιοαντιδραστήρες (Bioreactors)

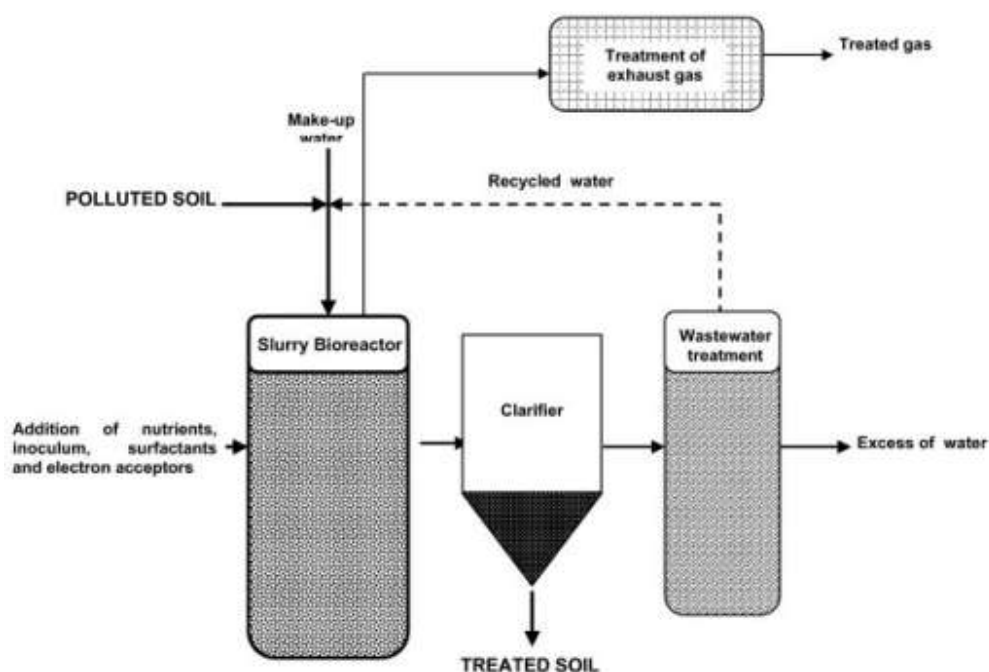
Άλλη μια τεχνολογία για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών είναι η εξυγίανση με τη χρήση βιοαντιδραστήρα. Πρόκειται για μια *ex situ* τεχνολογία η οποία υποστηρίζει όλες τις βιολογικές διεργασίες σε πλήρως ελεγχόμενες συνθήκες (θερμοκρασίας, υγρασίας, θρεπτικών, pH, οξυγόνου, μικροοργανισμών) ώστε να είναι δυνατή η επίτευξη της βέλτιστης δραστηριότητας των μικροβιακών πληθυσμών για την αποδόμηση των ρύπων.

Εφαρμόζεται για την εξυγίανση εδαφών που έχουν μολυνθεί από φυτοφάρμακα, πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες, PCBs, καύσιμες ύλες, αλογονωμένα πτητικά οργανικά κ.ά. και είναι αρκετά αποτελεσματική για πολύ ρυπασμένα πεδία.

Κατά την εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής πραγματοποιείται εκσκαφή του προς επεξεργασία εδάφους και διαχωρισμός του από τα ογκώδη αντικείμενα (πέτρες, χαλίκια κ.ά.). Ακολουθεί η εισαγωγή του σε μια δεξαμενή ανάμιξης όπου το προεπεξεργασμένο έδαφος αναμιγνύεται με νερό και προστίθενται πηγές N και P, ώστε οι ρυθμοί βιοαποδόμησης να βελτιστοποιηθούν. Έπειτα το ρευστό μείγμα εισάγεται στον βιοαντιδραστήρα όπου λαμβάνει χώρα παροχή οξυγόνου με παράλληλη διατήρηση του pH και της θερμοκρασίας στις βέλτιστες τιμές για την

ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Η προσθήκη τους στο βιοαντιδραστήρα μπορεί να γίνει είτε στην αρχή είτε συνεχώς.

Τέλος, η επεξεργασμένη ιλύς απομακρύνεται και μεταφέρεται για περαιτέρω διαχωρισμό των στερεών από τα υγρά.



Εικόνα 5.7.: Διάγραμμα ροής ενός τυπικού βιοαντιδραστήρα. Πηγή: <http://bioreminisght.weebly.com/ex-situ-bioremediation.html>

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνολογίας

Η εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών με βιοαντιδραστήρες είναι μια γρήγορη μέθοδος αποκατάστασης σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μεθόδους. Η εφαρμογή της δύναται να απομακρύνει τόσο οργανικούς ρύπους όσο και ανόργανους. Ταυτόχρονα το έδαφος δεν χάνει τα χαρακτηριστικά του και μπορεί να επανατοποθετηθεί στην αρχική του θέση.

Παρόλα αυτά μειονεκτεί διότι απαιτούνται ειδικές εγκαταστάσεις για την εφαρμογή της και το κόστος της είναι υψηλό, η απόδοση και η αποτελεσματικότητά της επηρεάζεται από τις ιδιότητες του εδάφους καθώς επίσης παράγονται αρκετά αέρια, υγρά και στερεά απόβλητα.

6. ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΟΙΚΟΛΟΓΙΑ

6.1. Μικροοργανισμοί του εδάφους – Γενικά

Το έδαφος αποτελεί ενδιαίτημα σύνθετων, πολυπληθών και αλληλοεξαρτώμενων ομάδων μικροοργανισμών, οι οποίοι ασκούν σημαντική επίδραση στις φυσικοχημικές του ιδιότητες και στις διεργασίες του (Paul and Clark, 1989).

Οι μικροοργανισμοί είναι η πρώτη μορφή ζωής που εμφανίστηκε πάνω στη γη. Στους μικροοργανισμούς κατατάσσονται οι οργανισμοί με μέγεθος μικρότερο από 100 μm και αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των οργανισμών του εδάφους. Κύριοι εκπρόσωποι των μικροοργανισμών του εδάφους είναι οι μύκητες και βακτήρια οι οποίοι χρησιμοποιούν τις ξενοβιοτικές ουσίες ως υπόστρωμα για την ανάπτυξή τους και έχουν αποτελέσει κύριο αντικείμενο ερευνών.

Το ενδιαφέρον της παρούσας διπλωματικής εργασίας επικεντρώνεται στους μύκητες για τους οποίους θα γίνει εκτενής αναφορά.

6.1.1. Βακτήρια

Τα βακτήρια είναι πρωκαρυωτικοί οργανισμοί, αποτελούν τη βασικότερη κατηγορία μικροοργανισμών του εδάφους και υπερτερούν τόσο στον αριθμό ατόμων όσο και στη ποικιλία των ειδών. Είναι επίσης κύριοι συντελεστές αποδόμησης ουσιών (φυσικών και ξενοβιοτικών) που απαντώνται στο έδαφος.

Με κριτήριο την κυτταρική τους μορφολογία ταξινομούνται σε σφαιρικά, ραβδοειδή και σπειροειδή βακτήρια. Η περαιτέρω διάκρισή τους αφορά ορισμένα στοιχεία όπως α) την ικανότητα ανάπτυξής τους παρουσία οξυγόνου ή όχι και β) την πηγή άνθρακα και ενέργειας που κάνουν χρήση.

Έτσι τα βακτήρια με κριτήριο την ύπαρξη οξυγόνου ή όχι διακρίνονται σε:

- Υποχρεωτικά αερόβια όταν το οξυγόνο είναι απαραίτητο για την ανάπτυξή τους.
- Υποχρεωτικά αναερόβια όταν η ανάπτυξή τους απαιτεί την απουσία οξυγόνου.
- Προαιρετικά αναερόβια όταν μπορούν και αναπτύσσονται τόσο με τη συμμετοχή του οξυγόνου όσο και με τη μη συμμετοχή του.

Με κριτήριο την πηγή άνθρακα και ενέργειας που χρησιμοποιούν διακρίνονται σε:

- Αυτότροφα, όταν πηγή άνθρακα είναι το CO₂.

- Ετερότροφα, όταν οργανικές ουσίες αποτελούν την πηγή άνθρακα.
- Φωτοετερότροφα, όταν πηγή ενέργειας είναι το φως του ήλιου.
- Χημειότροφα, όταν η πηγή ενέργειας λαμβάνεται από τη διάσπαση χημικών ουσιών.

Στα πιο σημαντικά είδη βακτηρίων στην αποδόμηση ξενοβιοτικών οργανικών ουσιών συγκαταλέγονται εκείνα του γένους *Pseudomonas*. Ανήκουν στην κατηγορία των ραβδοειδών βακτηρίων και πλειοψηφικά κατατάσσονται στα υποχρεωτικά αερόβια. Από τα είδη του γένους *Pseudomonas* τα βακτήρια *Pseudomonas fluorescens* και *Pseudomonas putida* κατέχουν την πρώτη θέση στην αποδόμηση οργανικών ενώσεων (Rehm et al., 2000). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ορισμένα είδη *Pseudomonas* και οι οργανικές ενώσεις που μπορούν να αποδομήσουν.

Πίνακας 6.1.: Είδη *Pseudomonas* και οργανικές ενώσεις που αποδομούν. Τροποποίηση από Σγούτσος, 2007

ΕΙΔΟΣ <i>Pseudomonas</i>	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	ΑΝΑΦΟΡΕΣ
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Φαινόλη, Βενζόλιο, Τουλουόλιο, Αιθυλοβενζόλιο, Ξυλένιο, Φαινανθρένιο, Κρεσόλη, Ναφθαλένιο, 1,2,3 – Τριμεθυλοβενζόλιο	Kumaran and Parushuri (1997), Shim and Yang (1999), Otraga – Calvo and Saiz – Jimenez (1998), Vayenas et al. (2002)
<i>Pseudomonas putida</i>	Τουλουόλιο, Φαινόλη, Ναφθαλένιο, Βενζόλιο, Αιθυλοβενζόλιο, Ξυλένιο	Villaverde et al. (1997), Kumaran et al. (2005), Alshafie and Ghoshal (2003), Reardon et al. (2000), Shim and Yang (1999)
<i>Pseudomonas syringae</i>	Φαινόλη	Erhan et al. (2004)
<i>Pseudomonas sp.</i>	Φαινόλη, Ναφθαλένιο	Polymenakoy and Stephanou (2005), Seoud and Maachi (2003)
<i>Pseudomonas testosterone</i>	4- χλωρφαινόλη, Φαινόλη	Kim et al. (2002)
<i>Pseudomonas solanacearum</i>	2,4,6 - τριχλωροφαινόλη	Kim et al. (2002)

Τα βακτήρια παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα ως συντελεστές βιολογικής απορρύπανσης καθώς καλλιεργούνται πολύ εύκολα, η ανάπτυξή τους συντελείται με

γρήγορο ρυθμό, οι οργανικοί ρύποι χρησιμεύουν ως πηγή C και N με αποτέλεσμα τη γρήγορη αποδόμησή τους, ενώ παρουσιάζουν ευελιξία ως προς τη δυνατότητα αποδόμησης μιας μεγάλης ποικιλίας ρύπων τόσο σε αερόβιες συνθήκες όσο και σε αναερόβιες εν αντιθέσει με τους μύκητες (Maloney, 2001; Pointing, 2001).

Η χρήση των βακτηρίων στην βιολογική απορρύπανση παρουσιάζει και ορισμένα προβλήματα. Σε περιπτώσεις όπου απουσιάζουν οι ενδογενείς μικροοργανισμοί που διασπούν τους υπάρχοντες ρύπους ή χρησιμοποιούν άλλες πηγές άνθρακα και όχι των ενώσεων που μας ενδιαφέρουν ή υπάρχει απαίτηση για γρήγορη αποκατάσταση ή οι συγκεντρώσεις των ρύπων είναι υψηλές, τότε υπάρχει η δυνατότητα χρησιμοποίησης εξωγενών βακτηρίων.

Τα εξωγενή βακτήρια όμως, α) δεν είναι σε θέση να ανταγωνιστούν τους καλά προσαρμοσμένους ενδογενείς μικροοργανισμούς στις απαιτήσεις τους για χώρο και για πρόσληψη θρεπτικών συστατικών, β) ενδέχεται να μην μπορούν να επιβιώσουν στο νέο περιβάλλον, γ) ενδέχεται να είναι παθογόνα για περιβάλλον (Azubuike et al., 2016) και δ) διαθέτουν εξειδικευμένα καταβολικά ένζυμα γεγονός που αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την αποδόμηση οργανικών ρυπαντών με διαφορετική χημική δομή και σύσταση (Καρπούζας, 2014). Όλα τα παραπάνω καθιστούν την εφαρμογή τους μια πολύ σκεπτικιστική προσέγγιση.

Σε μελέτη πιλοτικής κλίμακας των Mukherjee and Bordoloi (2011) χρησιμοποιήθηκε εξωγενής βακτηριακή κοινοπραξία προκειμένου να αξιολογηθεί η ικανότητά τους να αποδομούν υδρογονάνθρακες πετρελαίου σε έδαφος. Η βακτηριακή κοινοπραξία αποτελούνταν από τρία βακτηριακά στελέχη (*Bacillus subtilis* DM-04 και *Pseudomonas aeruginosa* M και NM) τα οποία και εμβολιάστηκαν σε ρυπασμένο έδαφος. Τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντική αποδόμηση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων της τάξεων του 76% σε 180 ημέρες μετά τον εμβολιασμό.

6.1.2. Μύκητες

Οι μύκητες ανήκουν σε ένα ξεχωριστό βασίλειο έμβιων όντων, αποτελούν την δεύτερη κατά σειρά πολυπληθή ομάδα μετά τα έντομα και απαντώνται σε τρεις κατηγορίες, τις ζύμες, τα μανιτάρια και τις μούχλες. Κατατάσσονται στους μικροοργανισμούς καθώς το μέγεθός τους (0.1mm) είναι τόσο μικρό ώστε το γυμνό ανθρώπινο μάτι να μην μπορεί να τους αντιληφθεί. Ωστόσο, τα μανιτάρια

σχηματίζουν καρποφορίες που μπορεί να φτάσουν ξεπεράσουν το μισό μέτρο (ανάλογα με το είδος τους). Για το λόγο αυτό λέγονται και μακρομύκητες.

Οι μύκητες είναι ευκαρυωτικοί οργανισμοί (διαθέτουν οργανωμένο πυρήνα) και καλύπτουν τις απαιτήσεις τους σε άνθρακα και ενέργεια από έτοιμες οργανικές ουσίες, ανήκουν δηλαδή στους ετερότροφους οργανισμούς. Τις βασικότερες κατηγορίες μυκήτων αποτελούν οι Βασιδιομύκητες και οι Ασκομύκητες. Στον πίνακα 6.2. καταγράφεται η ταξινόμησή τους και οι βασικές τους ιδιότητες. Οι μύκητες και βακτήρια διαδραματίζουν ουσιαστικό ρόλο για τη συνέχιση του κύκλου του άνθρακα.

Πίνακας 6.2.: Ταξινόμηση και ιδιότητες των μυκήτων. Τροποποίηση από Madigan et al., 2000

ΤΑΞΙΝΟΜΙΚΗ ΟΜΑΔΑ	ΚΟΙΝΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΟ ΓΕΝΟΣ	ΤΥΠΟΣ ΣΠΟΡΙΩΝ	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ
Ασκομύκητες (Ascomycetes)	Μύκητες	Neurospora, Sacharomyces, Morchella	Ασκοσπόριο	Έδαφος, φυτικό υλικό σε αποσύνθεση
Βασιδιομύκητες (Basidiomycetes)	Μανιτάρια	Amanita, Agaricus, Pleurotus	Βασιδιοσπόριο	Έδαφος, φυτικό υλικό σε αποσύνθεση
Ζυγομύκητες (Zygomycetes)	Μούχλες ψωμιού	Mucor, Rhizopus	Ζυγοσπόριο	Έδαφος, φυτικό υλικό σε αποσύνθεση
Οομύκητες (Oomycetes)	Μούχλες νερού	Allomyces	Οοσπόριο	Υδατικό μέσο
Δευτερομύκητες (Deuteromycetes)	Ατελείς μύκητες	Penicillium, Aspegullius, Candida	Άγνωστα	Έδαφος, φυτικό υλικό σε αποσύνθεση, επιδερμίδα ζώων

Ανάλογα με τη δομή και τη μορφή του σώματός τους οι μύκητες χωρίζονται στους μονοκύτταρους και στους μυκηλιακούς.

Οι μονοκύτταροι, όπως διακρίνεται και από την ονομασία τους, αποτελούνται από ένα μόνο κύτταρο το οποίο μπορεί να έχει σχήμα σφαιρικό, ελλειψοειδές, ωοειδές κλπ. και χαρακτηρίζονται ως ζύμες.

Από την άλλη οι μυκηλιακοί διαθέτουν πολύ λεπτά διακλαδισμένα νημάτια τα όποια έχουν διάμετρο 2-10 μm και καλούνται υφές. Το σύνολο των διακλαδισμένων αυτών νηματιών (υφές) καλείται μυκήλιο (εξού και η ονομασία των μυκήτων) και αποτελεί το βλαστικό τμήμα του μύκητα (θαλός).

Οι υφές συνήθως αποτελούνται από διάφανα κυτταρικά τοιχώματα που περιέχουν σαν κύριο συστατικό την χιτίνη ή μπορεί να περιέχουν κυτταρίνη ή ακόμα και τα δύο και πρωτόπλασμα (Μπλίκια, 2009). Χωρίζονται σε δυο (2) κατηγορίες: α)

στις κυνοκυτταρικές υφές όταν το εσωτερικό τους παρουσιάζει συνέχεια (Ζυγομύκητες) και β) στις πολυκυτταρικές υφές όταν παρατηρούνται εγκάρσια διαφράγματα (σέπτα) οπότε οι μύκητες αυτοί ονομάζονται πολυκυτταρικοί (Βασιδιομύκητες, Ασκομύκητες) (Κουτρωτσιός, 2009; Μπλίκια, 2009; Παπαδοπούλου, 2007).

Άλλη μια διάκριση των μυκήτων αφορά τον τρόπο με τον οποίο προσλαμβάνουν τις οργανικές ουσίες ως ετερότροφοι οργανισμοί προκειμένου να καλύψουν τις ανάγκες τους για τροφή. Έτσι έχουμε (Ζερβάκης, 2011):

☞ Τους σαπροφυτικούς μύκητες. Οι μύκητες αυτοί προκειμένου να τραφούν αποδομούν τις οργανικές ουσίες νεκρών κυττάρων άλλων οργανισμών. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να αποδομούν τη λιγνίνη και την κυτταρίνη που περιέχει η νεκρή βιομάζα απελευθερώνοντας CO₂ στην ατμόσφαιρα για τη διατήρηση του κύκλου του άνθρακα.

☞ Τους παρασιτικούς μύκητες. Οι μύκητες αυτοί καλύπτουν τις τροφικές τους ανάγκες από ζωντανούς φυτικούς ή/και ζωικούς οργανισμούς δρώντας παρασιτικά εναντίον τους και μπορούν να προκαλέσουν ακόμη και τον θάνατο του ξενιστή (παθογόνοι).

☞ Τους συμβιωτικούς μύκητες. Η ανάπτυξη των μυκήτων αυτών συντελείται μέσω της συμβίωσης τους είτε φυτά και καλούνται μυκόρριζες, είτε με φύκη και καλούνται λειχήνες.

Η αναπαραγωγική διαδικασία στους μύκητες αφορά τον σχηματισμό αναπαραγωγικών οργάνων που παράγουν σπόρια μέσω εξειδικευμένων υφών. Υπάρχουν δύο ειδών σπορίων: τα σπόρια εγγενούς αναπαραγωγής και τα σπόρια αγενούς αναπαραγωγής.

Ο σχηματισμός σπορίων εγγενούς αναπαραγωγής προϋποθέτει την ένωση δύο πυρήνων – γαμετών διαφορετικού φύλου και ακολουθεί η μειωτική διαίρεση με αποτέλεσμα το σχηματισμό μυκηλίων με νέο γονότυπο. Στους μονοκύτταρους μύκητες που αναπαράγονται εγγενώς σχηματίζονται τα ζυγοσπόρια ενώ στους πολυκύτταρους μύκητες τα βασιδιοσπόρια (αν το εξειδικευμένο όργανο σχηματισμού είναι τα βασίδια) και τα ασκοσπόρια (αν το εξειδικευμένο όργανο σχηματισμού είναι οι ασκοί). Με βάση το είδος του σπορίου εγγενούς αναπαραγωγής έχουμε και την κατάταξη των μυκήτων σε ένα από τα φύλα (ζυγομύκητες, βασιδιομύκητες, ασκομύκητες) (Κουτρωτσιός, 2009; Παπαδοπούλου, 2007). Τα σπόρια αγενούς

αναπαραγωγής καλούνται κονίδια τα οποία προκύπτουν από τον μιτωτικό πολλαπλασιασμό πυρήνων. Τα κονίδια αφού βλαστήσουν, δημιουργούν νέα μυκήλια τα οποία παρουσιάζουν τον ίδιο γονότυπο με τα μυκήλια από τα οποία προήλθαν (Παπαδοπούλου, 2007).

Όσον αφορά την ανάπτυξη των μυκήτων αυτή επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως είναι η θερμοκρασία, η υγρασία, το φως, το pH, τα θρεπτικά συστατικά κλπ.

Το βέλτιστο εύρος θερμοκρασιών για τη ανάπτυξη των περισσότερων μυκήτων είναι από 25°C έως 30°C, η βέλτιστη τιμή pH είναι κοντά στο 6, και το φως, αν και δεν συντελεί στην βλαστική ανάπτυξη των μυκήτων, ωστόσο είναι χρήσιμο για να τον επαγωγικό σχηματισμό αγενών και εγγενών καρποφοριών, όπως επίσης είναι σημαντικό στοιχείο για την διαδικασία απελευθέρωσης των σπορίων αναπαραγωγής (Χριστιάς, 1999).

Τέλος, η συνεισφορά των μυκήτων τόσο από οικολογική όσο και από οικονομική σκοπιά είναι τεράστια αφού αποσυνθέτουν την οργανική ύλη, συμμετέχουν στη δέσμευση αζώτου και άνθρακα, βοηθούν στην αποτοξικοποίηση του εδάφους (δηλαδή την απομάκρυνση των τοξικών χημικών ενώσεων από το έδαφος) κ.ά., χρησιμοποιούνται ως μέσα για την παραγωγή ενζύμων, προϊόντων στη βιομηχανία τροφίμων και ποτών, αντιβιοτικών, βιταμινών, καυσίμων κ.ά., καθώς επίσης μπορούν και βιοαποδομούν τοξικά απόβλητα, δίνουν προϊόντα προστιθέμενης αξίας μέσω της ικανότητας τους να βιομετατρέπουν υπολείμματα και συμβάλουν στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών (Ζερβάκης, 1998).

7. ΒΙΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΥΚΗΤΩΝ

7.1. Οι μύκητες ως συντελεστές αποδόμησης

Οι μύκητες και ειδικά οι βασιδιομύκητες χαρακτηρίζονται από την ικανότητα διάσπασης και αποσύνθεσης δυσπρόσβλητων πολυμερών ενώσεων εξαιτίας των εξελιγμένων ενζυμικών συστημάτων που διαθέτουν. Η ικανότητά τους αυτή τους καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμους στις διάφορες βιοτεχνολογικές εφαρμογές.

Οι βασιδιομύκητες έχουν χρησιμοποιηθεί και συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται σε διάφορες μεθόδους με στόχο την αποτοξικοποίηση των διάφορων ρυπογόνων για τον άνθρωπο και το περιβάλλον ουσιών όπως είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα PCBs, τα εντομοκτόνα (DDT, Lindane) τα TNT κ.ά. (Novothy et al., 2004; Pointing, 2001; Rodrigues et al., 2004).

Τα λιγνινοκυτταρινούχα υλικά εξαιτίας της σύστασής τους παρουσιάζουν δυσκολία στην αποδόμησή τους (Gadd, 2001). Οι νηματοειδείς μύκητες όμως, διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο στην διαδικασία διάσπασής τους. Από την αποδόμηση των υλικών αυτών οι μύκητες εξασφαλίζουν τις ουσίες εκείνες (άνθρακα και άζωτο) που είναι αναγκαίες για την αύξηση της βιομάζας τους και την επιβίωσή τους (Evans et al., 2001).

Οι μύκητες αυτοί διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: α) τους μύκητες αποδόμησης ξύλου και β) τους μύκητες αποδόμησης του χούμου. Στην παρούσα εργασία οι μύκητες που μας ενδιαφέρουν ανήκουν στην πρώτη κατηγορία.

7.2. Κατηγορίες λιγνινολυτικών μυκήτων

Οι λιγνινολυτικοί μύκητες οι οποίοι αναπτύσσονται και ζουν σαπροφυτικά στη νεκρή οργανική ύλη (ξύλο) αποδομώντας επιλεκτικά ένα ή περισσότερα από τα συστατικά της είναι τρεις:

- ❖ Οι μύκητες λευκής σήψης (white rot fungi)
- ❖ Οι μύκητες καστανόχρωμης σήψης (brown rot fungi)
- ❖ Οι μύκητες ελαφράς σήψης (soft rot fungi)

7.2.1. Μύκητες λευκής σήψης (white rot fungi)

Οι μύκητες λευκής σήψης ανήκουν κατηγορία των βασιδιομυκήτων και αποτελούν τους πιο αποτελεσματικούς αποδομητές της λιγνίνης σε λιγνινοκυτταρικά υποστρώματα. Έχουν πάρει την ονομασία τους από το χαρακτηριστικό λευκό και

ινώδες υπόλειμμα (κατάλοιπο η λευκή κυτταρίνη) που αφήνουν πάνω στην νεκρή οργανική ύλη (ξύλο) μετά από την ενζυμική τους δράση (Τζάμος, 2004; Mansur et al., 2003; Pointing, 2001; Rabinovich et al., 2004).

Το ξύλο αποτελείται από λιγνινοκυτταρίνη δηλαδή κυταρρίνη, ημι-κυτταρίνη και λιγνίνη. Η λιγνίνη αποτελεί τη δεύτερη κατά σειρά άφθονη οργανική ένωση στη φύση μετά την κυτταρίνη. Η παρουσία της λιγνίνης ενισχύει την ακαμψία, τη σταθερότητα και τη συνεκτικότητα των φυτικών οργανισμών και ιδιαίτερα των δέντρων, ενώ η κυτταρίνη και η ημι-κυτταρίνη εξυπηρετούν τη δομική τους ενίσχυση (Hammel and Cullen, 2008).

Η λιγνίνη είναι ένα πολύπλοκο διακλαδισμένο πολυμερές που απαρτίζεται από φαινολικά – προπανοειδή μονομερή τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με σταθερούς αιθερικούς και ανθρακικούς δεσμούς. Λόγω της πολυπλοκότητας που παρουσιάζει η δομή της, η λιγνίνη παρουσιάζει δυσκολία στην αποδόμησή της (Singh and Chen, 2008; Vanholme et al., 2010).

Σε αρκετές έρευνες αναφέρεται ότι οι μύκητες λευκής σήψης αποτελούν τη μοναδική ομάδα μικροοργανισμών που χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να αποσυνθέτουν τα βασικά πολυμερή που απαρτίζουν το ξύλο εξαιτίας των μοναδικών οξειδωτικών εξωκυττάρων ενζύμων που παράγουν (Anastasi et al., 2013; Baldrian and Snajdr, 2006; Philippoussis, 2009; Sanchez, 2009).

Οι μύκητες λευκής σήψης είναι οι κύριοι φυσικοί παραγωγοί μη εξιδεικευμένων εξωκυτταρικών ενζύμων όπως οι λακκάσες και οι υπεροξειδάσες των οποίων η έκκριση και η δράση επιτρέπει την αποπολυμερισμό της λιγνίνης και την απελευθέρωση των πολυσακχαριτών που περιέχονται στη λιγνινοκυτταρίνη. Τα ένζυμα αυτά αναφέρονται ως ένζυμα τροποποίησης της λιγνίνης (Martani et al., 2017).

Οι μύκητες αυτοί δεν μπορούν να χρησιμοποιήσουν την λιγνίνη ως πηγή άνθρακα και ενέργειας. Έτσι, ως βασικό υπόστρωμα για την ανάπτυξή τους χρησιμοποιούν την κυτταρίνη και την ημι-κυτταρίνη και ως δευτερογενές την λιγνίνη (Καρπούζας, 2014). Η πλειοψηφία των μυκήτων που έχουν μελετηθεί αποδομούν τη λιγνίνη κατά τον δευτερογενή μεταβολισμό και ελλείπει θρεπτικών συστατικών (αζώτου, θείου, άνθρακα) (Crestini et al., 2003; Lankinen, 2004).

Εκτός από την οξειδωση της λιγνίνης, τα ένζυμα αυτά είναι ικανά να οξειδώνουν ένα ευρύ φάσμα επίμονων οργανικών ενώσεων και για το λόγο αυτό η χρήση τους σε εφαρμογές βιοεξυγίανσης είναι ιδιαίτερα ελκυστική.

7.2.2. Μύκητες καστανόχρωμης σήψης (brown rot fungi)

Οι μύκητες καστανόχρωμης σήψης ανήκουν και αυτοί στην κατηγορία των βασιδιομυκήτων. Ονομάζονται έτσι λόγω του καστανόχρωμου υπολείμματος που απομένει στο αποσυντιθέμενο ξύλο (κατάλοιπο η καστανή λιγνίνη) μετά τη δράση τους. Οι μύκητες αυτοί επιτυγχάνουν αποτελεσματική διάσπαση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης του ξύλου χρησιμοποιώντας όμως διαφορετικούς μηχανισμούς αποδόμησης σε σύγκριση με τους άλλους μύκητες (μη ενζυματικές αντιδράσεις, έλλειψη εξωγλυκανασών) (Blanchette, 1995; Lundell et al., 2010).

Η ύπαρξη της λιγνίνης παρακινεί τους μηχανισμούς αποσύνθεσης της κυτταρίνης, όμως η ίδια αποδομείται σε περιορισμένο βαθμό που επιτυγχάνεται κυρίως με απομεθυλίωση (Anastasi et al., 2013; Blanchette, 1995; Hatakka, 2001).

Αυτό που συμβαίνει είναι ότι οι μύκητες καστανόχρωμης σήψης μπορούν και τροποποιούν τη λιγνίνη, ώστε να έχουν πρόσβαση στην κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη (Morel et al., 2013). Επομένως, έχουμε την παρουσία τροποποιημένης λιγνίνης στο αποσυντιθέμενο ξύλο και όχι αποδομημένης. Αν και η τροποποιημένη λιγνίνη εμφανίζεται ως περισσότερο δραστική από τη φυσική, εντούτοις το καστανόχρωμο υπόλειμμα παραμένει στην νεκρή οργανική ύλη για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς να λαμβάνει χώρα η περαιτέρω αποδόμηση (Hatakka, 2001).

Από τους μύκητες καστανόχρωμης σήψης αυτοί που έχουν μελετηθεί περισσότερο ως προς την δυνατότητά τους να αποδομούν τη λιγνινοκυτταρίνη, είναι οι μύκητες *Serpula lacrymans* και *Gloeophyllum trabeum* οι οποίοι αποδομούν κτίρια και ξύλινες κατασκευές (Blanchette, 1995; Eaton and Hale, 1993).

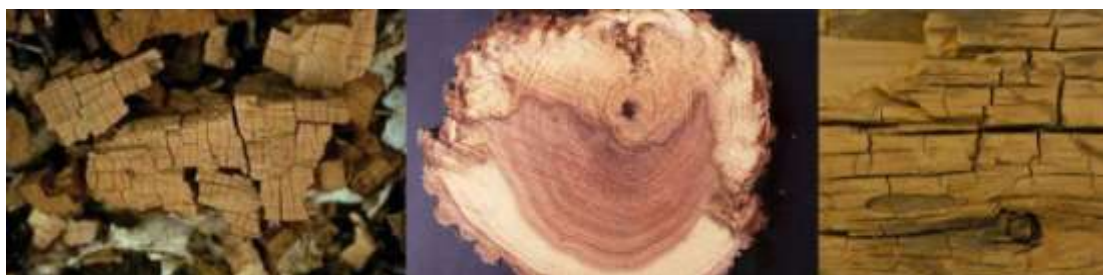
7.2.3. Μύκητες ελαφράς σήψης (soft rot fungi)

Οι μύκητες ελαφράς σήψης - στην πλειονότητά τους ασκομύκητες - έχουν αποδείξει τις δυνατότητες τους στον ενζυματικό μετασχηματισμό περιβαλλοντικών ρύπων, υπερβαίνοντας ορισμένους περιορισμούς που παρατηρείται στους μύκητες λευκής σήψης όπως η αντοχή σε δυσμενείς συνθήκες, η ανάπτυξη σε ουδέτερο pH και η υπεροχή τους έναντι των αυτόχθονων μικροοργανισμών (Marko-Urrea et al.,

2015). Όμως, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό των μυκήτων μαλακής σήψης είναι μικρότερο από αυτό των μυκήτων λευκής σήψης και καστανόχρωμης σήψης (Covino et al., 2016 από Baldrian, 2006). Έτσι, λόγω του ότι η αποδόμηση πραγματοποιείται σε αργούς ρυθμούς βρίσκονται σε μειονεκτική θέση (από ποσοτική άποψη) όσον αφορά την αποτελεσματικότητά τους έναντι των άλλων δύο κατηγοριών μυκήτων (Blanchette, 1995; Daniel and Nilson, 1998).

Με τους μύκητες αυτής της κατηγορίας επιτυγχάνεται η επιλεκτική αποδόμηση των πολυσακχαριτών του ξύλου και η μερική αποδόμηση της λιγνίνης (Dix and Webster, 1995).

Για τα αποδομητικά ενζυμικά συστήματα των μυκήτων ελαφράς σήψης ελάχιστα είναι γνωστά (Goodell et al., 2008).



Εικόνα 7.1.: Αριστερά: Αποσύνθεση ξύλου από μύκητες καστανόχρωμης σήψης. Κέντρο: Αποσύνθεση ξύλου από μύκητες λευκής σήψης. Δεξιά: Αποσύνθεση ξύλου από μύκητες μαλακής σήψης. Η μαλακή σήψη εμφανίζεται συχνά καφέ στο ξύλο και μπορεί να συγχέεται με τη φθορά που προκαλείται από τους μύκητες καστανόχρωμης σήψης. Πηγή: Forest Pathology and Wood Microbiology Research Laboratory, University of Minnesota Plant Pathology <http://forestpathology.cfans.umn.edu/default.htm>

7.3. Λυγνινολυτικά ένζυμα και μηχανισμοί δράσης

Οι μύκητες λευκής σήψης, όπως έχει ήδη αναφερθεί, εκκρίνουν ένα ή περισσότερα από τα τρία οξειδωτικά, μη εξειδικευμένα λυγνινολυτικά ένζυμα προκειμένου να διασπάσουν τους φαινολικούς δακτυλίους της λιγνίνης του ξύλου. Το λυγνινολυτικό αυτό σύστημα των μυκήτων λευκής σήψης περιλαμβάνει α) τις υπεροξειδάσες της λιγνίνης (LiP) και του μαγγανίου (MnP) οι οποίες απαιτούν H_2O_2 και β) τις πολυφαινολοξειδάσες όπως η λακκάση (Lac) όπου και θα αναπτυχθούν στη συνέχεια (Jaouani et al., 2005; Kulikova et al., 2011; Marko-Urrea et al., 2015; Reddy and Mathew, 2001).

7.3.1. Υπεροξειδάση της λιγνίνης (LiP)

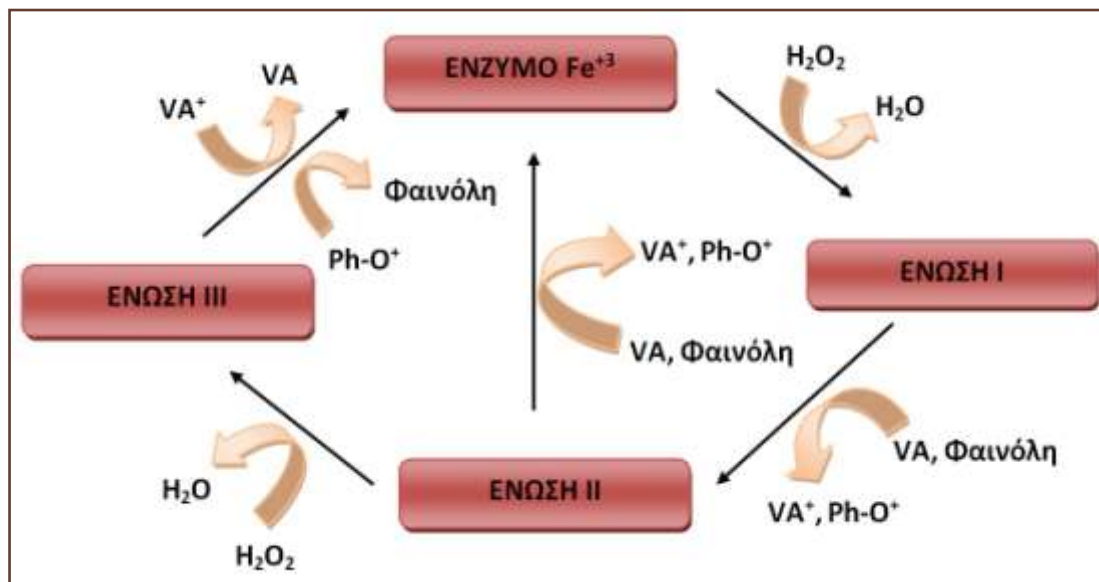
Η υπεροξειδάση της λιγνίνης (LiP) εντάσσεται στην κατηγορία των αίμο-υπεροξειδασών, εκκρίνεται εξωκυτταρικά και αποτελεί το πρωταρχικό λιγνινολυτικό ένζυμο που ανακαλύφθηκε και απομονώθηκε από μύκητες λευκής σήψης όπως ο *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor* κ.ά.

Η δράση της LiP έχει σαν αποτέλεσμα τον αποπολυμερισμό λιγνινοκυτταρινούχων υλικών εξαιτίας των οξειδωτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα και που οφείλονται στη ύπαρξη ενδιάμεσων ελεύθερων ριζών (Kirk and Farrell, 1987). Οξειδώνει μια ευρεία γκάμα αρωματικών υποστρωμάτων φαινολικής φύσης αλλά και μη φαινολικά συστατικά της λιγνίνης παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Ο ρυθμός οξείδωσης για τα φαινολικά υποστρώματα είναι υψηλότερος σε σχέση με τον ρυθμό οξείδωσης των μη φαινολικών υποστρωμάτων. Το αποτέλεσμα της οξείδωσης των φαινολικών υποστρωμάτων είναι ο σχηματισμός ριζών φαινοξυλίου που μπορούν να αντιδράσουν παρουσία οξυγόνου με διάφορες ενώσεις πράγμα που οδηγεί σε ρήξη του αρωματικού δακτυλίου ή/ και πολυμερισμό (Kulikova et al., 2011).

Η εκκίνηση του καταλυτικού κύκλου της LiP επιτυγχάνεται με το ένζυμο υπό μορφή τρισθενούς σιδήρου (Fe-LiP) το οποίο υπόκειται σε μια οξείδωση δύο ηλεκτρονίων μέσω της αντίδρασης με το υπεροξειδίο του υδρογόνου παράγοντας έτσι την Ένωση I (LiP- συστατικό I), που αποτελεί οξυσιδηρούχο ένωση η οποία περιέχει το Fe^{+4} και ακολούθως πραγματοποιείται η αναγωγή του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σε νερό (H_2O). Έπειτα, το LiP- συστατικό I προκαλεί οξείδωση ενός ηλεκτρονίου από κάποιο υπόστρωμα το οποίο μπορεί να είναι ένα μονομερές της λιγνίνης ή βερατρυλική αλκοόλη (VA) με αποτέλεσμα το σχηματισμό της Ένωσης II (LiP- συστατικό II). Η επιστροφή του ενζύμου στην αρχική του μορφή (Fe-LiP) πραγματοποιείται εξαιτίας της αναγωγής δύο ηλεκτρονίων από ένα δεύτερο υπόστρωμα (δότης) μέσω της δραστηκής του μορφής (LiP- συστατικό II). Επιπλέον, το LiP- συστατικό II μπορεί να οξειδωθεί περαιτέρω από το H_2O_2 παράγοντας το αδρανές LiP- συστατικό III πράγμα που οδηγεί στην παύση του καταλυτικού κύκλου (Kirk and Farrell, 1987; Kulikova et al., 2011; Ward et al., 2004).

Η βερατρυλική αλκοόλη αποτελεί μη φαινολική αρωματική ένωση που παράγουν οι λιγνινολυτικοί μύκητες ως δευτερογενή μεταβολίτη και έχει ως ρόλο την προστασία της LiP από την απενεργοποίηση του H_2O_2 με συνέπεια το ένζυμο να

επιστέφει στην αρχική του κατάσταση (Kirk and Farrell, 1987; Kulikova et al., 2011; Ward et al., 2004). Κατά την οξείδωσή της δημιουργούνται κατιονικές ρίζες υψηλής αντιδραστικότητας και μπορούν να εισαχθούν σε μη ενζυμικές αντιδράσεις (Kulikova et al., 2011).

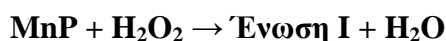


Σχήμα 7.2.: Καταλυτικός κύκλος της υπεροξειδάση της λιγνίνης (LiP). Πηγή: Τροποποίηση από Gadd, 2001

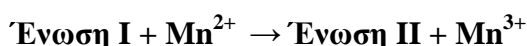
7.3.2. Υπεροξειδάση του μαγγανίου (MnP)

Η υπεροξειδάση του μαγγανίου (MnP) αποτελεί πρωτεΐνη της αίμης που εκκρίνεται από τους μύκητες λευκής σήψης. Εντάσσεται στην κατηγορία των αίμο-υπεροξειδασών και η δράση της είναι υπεύθυνη για την αποδόμηση φαινολικών υποστρωμάτων. Η MnP εκμεταλλεύεται το H_2O_2 προκειμένου το ιόν Mn^{2+} να οξειδωθεί στο χηλικό σύμπλοκο του ιόντος Mn^{3+} παρουσία χηλικών οργανικών οξέων (μαλικό ή οξαλικό οξύ) αποτελώντας μη ειδικευμένο και εύκολα διαχεόμενο οξειδωτικό που οξειδώνει πολλά φαινολικά υποστρώματα συμπεριλαμβανομένων φαινολικών ενώσεων με το σχηματισμό φαινοξικών ριζών λιγνίνης (Kulikova et al., 2011; Ma et al., 2001).

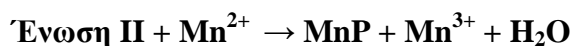
Η εκκίνηση του καταλυτικού κύκλου της MnP επιτυγχάνεται μέσω της δέσμευσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην αίμη που αποτελεί το ενεργό κέντρο του ενζύμου με αποτέλεσμα το σχηματισμό της Ένωσης I, η οποία αποτελεί ένα σιδηρούχο- π-πορφυρικό κατιόν.



Στη συνέχεια, η Ένωση I ανάγεται στην Ένωση II, ενώ ταυτόχρονα το ιόν Mn^{2+} οξειδώνεται σε Mn^{3+} .

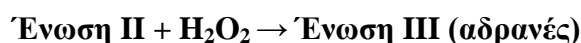


Οξείδωση ενός ιόντος Mn^{2+} μπορεί να επιτευχθεί και από την Ένωση II, βήμα που κλείνει τον κύκλο και όπου το εισερχόμενο H_2O_2 παράγει δύο H_2O και δύο χηλικά ιόντα Mn^{3+} (Serguei et al., 1998; Wariishi et al., 1992).



Η διαφοροποίηση του καταλυτικού κύκλου της MnP σε σύγκριση με αυτόν της LiP έχει να κάνει με την άμεση αναγωγή της Ένωσης II από το Mn^{2+} στην αρχική της κατάσταση (Serguei et al., 1998; Wariishi et al., 1989). Άλλη μια διαφορά των δύο ενζύμων είναι ότι η δυναμική οξειδοαναγωγής της MnP είναι μικρότερη από αυτή της LiP και δράση περιορίζεται σε φαινολικά υποστρώματα.

Τέλος, η περίσσεια του υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να οξειδώσει την Ένωση II οδηγώντας στην παραγωγή της αδρανούς Ένωσης III, οπότε η συγκέντρωσή του θα πρέπει να εκτιμάται με βάση τη συγκέντρωση Mn^{2+} (Jensen et al., 1996).



7.3.3. Λακκάση (Lac)

Οι Λακκάσες (Lac), οι οποίες καλούνται διαφορετικά και ως φαινολικές ή μπλε οξειδάσες, είναι γλυκοπρωτείνες που περιέχουν χαλκό στο ενεργό τους κέντρο και εντάσσονται στην κατηγορία των οξειδασών (Giardina et al., 2010).

Η δράση της λακκάσης έγκειται στην οξείδωση μιας ευρείας γκάμας υποστρωμάτων η οποία συμπεριλαμβάνει τις μονό και δι-φαινόλες, τις πολυφαινόλες, τις αμινοφαινόλες, τις μεθοξυφαινόλες και τις αρωματικές αμίνες (Giardina et al., 2010; Madhavi and Lele 2009). Η λακκάση οξειδώνει τις φαινολικές ομάδες στις αντίστοιχες φαινοξυ-ρίζες οι οποίες αντιδρούν περαιτέρω (μη ενζυμικές αντιδράσεις) έχοντας ως αποτέλεσμα την αποδόμηση της λιγνίνης (Widsten and Kandelbayer, 2008).

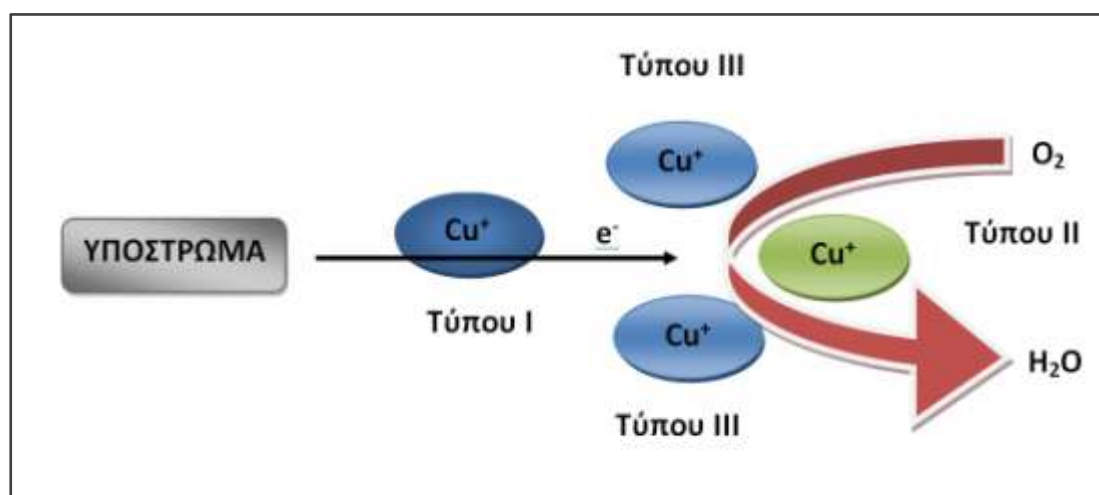
Εξαιτίας των χαρακτηριστικών που διαθέτουν (π.χ. ικανότητα να οξειδώνουν μια ευρεία γκάμα υποστρωμάτων, δεν χρησιμοποιούν ως δέκτη ηλεκτρονίων το άμεσα διαθέσιμο οξυγόνο κ.ά.) αποτελούν χρήσιμα "εργαλεία" στις βιοτεχνολογικές στρατηγικές βιοαποκατάστασης (Junghanns et al. 2005).

Η λακκάση (Lac) διαθέτει στο ενεργό της κέντρο τέσσερα ιόντα χαλκού (Cu^{2+}) τα οποία κατηγοριοποιούνται σε τρεις τύπους χαλκού: T1, T2 και T3 που αποτελείται από δύο ιόντα Cu^{2+} , με τα οποία γίνεται η αναγωγή του μοριακού οξυγόνου σε νερό (Crestini et al., 2003; Durán et al. 2002; Madhavi and Lele 2009).

Ο καταλυτικός κύκλος της λακκάσης έχει ως σημείο αναφοράς το χαλκό τύπου T1 όπου πραγματοποιείται η οξείδωση του υποστρώματος. Ο T1 δεσμεύει το ανηγμένο υπόστρωμα, ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από το υπόστρωμα στον T1 και δημιουργείται μία ρίζα του υποστρώματος η οποία συνδέεται με την αναγωγή του χαλκού T1. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται εσωτερική μεταφορά ηλεκτρονίων στο σύμπλεγμα των χαλκών τύπου T2 και T3 από τον T1. Τέλος, το σύμπλεγμα χαλκού T2/T3 δεσμεύουν το μοριακό οξυγόνο (O_2), το οποίο γίνεται δέκτης ηλεκτρονίων από το σύμπλεγμα T2/T3 και ανάγεται σε νερό (H_2O).

Η λακκάση παρουσιάζει υψηλότερο οξειδωτικό δυναμικό από τη LiP και την MnP και μπορεί να αποδομήσει κυρίως φαινόλες αλλά και άλλα αρωματικά συστατικά εντούτοις δεν είναι ικανή να οξειδώνει μη φαινολικά υποστρώματα ή συστατικά με μεγαλύτερη οξειδοαναγωγική ισχύ (Giardina et al. 2010).

Το πρόβλημα αυτό παρακάμπτεται με τη βοήθεια ενώσεων ενεργοποιητών – διαμεσολαβητών της λακκάσης (ABTS, HBT, SYR, TEMPO και HPI) που δρουν ως ενδιάμεσα υποστρώματα και έμμεσα επιτρέπουν στην λακκάση να οξειδώνει και μη φαινολικές ενώσεις ή μεγάλα μόρια (Bourbonnais et al. 1997).



Σχήμα 7.3.: Καταλυτικός κύκλος της Λακκάσης (Lac). Πηγή: Τροποποίηση από Πατήλα, 2016

7.4. Δυνατότητες βιοαποδόμησης οργανικών ρύπων από μύκητες λευκής σήψης

Η χρήση των μυκήτων στις στρατηγικές εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών ξεκίνησε στα μέσα της δεκαετίας του 1980 με την ανακάλυψη της ικανότητας του μύκητα *Phanerochaete chrysosporium* να αποδομεί μια μεγάλη ποικιλία επικινδύνων και τοξικών ρύπων, ανοίγοντας έτσι νέους δρόμους και νέα πεδία έρευνας στον τομέα της βιοεξυγίανσης.

Όπως έχει ήδη τονιστεί, οι μύκητες λευκής σήψης είναι προικισμένοι με ένα μη εξειδικευμένο λιγνινολυτικό σύστημα που τους καταδεικνύει ικανούς βιοαποδομητές για μια σειρά από ρύπους όπως είναι τα πολυχλωριωμένα διφαινόλια (PCBs), οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), οι διοξίνες (PCDDs) και τα φουράνια (PCDFs), οι συνθετικές χρωστικές (Dyes) κ.ά.

Στη συνέχεια γίνεται καταγραφή ορισμένων μελετών που καταδεικνύουν την δυνατότητα αποδόμησης οργανικών ρύπων από μύκητες λευκής σήψης.

Αποδόμηση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες ανήκουν στους περιβαλλοντικά επικίνδυνους ρύπους και έχουν μελετηθεί εκτενώς ως προς την βιοδιάσπασή τους από μύκητες.

Οι Teerapatsakul et al. (2016) θέλησαν να μελετήσουν την ικανότητα βιοαποδόμησης τριών πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων - φαινανθρένιο, φθορένιο, πυρένιο - από τον μύκητα *Trametes polyzona* ο οποίος έδειξε υψηλή απομάκρυνση των PAHs σε συγκέντρωση $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Παρατηρήθηκε πλήρης αποδόμηση του φαινανθρενίου εντός 18 ημερών καλλιέργειας, 90% υποβάθμιση του φθορενίου και 52% του πυρενίου στους 30°C .

Για την αποδόμηση του πυρενίου εξετάστηκε και ο μύκητας *Coriolopsis byrsina* όπου έδωσε υποβάθμιση της ένωσης κατά 96.1% (Agrawal and Kumar Shahi, 2017).

Ο μύκητας *Phanerochaete chrysosporium* ερευνήθηκε για την ικανότητα αποδόμησης του ακεναφθενίου, φαινανθρενίου, ανθρακενίου, φθορανθενίου και πυρενίου σε αποστειρωμένο και μη έδαφος. Η αποδόμηση των πέντε υδρογονανθράκων ύστερα από 42 ημέρες επώασης, στο αποστειρωμένο έδαφος ήταν 98.96% για το φαινανθρένιο, 92.6% για το ανθρακένιο, 92.2% για το πυρένιο, 83.8% για το ακεναφθένιο και 79.8% για το φθορανθένιο. Στο μη αποστειρωμένο έδαφος η αποδόμηση ήταν μικρότερη (38.94-62.89%) (Bishnoi et al., 2008).

Σε άλλη έρευνα γίνεται πάλι αναφορά στον μύκητα τον *Phanerochaete chrysosporium* και την ικανότητά του να αποδομεί πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (φαινανθρένιο, πυρένιο και βενζο[α]πυρένιο) σε έδαφος. Η ποσοστιαία αποδόμηση των τριών ενώσεων ύστερα από 19 ημέρες κυμαινόταν από $72,77\% \pm 1,39\%$ έως $25,50\% \pm 3,41\%$ (Cuiping et al., 2009).

Σε μελέτη των Byss et al. (2008) επιλέχθηκαν οι μύκητες *Pleurotus ostreatus* και *Irpex lacteus* προκειμένου να αξιολογηθεί η ικανότητά τους να αποδομούν PAHs σε ρυπασμένο έδαφος με κρεοσώτο ($50-200\text{mg}/5\text{g}^{-1}$ PAH). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υψηλότερη αποδόμηση πέτυχε ο *P. ostreatus* (55-67%) έναντι του *I. lacteus* (27-36%). Αναλυτικά *P. ostreatus* απομάκρυνε 86-96% των 2-δακτυλίων PAH, 63-72% 3-δακτυλίων PAH, 32-49% των 4-δακτυλίων PAH και 31-38% 5-6-δακτυλίων PAH, ενώ για τον *I. Lacteus* τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν 47-59%, 33-45%, 9-14% και 11-13%.

Άλλη έρευνα αφορούσε την διερεύνηση της αποδόμησης του φαινανθρενίου από μύκητες λευκής σήψης σε συνδυασμό τριφυλλιού (αλφάλφα) και γαιοσκωλήκων σε πείραμα διάρκειας 60 ημερών. Ο ρυθμός αφαίρεσης του φαινανθρενίου ήταν 85% για τον συνδυασμό μυκήτων λευκής σήψης και αλφάλφα και 93% για τον συνδυασμό μυκήτων λευκή σήψης με γαιοσκώληκες (Shuguang and Defang, 2017).

Αποδόμηση πολυχλωριωμένων διφαινυλίων

Οι Stella T. et al. (2016) δοκίμασαν την ικανότητα αποδόμησης των PCBs από τους μύκητες *Pleurotus ostreatus* και *Irpex lacteus* σε πραγματικά μολυσμένα εδάφη με διαφορετικές χημικές ιδιότητες και αυτόχθονη μικροχλωρίδα. Τα καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν από τον μύκητα *Pleurotus ostreatus* ο οποίος μετά από 12 εβδομάδες οδήγησε σε απομάκρυνση των PCBs κατά 18.5%, 41.3%, 50.5% από το μεγαλύτερο μέρος (όγκο), την επιφάνεια και τη ριζόσφαιρα αντίστοιχα. Επίσης, ανιχνεύθηκαν πολλά προϊόντα μετασχηματισμού (υδροξυλιωμένα και μεθοξυλιωμένα PCBs, χλωροβενζοϊκά και χλωροβενζυλικές αλκοόλες), πράγμα που καταδεικνύει πως και οι δύο μύκητες ήταν σε θέση να οξειδώσουν και να αποσυνθέσουν το αρωματικό τμήμα των PCBs στα εδάφη.

Ακόμα, σε έρευνα των Ruiz-Aguilar et al. (2002) εφαρμόστηκαν στελέχη των *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor* και *Lentinus edodes* σε έδαφος ρυπασμένο με PCBs και σε συγκεντρώσεις 600 mg/l, 1800 mg/l και 300 mg/l. Τα

αποτελέσματα έδειξαν ότι η αποδόμηση των PCBs ύστερα από 10 ημέρες για τον *Trametes versicolor* κυμαινόταν από 29-70%, για τον *Phanerochaete chrysosporium* από 34-73% και για τον *Lentinus edodes* η αποδόμηση κυμαινόταν από 0-33%.

Επιπλέον, έρευνα πραγματοποιήθηκε με σκοπό την σύγκριση των εξουδετερωτικών δυνατοτήτων οκτώ λιγνινολυτικών μυκητιακών αντιπροσώπων (*Irpex lacteus*, *Bjerkandera adusta*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Phanerochaete magnoliae*, *Pleurotus ostreatus*, *Trametes versicolor*, *Pycnoporus cinnabarinus* και *Dichomitus squalens*) σε υγρό μέσο προς ένα εμπορικό μείγμα πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (Delor 103). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όλα τα στελέχη μπόρεσαν να υποβαθμίσουν σημαντικά τον ρύπο μετά από 6 εβδομάδες επώασης. Όμως, μόνο ο *Pleurotus ostreatus* έδειξε εξαιρετικά αποτελέσματα απομάκρυνσης του μίγματος PCB σε σύνθετα και ανόργανα μέσα με ποσοστό 98.4% και 99.6% αντίστοιχα. Αυτός ο μύκητας ήταν ικανός να διασπάσει τα πεντα- και εξαχλωριωμένα διφαινύλια καθώς επίσης να καταστείλει την τοξικότητα που σχετίζεται με τα PCBs (Cvancarova et al., 2012).

Αποδόμηση φυτοφαρμάκων

Οι Ford et al. (2007) διενέργησαν έρευνα προκειμένου να αξιολογήσουν την ικανότητα των μυκήτων λευκής σήψης να αποδομούν την πενταχλωροφαινόλη. Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους έγινε φανερό ότι ο μύκητας *Trametes versicolor* συμβάλει στην αποδόμηση της PCP κατά 70% ύστερα από 11 ημέρες καλλιέργειας.

Σε άλλη μελέτη ερευνήθηκε η συμβολή του μύκητα *Anthracophyllum discolor* στη βιοαποκατάσταση ρυπασμένου χώματος με PCP (250 και 350mg/kg¹ χώματος). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο μύκητας αυτός κατάφερε ένα μεγάλο ποσοστό αποδόμησης της πενταχλωροφαινόλης της τάξεως 70-80% και στις δύο συγκεντρώσεις (Rubilar et al., 2011).

Σε παλαιότερες έρευνες οι μύκητες *Phanerochaete chrysosporium*, *Phanerochaete sordida* και ο μύκητας *Lentinula edodes* έχουν χρησιμοποιηθεί για την ικανότητά τους να αποδομούν την PCP. Ενδεικτικά αναφέρονται τα ποσοστά αποδόμησης της PCP από τους εν λόγω μύκητες ήτοι: *P. chrysosporium* και *P. sordida* αποδόμηση 90% ύστερα από 6,5 εβδομάδες (Lamar and Detrich, 1990), *L.edodes* 99% σε αποστειρωμένο έδαφος και 42% σε μη αποστειρωμένο ύστερα από 10 εβδομάδες (Okeke et al., 1997; Okeke et al., 1996).

Έρευνες επίσης έχουν δείξει ότι οι μύκητες λευκής σήψης αποτελούν ικανοποιητικούς αποδομητές του πιο επικινδύνου φυτοφαρμάκου που δεν είναι άλλο από το DDT. Σε πείραμα των Pengfei et al. (2010) χρησιμοποιήθηκαν οι μύκητες *Phlebia lindtneri* και *Phlebia brevispora* όπου μετά από 21 μέρες πέτυχαν αποδόμηση του DDT κατά 70% και 30% αντίστοιχα.

Η αποδόμηση του εντομοκτόνου lindane (γ-εξαχλωροκυκλοεξάνιο) σε υγρό και στερεό μέσο έφτασε το ποσοστό 75.5% και 37,5% αντίστοιχα σε 28 ημέρες επώασης με την εφαρμογή του μύκητα *Ganoderma lucidum* (Kaur et al., 2016).

Τέλος, οι Quintero et al. (2008) μελέτησαν εννέα μύκητες λευκής σήψης (*Bjerkandera adusta*, *Irpex lacteus*, *Lentinus tigrinus*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Phanerochaete ordida*, *Phebia radiata*, *Pleurotus eryngii*, *Poliporus cialatus* και *Stereum hirsutum*) για την ικανότητά τους να αποδομούν το εξα-χλώρο-κυκλοεξάνιο (ισομερή α-HCH, β-HCH, γ-HCH) όπου τα ποσοστά αποδόμησης κυμάνθηκαν ανάλογα με τον εφαρμοζόμενο μύκητα και το μέσο που καλλιεργήθηκε από 8.2 έως 70.8%.

Αποδόμηση χρωστικών

Η συσχέτιση της αποδόμησης της λιγνίνης από τους μύκητες και η αποδόμηση των πολυμερών χρωστικών εξαιτίας της δράσης των ενζύμων που εκκρίνουν (οξειδάσες και υπεροξειδάσες) είναι αποδεδειγμένη. Ο πρώτος μύκητας που χρησιμοποιήθηκε για τον αποχρωματισμό των χρωστικών ήταν ο μύκητας *Phanerochaete chrysosporium*.

Σε πρόσφατη μελέτη ο μύκητας αυτός έδειξε ένα δυναμικό αποχρωματισμού των συνθετικών αζωχρωμάτων της τάξεως 98% την τρίτη ημέρα υπό κανονικές συνθήκες (Senthilkumar et al., 2011)

Σε άλλη έρευνα μελετήθηκε η ικανότητα τεσσάρων μυκήτων (*Trametes versicolor*, *Trametes trogii*, *Coriolopsis gallica* και *Bjerkandera Adusta*) να αποχρωματίσουν την μεταλλική κλωστοϋφαντουργική βαφή Lanaset Grey G (LG). Τα αποτελέσματα αποχρωματισμού ήταν 88.7%, 89.3%, 82.1% και 81.3% για τις *C. gallica*, *B. Adusta*, *T. Versicolor* και *T. Trogii* αντίστοιχα (Daassi et al., 2013).

Σε μελέτη των Lukas et al. (2007) περισσότερο από τα 325 είδη μυκήτων λευκής σήψης (WRF) που ανήκουν σε 76 μυκητιακά γονίδια συγκρίθηκαν όσον αφορά την ικανότητά τους να αποχρωματίζουν πέντε αζω και δύο χρωστικές ανθρακινόνης

καθώς και μείγμα βαφών. Από τα αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι αρκετά νέα είδη που δεν είχαν μελετηθεί ήταν σε θέση να αποχρωματίζουν αποτελεσματικά όλες τις χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν.

Αποδόμηση διοξινών και φουρανίων

Ο μύκητας *Phanerochaete velutina* μελετήθηκε σε έδαφος μολυσμένο με διοξίνες (PCDDs) και φουράνια (PCDFs) όπου έδωσε μείωση της τάξεως 62-64% σε 3 μήνες (Anasonye et al., 2014).

Αποδόμηση ενώσεων BTEX

Οι ενώσεις BTEX (Benzene, Ethylbenzene, Toluene, Xylene) αποδομήθηκαν αποτελεσματικά από τον μύκητα *Trametes versicolor*. Όλες οι ενώσεις BTEX οξειδώνονται με παρόμοιο ρυθμό, φθάνοντας κατά μέσο όρο σε 71% αποδόμηση σε δείγματα 6 ωρών (Aranda et al., 2010).

7.5.Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα των μυκήτων λευκής σήψης στην βιοαποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών

Η χρήση των μυκήτων λευκής σήψης στις στρατηγικές βιοεξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι μύκητες λευκής σήψης διαθέτουν ενζυμικά συστήματα χαμηλής εξειδίκευσης και μπορούν να μεταβολίσουν αποτελεσματικά τη λιγνίνη (πολύπλοκο πολυμερές) κάτι που καταδεικνύει και την ικανότητά τους αποδομούν ένα ευρύ φάσμα οργανικών ρυπαντών καθιστώντας τη βιομηχανική και βιοτεχνολογική τους εφαρμογή, τόσο σε εδάφη όσο και σε υδάτινους αποδέκτες, ελκυστική (Martani et al., 2017).

Ακόμα, τα ενζυμικά αυτά συστήματα είναι εξωκυτταρικά, πράγμα που σημαίνει ότι οι υφιστάμενοι ρύποι δεν είναι απαραίτητο να εισέλθουν στον μικροοργανισμό για τον περαιτέρω μεταβολισμό τους. Το χαρακτηριστικό αυτό καθιστά τους μύκητες λευκής σήψης ικανούς να οξειδώνουν υποστρώματα χαμηλής διαπερατότητας καθώς επίσης να αποδομούν και προσροφημένες στα εδαφικά κolloειδή ενώσεις (Barr and Aust, 1994; Fernando and Aust, 1994; Reddy, 1995).

Επιπλέον, οι μύκητες λευκής σήψης αναπτύσσονται σε φτηνά υποστρώματα (άχυρο, υπολείμματα καλαμποκιού, υποπροϊόντα δασικών εκμεταλλεύσεων) τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν ως θρεπτικό μέσο σε ρυπασμένα εδάφη προκειμένου να

αναπτυχθούν οι μικροοργανισμοί αυτοί και να λάβει χώρα η αποδόμηση των υφιστάμενων ρύπων (Barr and Aust, 1994; Fernando and Aust, 1994; Reddy, 1995). Επίσης, παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες χωρίς την απαίτηση για κάποια προετοιμασία ανθεκτικότητας μιας και η διαδικασία αποδόμησης επιτυγχάνεται εν ελλείψει θρεπτικών (Field et al., 1993).

Τέλος, εκτός όμως από τα παραπάνω πλεονεκτήματα η εφαρμογή των μυκήτων λευκής σήψης στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών παρουσιάζει και ορισμένα προβλήματα που σχετίζονται με τον αργό ρυθμό δράσης, την μειωμένη ικανότητα ανταγωνισμού με τους ενδογενείς μικροβιακούς οργανισμούς (Καρπούζας, 2014) και την ελλιπή γνώση της φυσιολογίας και της λειτουργίας των ενζυμικών αυτών συστημάτων (Martani et al., 2017; Καρπούζας, 2014).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ρύπανση των εδαφικών οικοσυστημάτων αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα παγκοσμίως που έχει να αντιμετωπίσει η επιστημονική κοινότητα. Έτσι, προκειμένου να καταστεί εφικτή η ισορροπία μεταξύ της ανάγκης για προστασία της υγείας, του οικολογικού κινδύνου, και του οικονομικού παράγοντα, η εξυγίανση των ρυπασμένων εδαφών κρίνεται ως φλέγον ζήτημα.

Η βιοεξυγίανση αποτελεί μια αποτελεσματική και περιβαλλοντικά φιλική μέθοδο η οποία χρησιμοποιεί βιολογικές διεργασίες για την πλήρη αποδόμηση μιας μεγάλης ποικιλίας ρύπων. Μπορεί να εφαρμοστεί συνδυαστικά με άλλες τεχνολογίες καθώς επίσης είναι οικονομικά συμφέρουσα έναντι των άλλων τεχνολογιών. Ωστόσο, περιορίζεται σε βιοδιασπώμενες ουσίες, απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους εξυγίανσης και παρουσιάζει δυσκολία μετάβασης από τις εργαστηριακές δοκιμές σε πραγματικές συνθήκες.

Η χρησιμοποίηση μυκήτων λευκής σήψης στις στρατηγικές εξυγίανσης αποτελεί σχετικά νέα τεχνική. Από την παρούσα βιβλιογραφική έρευνα προκύπτει ότι οι μύκητες αυτοί παρέχουν υψηλά ποσοστά αποδόμησης μιας ευρείας γκάμας ρύπων όπως είναι τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), οι πολυχλωριωμένες διοξίνες (PCDDs) και τα φουράνια (PCDFs), τα φυτοφάρμακα, οι συνθετικές χρωστικές (Dyes), οι ενώσεις BTEX κ.ά. κάνοντας τη χρήση τους ιδιαίτερα ελκυστική.

Από τους μύκητες που εξετάστηκαν, οι μύκητες *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor* και *Pleurotus ostreatus* είναι εκείνοι με το μεγαλύτερο δυναμικό αποδόμησης.

Η βιοεξυγίανση ωστόσο δεν χαρακτηρίζεται ως συνηθισμένη πρακτική για την αποκατάσταση των εδαφών. Παρά τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι μύκητες στις στρατηγικές αποκατάστασης, η έλλειψη γνώσης του τρόπου λειτουργίας και της φυσιολογίας των ενζυμικών συστημάτων που διαθέτουν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα.

Ακόμα, μια άλλη διαπίστωση είναι η ύπαρξη μικρού αριθμού μελετών σε εδάφη και περισσότερων σε υγρά μέσα που δεν προσομοιάζουν με τις πραγματικές συνθήκες.

Επιπλέον, όσον αφορά το θεσμικό πλαίσιο στη χώρα μας θα πρέπει να τονιστεί ότι μέχρι σήμερα δεν υπάρχει ειδική νομοθετική ρύθμιση που να αφορά την προστασία των εδαφών και την εξυγίανση των ρυπασμένων περιοχών. Τα ζητήματα αυτά καλύπτονται από τη νομοθεσία περί προστασίας του περιβάλλοντος, τη διαχείριση των αποβλήτων και των υδάτων. Παρόλο που έχουν καθοριστεί οι προδιαγραφές σύνταξης μελετών εξυγίανσης μέσω της ΚΥΑ 24944/1159/2006, ωστόσο δεν καθορίζονται προδιαγραφές για τον σχεδιασμό και την υλοποίηση της εξυγίανσης των εδαφών, δεν υπάρχουν μοντέλα για την εκτίμηση της επικινδυνότητας, ούτε ορίζονται οι μέσες οριακές τιμές που θα πρέπει να τηρούνται για την αξιολόγηση της ρύπανσης. Συμπερασματικά, το νομοθετικό πλαίσιο στην Ελλάδα παρουσιάζει σημαντικές ελλείψεις.

Τέλος, οι προτάσεις που θα μπορούσαν να διατυπωθούν είναι οι εξής:

- ☞ Ανάπτυξη ολοκληρωμένου εθνικού νομοθετικού πλαισίου για την εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών

- ☞ Ευαισθητοποίηση και ενημέρωση του κοινωνικού συνόλου σε θέματα προστασίας του περιβάλλοντος και της αναγκαιότητας αποκατάστασης των ρυπασμένων περιοχών

- ☞ Διεξαγωγή περαιτέρω έρευνας και εφαρμογής της βιοεξυγίανσης σε περιβάλλοντα που απαντώνται μείγματα ρύπων και παρουσιάζουν ανομοιομορφία κατανομής

- ☞ Ενίσχυση της έρευνας προκειμένου να αναγνωριστούν και να μελετηθούν νέοι μύκητες που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στις στρατηγικές εξυγίανσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ

- Abioye O.P., 2011. “Biological Remediation of Hydrocarbon and Heavy Metals Contaminated Soil”. In: Soil Contamination (Pascussi S. ed.). Croatia: InTech., 201, 127- 142, DOI 10.5772/24938, ISBN: 978-953-307-647-8, 7: 127-137
- Agrawal N., Kumar Shahi S., 2017. “Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon (pyrene) using novel fungal strain *Coriolopsis byrsina* strain APC5”. International Biodeterioration & Biodegradation 122: 69-81
- Alexander M., 1999. “Biodegradation and Bioremediation”. 2nd Edition, Academic Press. San Diego, CA, USA
- Ali, H., Khan, E., Sajad, M. A., 2013. “Phytoremediation of heavy metals-concepts and applications”. Chemosphere, 91: 869-881.
- Anasonye F., Winqvist E., Kluczek-Turpeinen B., Rasanen M., Salonen K., Steffen K.T., Tuomela M., 2014. “Fungal enzyme production and biodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in contaminated sawmill soil”. Chemosphere 110: 85-90
- Anastasi A., Tigrini V., Varese G.C., 2013. “The bioremediation potential of different ecophysiological groups of fungi”. In: Fungi as bioremediators (Goltapeh E.M., et al. eds), chapter 2, Soil Biology 32, DOI: 10.1007/918-3-642-33833-3_2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 31-36
- Aranda E., Marco-Urrea E., Caminal G., Arias E.M., Garcia-Romera I., Guillen F., 2010. “Advanced oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX) by *Trametes versicolor*”. Journal of Hazardous Materials, 181: 181-186
- Azubuikwe C.C., Chikere C.B., Okpokwasili G.C., 2016. “Bioremediation techniques-classification based on site of application: principles, advantages, limitation and prospects”. World J. Microbiol. Biotechnol. DOI: 10.1007/s11274-016-2137-x, 32: 180
- Baldrian P., 2006. “Fungal laccases – occurrence and properties”. Fems Microbiology Reviews, 30(2): 215-240
- Baldrian P., Snajdr J., 2006. “Production of ligninolytic enzymes by litter-decomposing fungi and their ability to decolorize synthetic dyes”. Enzyme and Microbial Technology, 39: 1023-1029

- Banci, L., Baffoni, S.C., Tien, M., 1999. "Lignin and Mn peroxidase-catalysed oxidation of phenolic lignin oligomers". *Biochemistry*, 38: 3205-3210.
- Barr D.P. and Aust S.D., 1994. "Pollutant degradation by white rot fungi". In: *Reviews in Environmental Contamination and Toxicology* (Ware G. ed.), ISBN: 978-1-4612-7629-6, 138: 49-72
- Barr D.P. and Aust S.D., 1994b. "Mechanisms white-rot fungi use to degrade pollutants". *Environ. Sci. Technol.*, 28: 78-87
- Bennet J. W., Wunch K. G., Faison B. D., 2002. "Use of fungi biodegradation". *Manual of Environmental Microbiology*, 2nd edition, ASM Press. Washington, 87: 960-971
- Bento F.M., Camargo F.A. O., Okeke B.C., Frankenberger W.T., 2004. "Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation". *Biores. Techn.*, 96(9): 1049-1055
- Berti W.R., Cunningham S.D., 2000. "Phytoremediation of metals". In: *Phytoremediation of toxic metals. Using plants to clean up the environment* (Raskin et al. eds), New York: John Wiley & Sons, Inc., 71-88
- Bishnoi K, Rajjender K., Bishnoi R. N., 2008. "Biodegradation of polycyclic hydrocarbons by white rot fungi *Phanerochaete chrysosporium* in sterile and unsterile soil". *Journal of Scientific and Industrial Research*, 67: 538-542
- Blanchette R.A., 1995. "Degradation of lignocelluloses complex in wood". *Can. J. Bot.*, 73:999-1010
- Blaylock M.J. and Huang J.W., 2000. "Phytoextraction of metals". In: *Phytoremediation of toxic metals. Using plants to clean up the environment* (Raskin et al. eds.). New York: John Willey & Sons, Inc., 53-70
- Borlakoglu J.T., Haegel K.D., 1991. "Comparative aspects on the bioaccumulation, metabolism and toxicity with PSBs". *Camp. Comparative Biochemistry and Physiology Part C. Comparative Pharmacology*, 100(6): 237-338
- Bourbonnais R., Paice M.G., Freiermuth B., Bodie E., Borneman S., 1997. "Reactivities of various mediators and laccases with kraft pulp and lignin model compounds". *Appl. Environ. Microbiol.*, 63: 4627-4632.
- Boyd R.F., 1984. "General Microbiology". Wirtz, VA: Time Mirror/Mosby College Publishing

- Bradley P.M., 2003. "History and ecology of chloroethene biodegradation: a review". *Bioremediation Journal*, 7(2): 81-109
- Byss M., Elhottova D., Triska J., Baldrian P., 2008. "Fungal bioremediation of the creosote-contaminated soil: Influence of *Pleurotus ostreatus* and *Irpex lacteus* on polycyclic aromatic hydrocarbons removal and soil microbial community composition in the laboratory-scale study". *Chemosphere*, 73: 1518–1523
- Camesselle C., Gouveia S., Akrethe D.E., Belhadi B., 2013. "Advances in electrokinetic remediation for removal of organic contaminants in soils". In: *Organic pollutants – Monitoring, Risk and Treatment* (Rashed N. ed.). Intech., DOI: 10.5772/55953, 9: 209-224
- Cooperband L.R., 2002. "The art and science of composting. A Resource for Farmers and Compost Producers". UW Center for Intergrated Agricultural Systems, University of Wisconsin
- CRA – Conestoga, Rovers and Associates, 2000. "In Situ Thermal Treatment", Innovative Technology Group, Vol. 2, No1
- Covino S., Stella T., Cajthaml T., 2016. "Mycoremediation of organic pollutants: Principles, opportunities and pitfalls". In: *Fungal applications in sustainable environmental biotechnology* (Purchase D. eds). Chapter 8, Fungal Biology, DOI:10.1007/978-3-319-42852-9_8, 194
- Crestini, C., Jurasek, L., and Argyropoulos D.S., 2003. "On the mechanism of the laccase-mediator system in the oxidation of lignin". *Chemical European Journal*, 9: 5371-5378
- Cuiping W., Hongwen S., Jieming L., Yimeng L., Qingmin Z., 2009. "Enzyme activities during degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* in soils". *Chemosphere*, 77: 733–738
- Cunningham S.D., Shann J.R., Crowley D.E., Anderson T.A., 1997. "Phytoremediation of contaminated water and soil". In: *Phytoremediation of soil and water contaminants* (Kruger et al., eds.), American Chemical Society. Washington DC, 2-15
- Cvancarova M., Kresinova Z., Filipova A., Covino S., Cajthaml T., 2012. "Biodegradation of PCBs by ligninolytic fungi and characterization of the degradation products". *Chemosphere*, 88: 1317-1323

- Daassi D., Mechichi T., Nasri M., Rodrigues-Couto S., 2013. "Decolorization of the metal textile dye Lanaset Grey G by immobilized white-rot fungi". *Journal of Environmental Management*, 129: 324-332
- Daniel G. and Nilsson T., 1998. "Developments in the study of soft rot and bacterial decay". In: Bruce A., Palfreyman J.M. (eds). *Forest Product Biotechnology*. Taylor and Francis, Great Britain, 37-62
- Defra, 2001. "The draft soil strategy for England – a consultation paper". Department for Environment, Food and Rural Affairs. HMSO, London
- Dermatas D., Meng X., 2003. "Utilization ash stabilization/sodification of heavy metal contaminated soils". *Engineering Geology*, 70(3-4): 377-394
- Dix M.J. and Webster J., 1995. "Fungal Ecology". Chapman and Hall, Cambridge, Great Britain
- Doyle E., Muckian L., Hickey A. and Clipson N., 2008. "Microbial PAH degradation. In: *Advances in Applied Microbiology*, Elsevier Inc., 65: 27-54.
- Durán N., Rosa M.A., D'Annibale A., Gianfreda L., 2002. "Applications of laccases and tyrosinases (phenoloxidases) immobilized on different supports: A review". *Enzyme Microb. Technol.*, 31: 907–931
- Eaton R.A. and Hale M.D.C., 1993. "Wood. Decay, pest and protection". Chapman & Hall, Cambridge, Great Britain
- EC, 2001. "Environment 2010: Our future, our choice". 6th EU Environment Action Programme. Commission of the European Communities
- Environmental Technology, 1999. "Waste Management and Contaminated Land Module". UMIST, Manchester, UK
- Epstein E., 1997. "The science of composting". Technomic Publishing, Lancaster, Pennsylvania, USA
- Ermolaey E., Pell M., Smars S., Sundberg C., Jonsson H., 2012. "Greenhouse gas emissions windrow composting with controlled ventilation". *Waste Management and Research*, 30(2): 155-160
- Evans C.S., Hedger J.N., 2001. "Degradation of plant cell wall polymers. In: "Fungi in bioremediation (Gadd G.M. ed)". Cambridge University Press, 2nd Edition. United Kingdom, 1: 1-26
- Eweis J.B., S.J. Ergas, Chang and E.D. Schroeder, 1998. "Bioremediation principles". McGraw-Hill. International Publication Singapore

- Fantroussi S.E., Agathos S.N., 2005. "Is bioaugmentation a feasible for pollutant removal an site remediation ?". *Cur. Op. Microbiol.*, 8: 268-275
- Favas P.J.C., Pratas J., Varun M., D'Souza R., and Paul M.S., 2014. "Phytoremediation of Soils Contaminated with Metals and Metalloids at Mining Areas: Potential of Native Flora". In: *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination* (Hernandes-Soriano eds), InTech, DOI: 10.5772/57496. 17: 485 – 517.
- Fernández Rodríguez M.D., García Gómez M.C., Alonso Blazquez N., Tarazona J.V., 2014. "Soil Pollution Remediation". Reference Module in Biomedical Sciences, *Encyclopedia of Toxicology*, 344-355.
- Fernando T., Aust S.D., 1994 "Biodegradation of toxic chemicals by white rot fungi". In: *Biological degradation and bioremediation of toxic chemicals* (Chaudhry G.R. ed), Chapman and Hall, London, 386-402
- Field J., Jong E., Feijoo-Costa G., Bont J.A.M., 1993. "Screening for ligninolytic fungi applicable to the biodegradation of xenobiotics". *Trends in Biotechnology*, 11: 44-49
- Ford I.C., Walter M., Northcott L.G., Di J.H., Cameron C.K., Trower T., 2007. "Fungal Inoculum Properties: Extracellular Enzyme Expression and Pentachlorophenol Removal by New Zealand *Trametes* Species in Contaminated Field Soils". *Environmental Quality* 36: 1749-1759
- Freeman M.H., 1998. "Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal". 2nd edition. Mc Graw Hill.
- Frutos F.J.G., Pérez R., Escolano O., Rubio A., Gimeno A., Fernandez M.D., Carbonell G., Perucha C., Laguna J., 2012. « Remediation trials for hydrocarbon-contaminated sludge from a soil washing process: evaluation of bioremediation technologies» . *J Hazard Mater*, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.017, 199: 262-271
- Gadd G.M., 2001. "Fungi in bioremediation". Cambridge University Press, 2nd Edition. United Kingdom
- Gardiner D. and Miller R., 2004. "Soils in our environment". 10th edition, Pearson-Prentice Hall, New Jersey, 641
- Gaymard F., 1998. "Identification and disruption of a plant shaker like outward channel involved in K⁺ release into xylem sap". *Cell*, 94: 647-655

- Genes B.R., and Cosentini C.C., 1993. "Bioremediation of polynuclear aromatic hydrocarbon contaminated soils". Calabrese E.J. and Kostecki P.T., eds. Lewis Publishers: Chelsea, ML. 161-175
- Giardina, P., Faraco, V., Pezzella, C., Piscitelli, A., Vanhulle, S., Sannia, G., 2010. "Laccases: A never-ending story". *Cell. Mol. Life Sci.* 67: 369-385.
- Goodell B., Qian Y., Jellison J., 2008. "Fungal decay of wood: soft rot- brown rot – white rot". In: *Development of Commercial Wood Preservatives*, American Chemical Society, 2:9-31
- Halmemies S., Grondal S., Arffman M., Tuhkanen T., 2003. "Vacuum extraction based response equipment for recovery of fresh fuel spills from soils". *Journal of Hazardous Material*, 97(1-4): 127-143
- Hammel K.E. and Cullen D., 2008. "Role of fungal peroxidases in biological ligninolysis". *Current Opinion in Plant Biology*, 11: 349-355.
- Haritash A.K. and Kaushik C.P., 2009. "Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons PAHs: a review". *J. Hazard. Mater.* 169: 1-15
- Harmsen J., 2004. "Landfarming of polycyclic aromatic hydrocarbons and mineral oil contaminated sediments". PhD Thesis, Netherlands
- Harper B.M., Stiver W.H., Zytner R.G., 2003. "Non-equilibrium non-aqueous phase liquid mass transfer model for soil vapor extraction systems". *Journal of Environmental Engineering*, 129(8): 745-754
- Hatakka A., 2001. "Biodegradation of lignin". In: Steinbuechel A. (ed). *Biopolymers*. Vol.1, Hofrichter M., Steinbuechel A. (eds). *Lignin, Humic Substances and Coal*. Wiley-VCH, Germany 129-180
- Ipek U., Obek E., Akca L., Arslan E.I., Hasar H., Dogru M., Baykara O., 2002. "Determination of degradation of radioactivity and its kinetics in aerobic composting". *Bioresource Technology* 84: 283-286
- ITRC - Interstate Technology & Regulatory Council, 2003. "Technical and Regulatory Guidance for Surfactant/Cosolvent Flushing of DNAPL Source Zones". *Technical/Regulatory Guidelines*.
- Janikowski R., Kucharski R., Sas-Nonosielska A., 2002. "Multi-criteria and multi-perspective analysis of contaminated land management methods". *Environmental Monitoring and Assessment* 60: 89-92

- Jaouani A., Guillen F., Penninckx M.J., Martinez A.T., Martinez M., 2005. "Role of *Pycnoporus cocconeus* laccase in the degradation of aromatic compounds in olive oil mill wastewater". *Enzyme and Microbial Technology*. 34(4): 478-486
- Jensen K.A., Bao W., Kawai S., Srebotnic E., Hammel K.E., 1996. "Manganese-dependent cleavage of non-phenolic lignin structures by *Ceroporiopsis subvermispora* in the absence of lignin peroxidase". *Applied and Environmental Microbiology*, 62: 3679-3686
- Joint Research Center Reverence Report, 2014. "Progress in the management of Contaminated Sites in Europe". Joint Research Centre Institute for Environment and Sustainability. European Commission
- Jorgensen K.S., Puustien J., Suorti A.M., 2000. "Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil by composting biopiles". *Environmental pollution*. 107(2): 245-154
- Juhász A.L., Naidu R., 2000. "Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene". *Int. Biodeter. Biodegrad.*, 45: 57-88
- Junghanns C., Moeder M., Krauss G., Martin C., Schlosser D., 2005. "Degradation of the xenoestrogen nonylphenol by aquatic fungi and their laccases". *Microbiology*, 151: 45–57
- Kabata-Pendias A. and Pendias H., 2001. "Trace Elements in Soils and Plants". 3rd Edition. Kabata- Pendias (ed). CRC Press. Inc., Boca Raton, Florida, chap.1
- Kalogerakis N., 2011. "Ex situ Bioremediation of contaminated soil: from biopiles to slurry-phase bioreactors". In: *Microbial Bioremediation of Non-metals: Current Research*. (Koukkou A.I. ed.). Caister Academic Press. ISBN: 978-1-904455-83-7, 12: 253-266
- Karlen D.L., Mausbach M.J., Doran J.W., Cline R.G., Harris R.F., Schuman G.E., 1997. "Soil quality: A concept definition and framework for evaluation: (a guest editorial). *Soil Science Society of America Journal*, 61: 4-10
- Kaur H., Kapoor S., Kaur G., 2016. "Application of ligninolytic potentials of a white-rot fungus *Ganoderma lucidum* for degradation of lindane". *Environ Monit Assess* 188:588
- Kirk T.K. and Farrell R.L., 1987. "Enzymatic combustion: the microbial degradation of lignin". *Annu. Rev. Microbiol*, 41: 465-505

- Kulikova N.A., Klein O.I., Stepanova E.V., Koroleva O.V., 2011. "Use of Basidiomycetes in industrial waste processing and utilization technologies: Fundamental and applied aspects (review). *Applied Biochemistry and Microbiology*, 47 (6): 565-579
- LaGrega M.D., Buckingham P.L., Evans J.C., 2001. "Hazardous Waste Management", 2nd Edition, McGraw-Hill, Singapore
- Lamar R.T., Dietrich D., 1990. "In situ depletion of pentachloroplenol from contaminated soil by *Phanerochaete spp*". *Applied and Environmental Microbiology*, 56(10): 3093-3100
- Landmeyer J.E., 2012. "Introduction to Phytoremediation of contaminated groundwater". Historical Foundation, Hydrologic Control and Contaminant Remediation. Springer Netherlands, 1: 3-23
- Lankinen P., 2004. "Ligninolytic enzymes of the basidiomycetous fungi *Agaricus bisporus* and *Phlebia radiata* on lignocelluloses-containing media". Thesis, University of Helsinki, 12
- Leung M., 2004. "Bioremediation: Techniques for cleaning up a mess". *Biotech Journal* 2: 18-22
- Lucas M., Mertens V., Corbisier A.-M., Vanhulle S., 2007. "Synthetic dyes decolourisation by white-rot fungi: Development of original microtitre plate method and screening". *Enzyme and Microbial Technology*, 42: 97–106
- Ludell T.K., Make la M.R., Hilden K., 2010. "Lignin-modifying enzymes in filamentous Basidiomycetes- ecological, functional and phylogenetic review". *Journal of Basic Microbiology*, 50: 5-20
- Lynch J.M., Moffat A.J., 2005. "Bioremediation – prospect for the future application of innovative applied biological research". *Annals of Applied Biology*, 146: 217-221
- Ma B., Mayfield M., Gold M., 2001. "The green fluorescent protein gene function as a report of gene expression in *Phanerochaete chrysosporium*". *Appl. Environ. Microbiol.*, 67: 948-955
- Madhavi V., Lele S.S., 2009. "Laccase: properties and applications". *Bioresources*, 4: 1694–1717.
- Madigan MT, Martinko JM, and Parker J., 2000. "Biology of microorganisms". 9th ed. Pentice Hall, UK

- Maegesin R., Schinner F., 2001. "Biodegradation and bioremediation of hydrocarbons in extreme environments". *Appl. Microbiol. Biotech.*, 56: 650-663
- Maloney S.E. (2001). Pesticide degradation. In: *Fungi in Bioremediation*. Gadd M.G. (ed.), Cambridge University Press, 188-223.
- Mansur M., Arias M.E., Copa-Patino J.L., Flardh M., Gonzalez A.E., 2003. "The white-rot fungus *Pleurotus ostreatus* secretes laccase isoenzymes with different substrate specificities". *Micologia*, 95: 1013-1020
- Marco-Urrea E., Garcia-Romera I., Aranda E., 2015. "Potential of non-ligninolytic fungi in bioremediation of chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbon". A review. *New Biotechnology*, 32(6): 620-628
- Martani F., Beltrametti F., Porro D., Branduardi P., Lotti M., 2017. "The importance of fermentative conditions for the biotechnological productions of lignin modifying enzymes from white-rot fungi". *Fems Microbiology Letters*. Oxford Academic, 364 (13) DOI: 10.1093/femsle/fnx134
- Mena E., Garrido A., Hernandez T., Garcia C., 2003. "Bioremediation of sewage sludge by composting". *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 34(7-8): 957-971
- Meuser H., 2010. "Soil remediation and rehabilitation – Treatment of contaminated and disturbed land". *Environmental Pollution* 23, Springer, Dordrecht Heidelberg New York, London
- Mills M.A., Bonner J.S., McDonald T.J., Page C.A.M., Autenrieth R.L., 2003. "Intrinsic bioremediation of a petroleum-impacted wetland". *Mar. Poll. Bull.* 46: 887-899
- Morel M., Meux E., Mathleu Y., Thuillier A., Chibani K., Harvengt L., Jacquot J.P., Gelhaye E., 2013. "Xenomic networks variability and adaptation traits in wood decaying fungi". *Microbial Biotechnology*, 6(3): 248-263
- Mueller J.G., Deveraux R., Santavy D.L., Lantz S.E., Willis S.G., Pritchard P.H., 1997. "Phylogenetic and physiological comparison of PAHs-degrading bacteria from geographically diverse soils". *Antonie van Leeuwenhoek*, 71: 329-343
- Mukherjee A.K. and Bordoloi N.K., 2011. "Bioremediation and reclamation of soil contaminated with petroleum oil hydrocarbons by exogenously seeded bacterial consortium: a pilot – scale study". *Environmental Science and Pollution Research*, 18 (3): 471-478

- Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., 2001. "Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation". *Engineering Geology*, 69: 193-207
- National Research Council, 1993. "In situ Bioremediation, when does it work?". Committee on in situ bioremediation, Water Science and Technology Board, Commission on engineering and Technical Systems, National Academic Press Washington
- New Mexico Environment Department, 2015. "2016 Strategic Plan. Kirtland Air Force Base Fuel Leak". Official draft
- New South Wales EPA, 2014. "Best Practice Note: Landfarming". Environment Protection Authority. Sydney EPA 2014/0323, ISBN 978 1 74359 607 4
- NFESC – Naval Facilities Engineering Service Center, 1998. "Overview of thermal Desorption Technology". Contract Report, CR 98.008-ENV
- Novotny C., Svobodova K., Erbanova P., Cajthaml T., Kasinath A., Lang E., Sasek V., 2004. "Lygninolytic fungi in bioremediation: extracellular enzyme production and degradation rate". *Soil Biology and Biochemistry*, 36: 1545-1551
- NRC- National Research Council, 2000. "Natural Attenuation for Groundwater Remediation". National Academy of Sciences, 292
- Niargu J.O., 1979. "Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere". *Nature*, 279: 409-411
- Okeke B.C., Paterson A., Smith J.E., Watson-Craik I.A., 1997. "Comparative biotransformation of pentachlorophenol in soils by solid substrate cultures of *Lentimula edodes*". *Appl. Microbiol. Biothechnol.*, 48: 563-569
- Okeke B.C., Paterson A., Smith J.E., Watson-Craik I.A., 1996. "Influence of invironmental parameters on pentachlorophenol biotranformation in soil by *Lentimula edodes* and *Phanerochaete chrysosporium*". *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 45: 263-266
- Paul E.A. and Clark F.E., 1989. "Soil microbiology and biochemistry". Academic Press, Inc. San Diego, London, 11
- Pengfei X., Toshio M., Ichiro K., Ryuichiro K., 2010. "A novel metabolic pathway for biodegradation of DDT by the white rot fungi, *Phlebia lindtneri* and *Phlebia brevispora*". *Bioremediation* , 22: 859-867

- Philippoussis A., 2009. "Production of mushrooms using agro-industrial residues as substrates". In: *Biotechnology for Agro-industrial Residues Processing* (Sing Nigam P. and Pandey A. eds), Springer, 163-196
- Pointing S.B. (2001). Feasibility of bioremediation by white rot fungi. *Applied in Microbiology and Biotechnology*, 57: 20-33.
- Prasad M.N.V., 2004. "Phytoremediation of metals and radionuclides in the environment: the case for natural hyperaccumulators, metals transporters, soil-amending chelators and transgenic plants. In: *Heavy metals stress in plants: from biomolecules to ecosystems* (Prasad eds.). 2nd edition. Berlin: Springer, 345-391
- Prasad M.N.V. and Freitas H., 2003. "Metal hyperaccumulation in plants – Biodiversity prospecting for Phytoremediation technology". *Electron J. Biotechnol.*, 6: 275-321
- Quintero J., Moreira M., Feijoo G., Lema J., 2008. "Screening of white-rot fungal species for their capacity to degrade lindane and other isomers of hexachlorocyclohexane (HCH)". *Cien. Inv. Agr.*, 35(2): 159 – 167
- RAAG 2000. "Evaluation of Risk Based Corrective Action Model, Remediation Alternative Assessment Group, Memorial University of Newfoundland", St John's, NF, Canada.
- Rabinovich M.L., Bolobova A.V. and Vasil'chenko L.G., 2004. "Fungal decomposition of natural aromatic structures and xenobiotics: A review". *Applied Biochemistry and Microbiology*, 40: 1-17.
- Rakin I., Smith R.D., Salt D.E., 1997. "Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from environment". *Curr. Opin. Biotechnol.*, 8: 221-226
- Raskin I., Kumar P.B.A.N., Dushenkov S., Salt D.E., 1994. "Bioconcentration of heavy metals by plants". *Curr. Opin. Biotechnol.*, 5: 285-290
- Reddy C.A., 1995. "The potential for white rot fungi in the treatment of pollutants". *Current Opinion in Biotechnology*, 6(3): 320-328
- Reddy G., Mathew Z., 2001. "Bioremediation potential of white rot fungi". In: Gadd G. (eds.), *Fungi in bioremediation*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 3: 52-78
- Rehm H.J., Reed G., Puehler A., Stadler P., 2000. "Biotechnology: a multi volume comprehensive treatise, Volume 11b: Environmental Processes II, Soil Decontamination", 2nd edition, Wiley

Rockne K.J., Reddy K. R., 2003. "Bioremediation of contaminated sites". Invited theme paper. International e- Conference on modern trends in foundation engineering: Geotechnical Challenges and Solutions. MadrasIndia: India Institute of Technology

Rodrygues E., Nuero O., Guillen F., Martynez A.T., Martynez M.J., 2004. "Degradation of phenolic and non-phenolic aromatic pollutants by four *Pleurotus* species: the role of laccase and versatile peroxidase". *Soil Biology and Biochemistry*, 36:909-916

Romantchuk M., Sarand I., Petanen T., Peltola R., Jonsson-Vihanne M., Koivula T., Yrjala K., Haahtela K., 2000. "Means to improve the effect of in situ bioremediation of contaminated soil: an overview of novel approaches". *Environ. Poll*, 107: 179-185

Rubilar O., Tortella G., Cea M., Acevedo F., Bustamante M., Gianfreda L., Diez M.C., 2011. "Bioremediation of a Chilean Andisol contaminated with pentachlorophenol (PCP) by solid substrate cultures of white-rot fungi". *Bioremediation*, 22(1): 31-41

Ruiz-Aquilar G.M., Fernandez-Sanchez J.M., Rodriguez-Vazquez Refugio, Poggi-Varaldo H., 2002." Degradation by white rot fungi of high concentrations of PCB extracted from a contaminated soil". *Advances in Environmental Research*. 6:559-568

Sanchez C., 2009. "Lignocellulosic residues:Biodegradation and bioconversion by fungi." In: *Biotechnology Advances*, 27 (2): 185-194

Schnoor J., 1997. "Phytoremediation". *Groundwater Remediation Technologies Analysis Center, Technology Evaluation Report, TE-98-01*, 5

Scow K. M., 1983. "Rate of biodegradation in: W. J. Lyman, W. F. Rosenbalt (Eds.). *Handbook of chemical property estimation methods*. McGraw-Hill, New York, chap.9

Scow K. M., Hicks K. A., 2005. "Natural attenuation and enhanced bioremediation of organic contaminants in groundwater". *Curr. Op. Biotechnol.* 16, 246-253

Semmer R., Reddy K., 1996. "Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from sandy loam". *Journal of Hazardous Material*, 45(I): 45-57

Semple K.T., Reid B.J., Fermor T.R., 2001. "Impact of composting on the treatment of soils contaminated with organic pollutants". *Environmental Pollution*, 112: 269-28

Senthilkumar S., Perumalsamy M., Janardhana Prabhu H., 2011. "Decolourization potential of white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* on synthetic dye bath

effluent containing Amido black 10B”. Journal of Saudi Chemical Society, 18:845-853

Seo J.S., Keum Y.S., Li Q.X., 2009. “Bacterial degradation of aromatic compounds”. Int. J. Environ. Res. Public Health, 6: 278-131

Serguei L., Timofeevski N., Reading S., and Aust D. S., 1998. “Mechanisms for Protection against Inactivation of Manganese Peroxidase by Hydrogen Peroxide”. Archives of Biochemistry and Biophysics, 356: 287-295.

Shammas N.K., Wang L.K., 2007. “Biosolids composting”. In: Handbook of Environmental Engineering: Biosolids Treatment Process (Wang et al. eds), Humana Press, 6: 645-685

Shuguang D. and Defang Z., 2017. “Removal of phenanthrene in contaminated soil by combination of alfalfa, white-rot fungus, and earthworms”. Environ Sc. Poll. Res., 24:7565–7571

Silva E., Fialho A.M., Sa-Correira I., Burns R.G., Shaw L.J., 2004. “Combined bioaugmentation and biostimulation to clean up soil contaminated with high concentration of atrazine”. Environ. Sc. Technol., 38: 632-637

Sims J.L., Sims R.C., Mathews J.E., 1990. “Approach to bioremediation of contaminated soil”. Hazardous Waste and Hazardous Materials, 7(4):117-149

Singh D. and Chen S., 2008. “The white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*: conditions for the production of lignin-degrading enzymes”. Appl. Microbiol. and Biotechnol., 81: 399-417

Smith E, Thavamani P, Ramadass K, Naidu R, Srivastava P, Megharaj M., 2015. “Remediation trials for hydrocarbon-contaminated soils in arid environments: evaluation of bioslurry and biopiling techniques”. Int Biodeterior Biodegradation. DOI: 10.1016/j.ibiod.2015.03.029, 101: 56-65

Stella T., Covino S., Cvanarova M., Filipova A., Petruccioli M., D’Annibale A., Cajthaml T., 2016. “Bioremediation of long-term PCB-contaminated soil by white-rotfungi”. Journal of Hazardous Materials, 324: 701-710

Suthersan SS., 1996. “Natural and enhance remediation systems”. Lewis publishers

Terapatsakul C., Pothiratana C., Chitradon L., Thachepan S., 2016. “Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a thermotolerant white rot fungus *Trametes polyzona* RYNF13”. J. Gen. Appl. Microbiol., 62: 303–312

Trandale P.V., Sobral L.G., Rizzi A.C., Leite A.U., 2002. "Bioremediation of a weathered and a recently oil-contaminated soils from Brazil: a comparison study". *Chemosphere*, 58(4): 512-22

Trandale P.V., Sobral L.G., Rizzi A.C., Leite A.U., 2002. "Bioremediation of a weathered and a recently oil-contaminated soils from Brazil: a comparison study". *Chemosphere*, 58(4): 512-22

U.S. EPA, 2016a. "Chapter II Soil Vapor Extraction". How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers. Land and Emergency Management. EPA 510-B-16-005

U.S. EPA, 2016b. "Chapter III Bioventing". How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers. Land and Emergency Management. EPA 510-B-16-005

U.S. EPA, 2016c. "Chapter V: Landfarming". How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers. Land and Emergency Management. EPA 510-B-16-005

U.S. EPA, 2012a. "A citizen's guide to incineration". Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA 542-F-12-010

U.S. EPA, 2012b. "A citizen's guide to Thermal desorption". Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA 542-F-12-020

U.S. EPA, 2006. "In situ treatment technologies for contaminated soil". Engineering forum issue paper. Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA542/F-06/013

U.S. EPA, 2004. "How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide Corrective Action Plan Reviewers". Solid Waste and Emergency Response Office. EPA 510-R-04-002

U.S. EPA, 2000a. "Engineered approaches to in situ bioremediation of chlorinated solvents: Fundamental and Field Applications. Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA 542-R-00-008

U.S. EPA, 2000b. "Introduction to Phytoremediation". Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio. EPA/600/R-99/107

U.S. EPA, 1999. "Screening Level Ecological Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities". Peer Review Draft, Washington DC

U.S. EPA, 1997. "Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils". Office of Solid Waste and Emergency Response. Technology Innovation office. Washington DC 20460

U.S. EPA, 1996. "A citizen's guide to soil washing". Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC. EPA/542-R-96/002

U.S. EPA, 1996a. "Soil screening Guidance: Users Guide", 2nd ed., Publication 9355.4-23. Office of Emergency and Remedial Response, Development, Washington, DC. EPA/540/R-96/018

U.S. EPA, 1996b. "Soil Screening Guidance: Technical Background Document", 2nd ed., Publication 9355.4-17A, Office of Emergency and Remedial Response Development, Washington, DC, EPA/540/E-95/128

U.S. EPA, 1990. "Handbook on in situ treatment of hazardous waste contaminated soils". Risk Reduction Engineering Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, EPA /540/2-90/002

U.S. EPA, 1985. "EPA guide for indentifying cleanup alternatives at hazardous waste sites and spills: biological treatment, Office of Emergency and Remedial Response, EPA/600/3-83/063

Van Agteren M. H., Keuning S. and Janssen D. B., 1998. "Handbook on biodegradation and biological treatment of hazardous organic compounds". Kluwer Academic Publishers

Vanholme R., Demedts B., Morreel K., Ralph J., Boerjan W., 2010. "Lignin Biosynthesis and Structure". *Plant Physiology*. 153: 895-905

Vidali M., 2001. "Bioremediation: a overview". *Pure Appl. Chem.*, 73(7): 1163-1172

Ward G., Hadar Y. and Dosoretz C.G., 2004. "The biodegradation of lignocelluloses by white rot fungi". In: *Fungal Biotechnology in Agricultural, Food and Environmental Applications*. Arora D. (ed) Marcel Dekker, inc, New York, 393-407

Virkutyte J., Sillanpaa M., Latostenmaa P., 2002. "Electrokinetic soil remediation – critical overview". *The Science of the Total Environment*, 289: 97-121

Wariishi H., Valli K., Renganathan V., Gold M.H., 1992. "Manganese (II) oxidation by manganese peroxidase from basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*". *J. Biol. Chem.*, 267: 23688-23695

- Wariishi H., Valli K., Renganathan V., Gold M.H., 1989. "Thiol-mediated oxidation of non-phenolic lignin model compounds by manganese peroxidase of *Phanerochaete chrysosporium*". J. Biol. Chem., 264: 14185-14191
- Wentz A.C., 1995. "Hazardous Waste Management". McGraw-Hill
- Widsten P., Kandelbauer A., 2008. "Laccase applications in the forest products industry: A review". Enzyme Microb. Technol., 42: 293-307.
- Wuana R.A and Okieimen F.E., 2011. "Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for Remediation". International Scholarly Research Network. ISRN Ecology, Article Id 402647, DOI: 10.5402/2011/402647, 1-20
- Yu K.S.H., Wong A.H.Y., Yau K.W.Y., Wong Y.S., Tam N.F.Y., 2005. "Natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mangrove sediments". Mar. Poll. Bull., 51: 1071-1077

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- Αλιφραγκής Δ., Γαζέα Ε., Βουλγαρίδου Ε., Βαβελίδης Μ., Γαλατσιάνου Α., Αγαλή Α., 2014. «Αποικισμός ισχυρά ρυπασμένων εδαφών μετά τη χημική σταθεροποίησή τους». 15^ο Πανελλήνιο Εδαφολογικό Συνέδριο, 26-28 Νοεμβρίου 2014, Πάτρα
- Αλιφραγκής Δ., 2008. «Το έδαφος: Γένεση - Ιδιότητες – Ταξινόμηση». Εκδόσεις Αϊβάζη. Θεσσαλονίκη
- Απόφαση 2001/118/ΕΟΚ της Επιτροπής της 16^{ης} Ιανουαρίου 2001 «για τροποποίηση της απόφασης 2000/532/ΕΚ όσον αφορά τον κατάλογο αποβλήτων». Αριθ. L 47/1, Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (16.2.2001)
- Αραβαντινός Κ., 2016. «Προσθήκη πυρολυμένης βιομάζας (Biochar) για τη βελτίωση αστικών εδαφών». Μεταπτυχιακή διατριβή. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών, σ. 60
- Βαγενάς Δ., 2003. «Αρχές βιολογικής αποκατάστασης εδάφους και υπόγειων νερών». Αργίνο. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, σ. 75-77
- Βατσέρης Χ., Τσατσαρέλης Θ., Παπαδόπουλος Σ., 2012. «Αειφορική διαχείριση εδάφους στην Υδρολογική λεκάνη του Ανθεμούντα με βάση την Ευρωπαϊκή θεματική στρατηγική για το έδαφος». Θεματικός οδηγός απορρύπανσης εδαφών. Intergeo, σ. 32

- Βερζυγιάννη Β., 2014. «Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών από χρόνια απόθεση και διακίνηση πετρελαιοειδών, λιπαντικών ελαίων και υλικών ναυπηγοεπισκευαστικών εργασιών στο Ναύσταθμο Κρήτης του Πολεμικού Ναυτικού». Διπλωματική εργασία. Αθήνα: Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, σ. 47, 56
- Βουλγαρίδου Ε., 2015. «Αποκατάσταση των λειτουργιών του εδάφους σε ρυπασμένες από βαρέα μέταλλα περιοχές». Διδακτορική διατριβή. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο. Σχολή Γεωπονίας, Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος. Τμήμα Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος, σ. 16-17
- Γενική Γραμματεία Πολιτικής Προστασίας, 2013. «Διαχείριση αποβλήτων: Θεσμικό πλαίσιο-Ρόλοι και Αρμοδιότητες Εμπλεκόμενων Φορέων». Ειδικό Τεύχος. Αθήνα: Υπουργείο Δημόσιας Τάξης και Προστασίας του πολίτη, σ. 21
- Γιδαράκος Ε., Αϊβαλιώτη Μ., Γιαννής Α., Καλδέρης Δ., 2009. «Μελέτη για τη διερεύνηση, αξιολόγηση και αποκατάσταση ανεξέλεγκτων ρυπασμένων χώρων/εγκαταστάσεων από βιομηχανικά και επικίνδυνα απόβλητα στην Ελλάδα». Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, σ. 177-178, 244, 291
- Γιδαράκος Ε., Αϊβαλιώτη Μ., 2005. «Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους». Θεσσαλονίκη. Εκδόσεις Ζυγός
- Δρίτσα Β., 2006. «Μελέτη της αποδόμησης τοξικών ουσιών με λιγνινολυτικούς μύκητες». Διδακτορική διατριβή. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Χημικών Μηχανικών, σ. 8, 13, 21, 49
- Ζερβάκης Γ., 2011. «Εισαγωγή στη μυκητολογία». Πανεπιστημιακές σημειώσεις. Αθήνα: Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
- Ζερβάκης Γ., 1998: Ο ρόλος των μανιταριών σε συστήματα αειφορικής γεωργίας . Πρακτικά επιστημονικής διημερίδας: Βιολογική Γεωργία. Πραγματικότητα-προοπτικές. Έκδοση ΤΕΙ Καλαμάτας, Καλαμάτα, σ. 48-60
- Καλλέργης Γ., 2004. «Επιπτώσεις των αποβλήτων στο χερσαίο περιβάλλον». Στο: Φυσικό περιβάλλον και ρύπανση. Διάθεση αποβλήτων και οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον (Γεωργιάδης Θ., κ.ά. εκδ.), Τόμος Δ΄. Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο. Πάτρα, σ. 152,156, 220-221, 230-231
- Καρπουζιάς Δ., 2014. «Οι σύγχρονες τεχνικές βιο-ανάλυσης στην υγεία, τη γεωργία, το περιβάλλον και τη διατροφή». Βιοτεχνολογία στην υπηρεσία του περιβάλλοντος.

Πρόγραμμα δια βίου μάθησης ΑΕΙ για την επικαιροποίηση γνώσεων αποφοίτων ΑΕΙ (ΠΕΓΑ). Διάλεξη 21/05/2014, σ. 4, 11-13

Κατσίρη Α., 2013. «Λιματοποίηση απορριμμάτων». Πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών. «Επιστήμη και τεχνολογία υδάτινων πόρων», Σημειώσεις μαθήματος. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Κοτσιφά Σ., 2008 «Εφαρμογή των βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας στην απομάκρυνση του φυτοφαρμάκου Diuron». Διπλωματική εργασία. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σ. 7

Κουτρωσιός Γ., 2009. «Διερεύνηση καταλληλότητας χρήσης πυρηνόξυλου και τυρογάλακτος στην παρασκευή υποστρωμάτων καλλιέργειας μανιταριών *Pleurotus ostreatus*». Διπλωματική εργασία. Μυτιλήνη: Πανεπιστήμιο Αιγαίου. Τμήμα Περιβάλλοντος, σ. 32-33

ΚΥΑ 62952/5384/2016 «Έγκριση Εθνικού Σχεδίου Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΕΣΔΕΑ), σύμφωνα με το άρθρο 31 του ν. 4342/2015» (ΦΕΚ 4326/Β/30-12-2016)

ΚΥΑ 1811/2011 «Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα, σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του Άρθρου 3 της υπ' αριθμ.: 39626/2208/Ε130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (Β' 2075)» (ΦΕΚ 3322/Β/30-12-2011)

ΚΥΑ 39626/2208/Ε130/2009 «Καθορισμός μέτρων για την προστασία των υπόγειων νερών από την ρύπανση και την υποβάθμιση, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2006/118/ ΕΚ «σχετικά με την προστασία των υπόγειων υδάτων από την ρύπανση και την υποβάθμιση», του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 2006» (ΦΕΚ 2075/Β/25-9-2009)

ΚΥΑ 24944/1159/2006 «Έγκριση Γενικών Τεχνικών Προδιαγραφών για την διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων σύμφωνα με το άρθρο 5 (παρ. Β) της υπ' αριθμ. 13588/725 κοινή υπουργική απόφαση «Μέτρα όροι και περιορισμοί για την διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων κ.λπ.» (Β'383) και σε συμμόρφωση με τις διατάξεις του άρθρου 7 (παρ. 1) της οδηγίας 91/156/ΕΚ του Συμβουλίου της 18ης Μαρτίου 1991» (ΦΕΚ 791/Β/30-06-2006)

ΚΥΑ 13588/725/2006 «Μέτρα όροι και περιορισμοί για την διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ «για τα επικίνδυνα απόβλητα» του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 1991. Αντικατάσταση

της υπ' αριθμ. 19396/1546/1997 κοινή υπουργική απόφαση «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων» (Β'604)» (ΦΕΚ 383/Β/28-3-2006)

ΚΥΑ 50910/2727/2003 «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση στερεών αποβλήτων. Εθνικός και περιφερειακός σχεδιασμός διαχείριση» (ΦΕΚ 1909/Β/22-12-2003).

ΚΥΑ 114218/1997 «Κατάρτιση πλαισίου προδιαγραφών και γενικών προγραμμάτων διαχείρισης στερεών αποβλήτων» (ΦΕΚ 1016/Β/17-11-1997)

ΚΥΑ 80568/4225/1991 «Μέθοδοι, όροι και περιορισμοί για την χρησιμοποίηση στη γεωργία της ιλύος που προέρχεται από επεξεργασία οικιακών και αστικών λυμάτων» (ΦΕΚ 641/Β/7-08-1991).

ΚΥΑ 26857/553/88 «Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία των υπόγειων νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών» (ΦΕΚ 196/Β/6-4-88)

Μπλίκια π., 2009. «Βιοτεχνολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου». Διδακτορική διατριβή. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών. Τμήμα Χημικών Μηχανικών, σ. 66

ΝΟΜΟΣ υπ' αριθ. 4042/2012 «Ποινική προστασία του περιβάλλοντος – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/99/ΕΚ – Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ – Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής» (ΦΕΚ 24/Α/13-2-2012)

ΝΟΜΟΣ υπ' αριθ. 3199/03 (ΦΕΚ 280/Α/9-12-2003) «Προστασία και διαχείριση των υδάτων – Εναρμόνιση με την οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23^{ης} Οκτωβρίου 2000». Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της ελληνικής Δημοκρατίας

ΝΟΜΟΣ υπ' αριθ. 3010/2002 (ΦΕΚ 91/Α/25-4-2002) «Εναρμόνιση του Ν. 1650/1986 με τις Οδηγίες 97/11 Ε.Ε. και 96/61 Ε.Ε., διαδικασία οριοθέτησης και ρυθμίσεις θεμάτων για τα υδατορέματα και άλλες διατάξεις. Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της ελληνικής Δημοκρατίας

ΝΟΜΟΣ υπ' αριθ. 1650/1986 «Για την προστασία του περιβάλλοντος» (ΦΕΚ 160/Α/16-10-86)

Ντούλα Μ., 2014. «Βιοαποκατάσταση εδαφών». Ινστιτούτο Εδαφολογίας Αθηνών. Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικής Έρευνας, σ. 3-5

Ξανθοπούλου Α., 2010. «Μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών από ταφή και διάθεση επικίνδυνων αποβλήτων». Διπλωματική εργασία. Πάτρα: Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, σ. 81

ΟΔΗΓΙΑ 2008/98/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 19ης Νοεμβρίου 2008 «για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών». Αριθ. L 312/3, Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης (22.11.2008)

Οδηγία COM/2006/0232 final- COD 2006/0086 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου «για τον καθορισμό πλαισίου προστασίας του εδάφους και την τροποποίηση της οδηγίας 2004/35/ΕΚ». Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, Βρυξέλλες (22.9.2006)

ΟΔΗΓΙΑ 2006/12/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 5ης Απριλίου 2006 «περί των στερεών αποβλήτων». Αριθ. L 114/9, Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης (27.4.2006)

ΟΔΗΓΙΑ 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23^{ης} Οκτωβρίου 2000 «για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα πολιτικής των υδάτων. Αριθ. L. 327/1, Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (22.12.2000)

ΟΔΗΓΙΑ 91/689/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 1991 «για τα επικίνδυνα απόβλητα». Αριθ. L 377/20, Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (31.12.91)

ΟΔΗΓΙΑ 75/442/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 15^{ης} Ιουλίου 1975 «περί στερεών αποβλήτων». Αριθ. N. 194/39, Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (25.7.75)

Παναγιωτόπουλος Κ., 2010. «Εδαφολογία». Εκδόσεις Γαρταγάνη. Θεσσαλονίκη. Ελλάς. Ε.Ε

Παπαδοπούλου Κ., 2007. «Βιοεξυγίανση ρυπασμένων εδαφών με μύκητες». Διδακτορική διατριβή. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Χημικών Μηχανικών, σ. 26, 71, 160-162

Παπαθεοδώρου Γ., Φερεντίνος Γ., 2004. «Το θαλάσσιο περιβάλλον ως μια απέραντη χωματερή». Στο: Φυσικό περιβάλλον και ρύπανση. Διάθεση αποβλήτων και οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον (Γεωργιάδης Θ., κ.ά. εκδ.), Τόμος Δ΄. Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο. Πάτρα, σ. 260-262, 278-282

Πατήλα Β.Μ., 2016. «Ανάπτυξη νέων βιοκαταλυτικών συστημάτων μέσω της ακινητοποίησης ενζύμων σε νανοδομικά υλικά». Διδακτορική διατριβή. Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Σχολή Επιστημών Υγείας, Τμήμα Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών, 19-20

Π.Δ. 148/2009 «Περιβαλλοντική ευθύνη για την πρόληψη και την αποκατάσταση των ζημιών στο περιβάλλον – Εναρμόνιση με την οδηγία 2004/35/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 21ης Απριλίου 2004, όπως ισχύει» (ΦΕΚ 190/Α/29-9-2009)

Ρήγας Φ., 2010. «Εξυγίανση ρυπασμένων περιοχών». Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, σ. 1

Σγούτζος Ι., 2007. «Μελέτη της κινητικής ανάπτυξης μικροοργανισμών κατά τη βιοαποδόμηση τοξικών ρύπων σε πορώδη μέσα». Διδακτορική διατριβή. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών. Τμήμα Χημικών Μηχανικών, σ. 29

Σκορδίλης Α., 2004. «Επεξεργασία και διάθεση των επικίνδυνων αποβλήτων». Στο: Διαχείριση στερεών αποβλήτων. Επικίνδυνα απόβλητα (Σκορδίλης κ.ά. εκδ.), Τόμος Β'. Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο. Πάτρα, σ. 53-54

Ταμπούρης Σ., 2003. «Εξυγίανση εδαφών με υδρομεταλλουργικές μεθόδους». Διδακτορική διατριβή. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, σ. 39-40

Τζάμος Ε., 2004. «Φυτοπαθολογία». Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα

Τζοβολού Δ., 2011. «Συγκριτική αξιολόγηση μεθόδων απορρύπανσης της ακόρεστης ζώνης εδάφους μολυσμένου με κηροζίνη». Διδακτορική διατριβή. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών. Τμήμα Χημείας, σ. 14, 55

Χριστιάς Χ., 1999. «Μυκητολογία». Εκδόσεις ΑγρόΤυπος Α.Ε., Αθήνα ISBN: 960-7667-10-7

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ ΣΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

Biorem Insight <http://bioreminisight.weebly.com/>

European Environment Agency <https://www.eea.europa.eu/>

Eur-Lex <http://eur-lex.europa.eu/>

Falko <http://www.falmouthproducts.com/>

Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR) <https://frtr.gov/>

Forest Pathology and Wood Microbiology Research Laboratory, University of Minnesota Plant Pathology <http://forestpathology.cfans.umn.edu/default.htm>

New Mexico Environment Department <https://www.env.nm.gov/>

New South Wales EPA <http://www.epa.nsw.gov.au/>

OMICS International <https://www.omicsonline.org/>

REBEL Responsible Business-European e-Learning Module

<http://www.responsiblebusiness.eu/display/REBEL/REBEL>

United States Environmental Protection Agency (EPA) <https://www.epa.gov/>

USGS Science for a changing world. <https://toxics.usgs.gov/>

Ελληνική Εταιρία Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΕΕΔΣΑ) <http://www.eedsa.gr/>

Ελληνικό Ινστιτούτο Υγιεινής & Ασφάλειας της Εργασίας

<http://www.elinyae.gr/el/index.jsp>

Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας www.ypeka.gr