

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ
ΡΥΠΑΣΜΕΝΟΥ ΕΛΑΦΟΥΣ ΑΠΟ ΤΟ ΕΚΡΗΚΤΙΚΟ
TNT (2,4,6 – ΤΡΙΝΙΤΡΟΤΟΛΟΥΟΛΙΟ)»**

ΣΙΜΟΝΗ Φ. ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΔΟΥ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δρ. ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ (Επιβλέπων)

Δρ. ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ

Δρ. ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΑΡΑΤΖΑΣ

Χανιά
Σεπτέμβριος 2003

Περίληψη

Η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης βασίζεται στη χρήση φυτών με σκοπό την εξυγίανση ρυπασμένων περιοχών, συνιστά επομένως έναν ήπιο τρόπο αποκατάστασης του περιβάλλοντος που μας έδωσε η ίδια η φύση. Αποτελεί μια ανερχόμενη τεχνολογία, που παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μεθόδων απορρύπανσης περιβάλλοντος, σε περιπτώσεις όπου η ρύπανση είναι χαμηλού ή μεσαίου επιπέδου, εκτατική (δηλαδή ευρείας έκτασης σε επιφάνεια) και βρίσκεται στα ανώτερα στρώματα του εδάφους (μέχρι 1m βάθος) ή σε ρηχό υδροφόρο ορίζοντα (βάθος λίγων μέτρων από την εδαφική επιφάνεια). Τα αποτελέσματα εφαρμογής της φυτοεξυγίανσης – κυρίως στο εργαστήριο αφού προς το παρόν ως μέθοδος βρίσκεται ουσιαστικά σε ερευνητικό στάδιο – είναι εντυπωσιακά και αφορούν μεγάλο εύρος ρυπαντών, οργανικών και ανόργανων.

Από τους υπάρχοντες μηχανισμούς φυτοεξυγίανσης, το ενδιαφέρον στην παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζεται στην φυτοαποικοδόμηση οργανικών ρυπαντών και πιο συγκεκριμένα στην φυτοαποικοδόμηση της εκρηκτικής ουσίας 2,4,6 - Τρινιτροτολουόλιο (2,4,6 – TNT ή απλά TNT). Για την αποδοτικότερη εφαρμογή της συγκεκριμένης φυτοτεχνολογίας απαιτείται βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών που ελέγχουν την πρόσληψη, την μεταφορά, την αποικοδόμηση και τη συσσώρευση του TNT εντός των φυτών. Αυτό επιδιώκεται μέσα από τη δημιουργία ενός μηχανιστικού μαθηματικού μοντέλου περιγραφής του δυναμικού συστήματος φυτού – ρύπου, θεωρώντας ως κατάλληλο φυτό για την φυτοαποικοδόμηση του TNT την κοινή μηδική (*Medicago Sativa*). Το μαθηματικό μοντέλο βασίζεται στην αρχή διατήρησης της μάζας και η μορφοποίησή του στηρίχθηκε στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και στην κινητική αντιδράσεων.

Η διαμερισματοποίηση του φυτού έγινε με βάση τη μορφολογία και τη φυσιολογία του και για κάθε ένα από τα διαμερίσματα διατυπώθηκε το ισοζύγιο μάζας του πρωτογενούς ρυπαντή (TNT) και των μεταβολικών του προϊόντων (Αμινο – δινιτρο-τολουόλιο ADNT και Τριαμινο-τολουόλιο TAT). Το μοντέλο περιλαμβάνει την πρόσληψη του πρωτογενούς ρυπαντή TNT από τη ρίζα με το μηχανισμό της συμμεταφοράς με το ρεύμα διαπνοής (transpiration stream) και με το μηχανισμό της διάχυσης δια μέσου της διεπιφάνειας ρίζας/ εδάφους (TNT σε διαλυμένη μορφή), καθώς και την ακόλουθη μεταφορά του πρωτογενούς ρυπαντή TNT από τη ρίζα στα υπόλοιπα διαμερίσματα του φυτού μέσω των ίδιων φαινομένων μεταφοράς μάζας (TNT σε διαλυμένη μορφή). Επίσης λαμβάνει υπόψη τη φυτοαποικοδόμηση της διαλυμένης ουσίας σε κάθε ένα από τα διαμερίσματα του φυτού ($TNT \xrightarrow{k_1} ADNT \xrightarrow{k_2} TAT$) και την ρόφηση μέρους των διαλυμένων ουσιών στα κυτταρικά τοιχώματα, οπότε σε κάθε διαμέρισμα ο πρωτογενής ρυπαντής TNT, το ενδιάμεσο προϊόν του μεταβολισμού ADNT και το τελικό προϊόν του μεταβολισμού TAT βρίσκονται υπό δύο διαφορετικές μορφές: τη διαλυμένη μορφή (υγρή φάση) και τη ροφημένη μορφή (στερεή φάση). Τέλος, συμπεριλαμβάνεται η εξάτμιση μέρους του TNT και των μεταβολικών προϊόντων του διαμέσου της επιφάνειας των φύλλων με το μηχανισμό της διάχυσης και η αραίωση της συγκέντρωσης των ουσιών (τόσο της διαλυμένης όσο και της προσροφημένης μορφής) στο εσωτερικό του φυτού λόγω της ανάπτυξης του φυτού (dilution by growth). Με δεδομένη την πολυπλοκότητα των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη φυτοαποικοδόμηση του

οργανικού ρύπου TNT, έγιναν αρκετές παραδοχές και απλοποιήσεις κατά το στάδιο μορφοποίησης του μοντέλου, ενώ δεν κατέστη δυνατή η βαθμονόμησή του λόγω έλλειψης εργαστηριακών δεδομένων.

Όπως συμβαίνει σε κάθε μοντέλο, η αξία του έγκειται στις παραδοχές που γίνονται σε αυτό και στο σκοπό για τον οποίο δημιουργήθηκε. Στα πλεονεκτήματα του μοντέλου συγκαταλέγεται η δυνατότητα που παρέχει για βαθύτερη κατανόηση της χρονικά μεταβαλλόμενης συμπεριφοράς ενός φυτού που προσλαμβάνει από το εδαφικό διάλυμα ποσότητα της ρυπαντικής ουσίας TNT καθώς και η δυνατότητα προσδιορισμού εκείνων των φυτικών τμημάτων που συσσωρεύουν σημαντική ποσότητα του συγκεκριμένου ρύπου και των μεταβολικών του προϊόντων. Στα μειονεκτήματά του περιλαμβάνονται οι απλουστεύσεις που έγιναν και η αβεβαιότητα στις τιμές ορισμένων παραμέτρων εισόδου. Η διεξαγωγή περισσότερης έρευνας θα είχε ως αποτέλεσμα την επιβεβαίωση ή την άρνηση της σπουδαιότητας των μηχανισμών που συμπεριλήφθηκαν στο μοντέλο καθώς επίσης και των υποθέσεων/ παραδοχών που έγιναν.

Πίνακας Περιεχομένων

1. Παρουσίαση της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης	1
1.1 Εισαγωγή στην έννοια της φυτοεξυγίανσης	1
1.2 Βασικοί Μηχανισμοί της φυτοεξυγίανσης	3
1.3 Φυτοτεχνολογίες που μπορούν να εφαρμοστούν στην περίπτωση του ρύπου 2,4,6- TNT	8
1.3.1 Ριζοαποικοδόμηση	8
1.3.2 Φυτοαποικοδόμηση	11
1.4 Αξιολόγηση της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης	14
1.4.1 Πλεονεκτήματα	14
1.4.2 Μειονεκτήματα	16
1.5 Σχεδιασμός συστημάτων φυτοεξυγίανσης	18
1.5.1 Η ομάδα σχεδιασμού - Ο ρόλος του μηχανικού περιβάλλοντος	18
1.5.2 Η διαδικασία λήψης απόφασης	18
2. Εκρηκτικά: Βασικά χαρακτηριστικά του νιτροαρωματικού εκρηκτικού 2,4,6 - TNT, υφιστάμενοι τρόποι απορρύπανσης περιβάλλοντος και η δυνατότητα για φυτοεξυγίανση	23
2.1 Βασικά χαρακτηριστικά του εκρηκτικού 2,4,6 – TNT	23
2.2 Παρουσίαση του υφιστάμενου προβλήματος ρύπανσης του περιβάλλοντος με εκρηκτικά	25
2.3 Υφιστάμενες μέθοδοι απορρύπανσης τοποθεσιών ρυπασμένων με TNT	28
2.4 Γενικό σχήμα μεταβολισμού των ξενοβιοτικών ενώσεων από τα φυτά	29
2.5 Φυτοτοξικότητα του TNT	31
2.6 Μεταβολισμός εκρηκτικών από τα φυτά	32
3. Βασικά χαρακτηριστικά της μορφολογίας και της φυσιολογίας των φυτών	37
3.1 Βασικά χαρακτηριστικά της μορφολογίας των φυτών	37
3.2 Βασικά χαρακτηριστικά της φυσιολογίας των φυτών	38
3.2.1 Η διαπνοή στα φυτά	38
3.2.2 Η μεταφορά του ύδατος εντός των φυτών: Βασικοί μηχανισμοί	39
3.3 Οι αγωγοί των φυτών	41
3.3.1 Μεταφορά συστατικών δια μέσου του ξυλώματος	43
3.3.2 Μεταφορά συστατικών δια μέσου του φλοιώματος	43
3.4 Η ανάπτυξη των φυτών	44
4. Μοντέλα πρόσληψης οργανικών ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά	46

4.1 Εισαγωγή στην έννοια του περιβαλλοντικού μοντέλου	46
4.2 Πρακτικές σωστής μοντελοποίησης	47
4.3 Αναγκαιότητα δημιουργίας μοντέλων πρόσληψης ξενοβιοτικών ενώσεων από τα φυτά	50
5. Μοντελοποίηση της φυτοεξυγίανσης εδάφους ρυπασμένου με TNT	52
5.1 Επιλογή φυτικού είδους για τις ανάγκες της προσομοίωσης – Μηχανισμοί φυτοαποικοδόμησης και ανάπτυξης του φυτού	52
5.1.1 Επιλογή φυτικού είδους για τις ανάγκες της προσομοίωσης	52
5.1.2 Βασικές διεργασίες φυτοαποικοδόμησης και ανάπτυξης του φυτού	54
5.2 Μοντελοποίηση βασικών διεργασιών	55
5.3 Διαμερισματοποίηση	58
5.3.1 Εξισώσεις για τη ρίζα – Πρωτογενής ρύπος TNT	65
5.3.2 Εξισώσεις για το βλαστό – Πρωτογενής ρύπος TNT	68
5.3.3 Εξισώσεις για το φύλλωμα – Πρωτογενής ρύπος TNT	69
5.3.4 Εξισώσεις για τη ρίζα – Ενδιάμεσο προϊόν φυτοαποικοδόμησης ADNT	71
5.3.5 Εξισώσεις για το βλαστό – Ενδιάμεσο προϊόν φυτοαποικοδόμησης ADNT	73
5.3.6 Εξισώσεις για το φύλλωμα – Ενδιάμεσο προϊόν φυτοαποικοδόμησης ADNT	74
5.3.7 Εξισώσεις για τη ρίζα – Τελικό προϊόν φυτοαποικοδόμησης TAT	75
5.3.8 Εξισώσεις για το βλαστό – Τελικό προϊόν φυτοαποικοδόμησης TAT	77
5.3.9 Εξισώσεις για το φύλλωμα – Τελικό προϊόν φυτοαποικοδόμησης TAT	79
5.3.10 Εξισώσεις ανάπτυξης του φυτού	80
5.4 Δεδομένα εισόδου	82
5.5 Υποθέσεις/ παραδοχές του μοντέλου	86
6. Παρουσίαση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης και σχολιασμός	88
7. Ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου σε μεταβολές ορισμένων βασικών παραμέτρων εισόδου	110
Βιβλιογραφία και άλλες πηγές πληροφοριών	114

Παράρτημα: Script Matlab File & Function Matlab File

1. Παρουσίαση της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης

1.1 Εισαγωγή στην έννοια της φυτοεξυγίανσης

Ο όρος φυτοεξυγίανση αναφέρεται σε κάθε σύστημα ή διαδικασία, όπου γίνεται χρήση φυτών και των συσχετιζόμενων με αυτά μικροοργανισμών, για την *in – situ* εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών, ιζημάτων και υπόγειων/ επιφανειακών υδάτων (GWRTAC, 2002). Η φυτοεξυγίανση βασίζεται στους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης ρύπου – φυτού, ενώ πολλές από τις φυτοτεχνολογίες σχετίζονται με τη χρήση υπαρχόντων αγρονομικών τεχνικών, απόσταγμα της γνώσης πολλών ετών γύρω από τη γεωργία και την καλλιέργεια φυτών (US EPA, 2000).

Η φυτοεξυγίανση αποτελεί μια παλιά ιδέα που ωστόσο ως τεχνολογία μόλις το 1994 άρχισε να αναφέρεται στην τεχνική βιβλιογραφία (GWRTAC, 2002). Η υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος των Η.Π.Α. έχει κατατάξει την ανερχόμενη αυτή τεχνολογία στις λεγόμενες καινοτόμες τεχνολογίες επεξεργασίας. Τεχνολογίες επεξεργασίας είναι, σύμφωνα πάντα με την ίδια υπηρεσία, εκείνες οι διεργασίες που εφαρμόζονται για την αντιμετώπιση επικίνδυνων αποβλήτων και άλλων μολυσματικών υλικών προκειμένου να μετασχηματιστούν μόνιμα μέσω χημικών, βιολογικών ή φυσικών μεθόδων. Στις καινοτόμες τεχνολογίες επεξεργασίας συγκαταλέγονται εκείνες οι τεχνολογίες επεξεργασίας που έχουν εξεταστεί και έχουν εφαρμοστεί, χωρίς όμως να υπάρχει σημαντική πληροφορία για το κόστος τους και την αποδοτικότητά τους κάτω από διαφορετικές συνθήκες εφαρμογής τους στο πεδίο. (US EPA, 1998)

Η τεχνολογία της φυτοεξυγίανσης έχει αποδειχθεί, κυρίως μέσω εργαστηριακών πειραμάτων, ότι μπορεί να εφαρμοστεί για την αντιμετώπιση μεγάλου εύρους ρυπαντών, τόσο οργανικών όσο και ανόργανων (Schwitzer 2002). Πιο συγκεκριμένα, οι οργανικοί ρυπαντές που μπορούν να αντιμετωπιστούν με τη μέθοδο αυτή περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων τους υδρογονάνθρακες πετρελαίου, χλωριωμένους διαλύτες, μικροβιοκτόνα, PCBs, PAHs καθώς και τα εκρηκτικά. Στους ανόργανους ρυπαντές περιλαμβάνονται θρεπτικά συστατικά (N & P) που σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλούν ευτροφισμό επιφανειακών υδάτων, μεταλλοειδή (Se & As), αλλά κυρίως ραδιενεργά και μη μέταλλα (π.χ. U, Cs και Pb, Cd, Cr, Ni, Cu αντίστοιχα). (US EPA, 2000)

Αν και οι εργαστηριακές εφαρμογές της τεχνολογίας αυτής είναι εντυπωσιακές, ωστόσο τα πειράματα πεδίου είναι περιορισμένα, με ορισμένα να βρίσκονται ακόμα σε εξέλιξη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι πλήρως τεκμηριωμένη η εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης σε πραγματικές συνθήκες (Fiorenza et al., 1998). Για το λόγο αυτό, στην παρούσα φάση η φυτοεξυγίανση δεν εφαρμόζεται σε ευρεία κλίμακα. Δεν έχει γίνει ακόμα μια εμπορική τεχνολογία ικανή να ανταγωνιστεί τις εναλλακτικές συμβατικές μεθόδους απορρύπανσης περιβάλλοντος. Παρ' όλα αυτά οι ερευνητές θεωρούν ότι πρόκειται για μια πολλά υποσχόμενη και συνεχώς αναπτυσσόμενη τεχνολογία, εφαρμόσιμη σε περιπτώσεις όπου η ρύπανση είναι χαμηλού ή μεσαίου επιπέδου,

εκτατική (δηλαδή ευρείας έκτασης σε επιφάνεια) και βρίσκεται στα ανώτερα στρώματα του εδάφους (μέχρι 1m βάθος) ή σε ρηχό υδροφόρο ορίζοντα (βάθος λίγων μέτρων από την εδαφική επιφάνεια) (Schwitzguebel 2002, ITRC 1999).

Πίνακας 1: Οικονομικά στοιχεία εφαρμογής της φυτοεξυγίανσης στη διεθνή αγορά απορρύπανσης περιβάλλοντος. (Πηγή: Glass, 1999)

Πρόβλημα ρύπανσης	Εκτίμηση δαπανών εφαρμογής της φυτοεξυγίανσης διεθνώς (Εκατομμύρια \$)
Οργανικοί ρύποι στο υπόγειο ύδωρ	7 – 12
Στραγγίσματα από ΧΥΤΑ	5 – 8
Οργανικοί ρύποι στο έδαφος	5 – 7
Μέταλλα στο έδαφος	4,5 – 6,0
Ανόργανοι ρύποι σε υγρά απόβλητα	2 – 4
Ανόργανοι ρύποι στο υπόγειο ύδωρ	2 – 3
Οργανικοί ρύποι στο υπόγειο ύδωρ	1 – 2
Μέταλλα στο υπόγειο ύδωρ	1 – 2
Ραδιενεργές ουσίες	0,5 – 1,0
Μέταλλα σε υγρά απόβλητα	0,1 – 0,2
Άλλες περιπτώσεις	1,9 – 3,8
ΣΥΝΟΛΟ	30 – 49

Το γεγονός ότι η φυτοεξυγίανση δεν είναι στην παρούσα φάση μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία υποδεικνύεται και από τα οικονομικά στοιχεία που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Σύμφωνα με τα στοιχεία αυτά, εκτιμάται ότι το σύνολο των δαπανών εφαρμογής της φυτοεξυγίανσης διεθνώς για την απορρύπανση περιβάλλοντος ανήλθε στα 30 - 49 περίπου εκατομμύρια δολάρια το έτος 1998 (Glass, 1999). Σύμφωνα με μια άλλη εκτίμηση (Watanabe 1997) αναμένεται ότι η εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης μόνο στις Η.Π.Α. θα αυξηθεί από 16.5 – 29.5 εκατομμύρια δολάρια (εκτίμηση για το έτος 1998), στα 214 - 370 εκατομμύρια δολάρια (εκτίμηση για το έτος 2005). Συνεπώς υπάρχει αισιοδοξία σχετικά με την εδραίωση της τεχνολογίας αυτής καθώς αναμένεται σημαντική αύξηση στις επενδύσεις που την αφορούν.

Προκειμένου ωστόσο να αποσαφηνιστούν οι μηχανισμοί της φυτοεξυγίανσης και να αποκτηθεί μια πληρέστερη εικόνα όσον αφορά την αποτελεσματικότητά της σε πραγματικές συνθήκες, η εφαρμογή της στο εργαστήριο και κυρίως στο πεδίο αποτελεί ένα από τα αντικείμενα της σύγχρονης έρευνας στον τομέα της απορρύπανσης περιβάλλοντος.

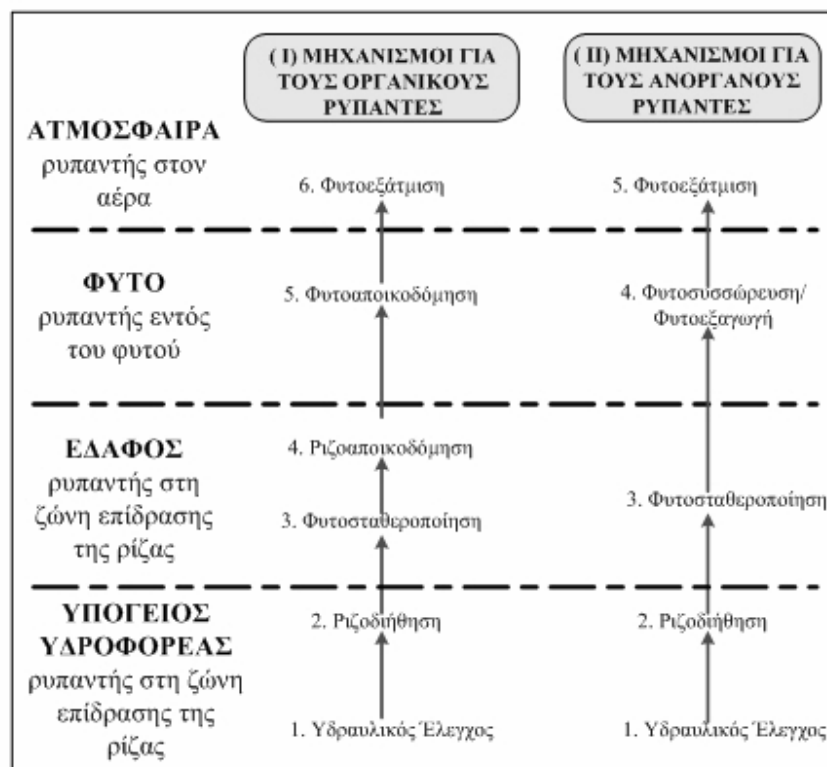
1.2 Βασικοί Μηχανισμοί της φυτοεξυγίανσης

Οι βασικοί μηχανισμοί φυτοεξυγίανσης, δηλαδή αυτοί που έχουν μελετηθεί ή εφαρμοστεί περισσότερο, είναι σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US EPA 2000) οι εξής:

- (1) η φυτοεξαγωγή
- (2) η ριζοδιήθηση
- (3) η φυτοσταθεροποίηση
- (4) η ριζοαποικοδόμηση
- (5) η φυτοαποικοδόμηση
- (6) η φυτοεξάτμιση και
- (7) ο υδραυλικός έλεγχος

Οι παραπάνω μηχανισμοί φυτοεξυγίανσης μπορούν να διακριθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες με κριτήριο τους ρυπαντές – στόχους (ITRC, 1999). Έτσι:

- Στην Κατηγορία (I) κατατάσσονται εκείνοι οι μηχανισμοί μέσω των οποίων λαμβάνει χώρα φυτοεξυγίανση οργανικών ρυπαντών, ενώ
- Στην Κατηγορία (II) κατατάσσονται εκείνοι οι μηχανισμοί μέσω των οποίων λαμβάνει χώρα φυτοεξυγίανση ανόργανων ρυπαντών



Σχήμα 1: Μηχανισμοί εξυγίανσης (I) οργανικών και (II) ανόργανων ρυπαντών, στο σύστημα υπόγειο ύδωρ - έδαφος - φυτό - ατμόσφαιρα. (Πηγή: ITRC, 1999)

Παρακάτω, γίνεται μια συνοπτική αναφορά στους μηχανισμούς αυτούς.

Φυτοεξαγωγή ή αλλιώς φυτοσυσσωρευση (phytoextraction/ phytoaccumulation) ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία ο ρύπος προσλαμβάνεται από τη ρίζα του φυτού, μεταφέρεται στα υπόλοιπα μέρη του (βλαστοί, φύλλωμα) και ενσωματώνεται στον κυτταρικό ιστό, οπότε και ακινητοποιείται. Η απομάκρυνση του ρυπογόνου συστατικού επιτυγχάνεται με τη συγκομιδή των φυτών. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τη συλλογή μικρότερης ρυπασμένης μάζας προς επεξεργασία (αυτής του φυτού), από ότι η εκσκαφή του εδάφους. Εφαρμόζεται συνήθως σε εδάφη που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων. Η μέθοδος χρησιμοποιείται κατά κανόνα στην επεξεργασία εδάφους, ιζημάτων και ιλύος επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Επίσης μπορεί να εφαρμοστεί για την επεξεργασία ρυπασμένου ύδατος χωρίς ωστόσο να παρουσιάζει ικανοποιητική απόδοση. (US EPA 2000)

Ριζοδιήθηση (rhizofiltration) ονομάζεται η προσρόφηση ή η κατακράτηση πάνω στις ρίζες του φυτού, των ρύπων που βρίσκονται σε διαλυμένη μορφή γύρω από τη ζώνη επίδρασης της ρίζας, εξαιτίας βιοτικών ή αβιοτικών διεργασιών. Τα εκκρίματα του φυτού μπορούν να συντείνουν στην κατακράτηση μερικών μετάλλων. Κατά τη ριζοδιήθηση, αρχικά πραγματοποιείται παρεμπόδιση της μετακίνησης του ρύπου οπότε και συσσωρεύεται - ακινητοποιείται επάνω ή εντός της ρίζας του φυτού. Η απομάκρυνση της ουσίας επιτυγχάνεται με την απομάκρυνση του φυτού. Με τη χρήση αυτής της μεθόδου είναι δυνατή η επεξεργασία υπογείων υδάτων, επιφανειακών υδάτων και υγρών αποβλήτων. Γενικά εφαρμόζεται σε τοποθεσίες με μικρές συγκεντρώσεις της προς απομάκρυνση ουσίας και με υψηλή περιεκτικότητα σε ύδωρ. Δεν παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην εξυγίανση των ιζημάτων, του εδάφους και της ιλύος επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, δεδομένου ότι ο ρύπος πρέπει να βρίσκεται σε διαλυμένη μορφή προκειμένου να μπορεί να προσροφηθεί στο ριζικό σύστημα. (US EPA 2000)

Η φυτοσταθεροποίηση (phytostabilization) συμπληρώνει το μηχανισμό της ριζοδιήθησης στην περίπτωση ρυπασμένου εδάφους, ιζημάτων και ιλύος επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, όπου η ριζοδιήθηση δεν είναι εφαρμόσιμη. Έχει ως στόχο την ακινητοποίηση του ρύπου στο έδαφος και όχι την πρόσληψή του από το φυτό, σε αντίθεση με το μηχανισμό της φυτοεξαγωγής. Ο ρύπος συγκρατείται στο έδαφος καθώς απορροφάται από τη ρίζα και ακινητοποιείται εκεί, προσροφάται πάνω στη ρίζα ή κατακρατείται στη ζώνη επίδρασης της ρίζας του φυτού. Στον ορισμό πρέπει να προστεθεί η χρήση των φυτών και των ριζών τους στην παρεμπόδιση της μεταφοράς του ρύπου μέσω του αέρα και του νερού, της έκπλυσης και της διασποράς στο έδαφος. Η φυτοσταθεροποίηση βασίζεται στις μικροβιολογικές και χημικές ιδιότητες της ριζόσφαιρας και στις μεταβολές των ιδιοτήτων του εδάφους και του ρύπου. Η φυτοσταθεροποίηση μπορεί να μειώσει τη διαλυτότητα και την κινητικότητα των μετάλλων ή να επιδράσει στο διαχωρισμό των οργανικών ενώσεων. (US EPA 2000)

Ριζοαποικοδόμηση (rhizodegradation) αποκαλείται η διάσπαση μιας οργανικής ένωσης στη ζώνη επίδρασης της ρίζας (δηλαδή στο έδαφος και εκτός του φυτού), εξαιτίας της έντονης μικροβιακής δραστηριότητας που υπάρχει εκεί. Στη βιβλιογραφία συναντάται

και ως αποικοδόμηση ή βιοαποικοδόμηση με τη χρήση φυτών, καθώς και ενισχυμένη βιοαποικοδόμηση ριζόσφαιρας. Η ριζοαποικοδόμηση περιγράφεται αναλυτικότερα σε επόμενη υπο – ενότητα, δεδομένου ότι αποτελεί μηχανισμό που ενεργοποιείται στην περίπτωση των εκρηκτικών και επομένως παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην παρούσα διπλωματική εργασία. (US EPA 2000)

Η φυτοαποικοδόμηση ή αλλιώς φυτομετατροπή (phytodegradation/phytotransformation), είναι η διάσπαση οργανικών ρύπων που προσλαμβάνονται από τα φυτά, μέσω των διεργασιών μεταβολισμού του φυτού. Οι κύριες διεργασίες επομένως που λαμβάνουν χώρα είναι η πρόσληψη από το φυτό και ο μεταβολισμός. Ο μηχανισμός της φυτοαποικοδόμησης είναι ιδιαίτερα περίπλοκος καθώς οι οργανικοί ρύποι υφίστανται μετασχηματισμούς εντός των φυτών υπό την επίδραση των φυτικών ενζύμων, οι οποίοι δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητοί. Σε επόμενη υπο - ενότητα γίνεται προσπάθεια αναλυτικότερης περιγραφής του συγκεκριμένου μηχανισμού, καθώς θα αποτελέσει τη βάση για τη δημιουργία του μαθηματικού μοντέλου. (US EPA 2000)

Η φυτοεξάτμιση (phytovolatilization) είναι η πρόσληψη και η συμμεταφορά ενός ρύπου με το ρεύμα διαπνοής εντός του φυτού και στη συνέχεια η έκλυση του ρύπου ή μιας μορφής του (εξαιτίας του μεταβολισμού του φυτού) στην ατμόσφαιρα. Πολλοί οργανικοί ρύποι είναι δυνατό να μετατραπούν με αυτό το μηχανισμό σε λιγότερο τοξικές μορφές. Αυτό συμβαίνει καθώς οι πρωτογενείς ρύποι ή τα προϊόντα του μεταβολισμού τους που ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, μπορεί να υποστούν μεταβολές στην δομή τους με φυσικό τρόπο όπως π.χ. μέσω της διαδικασίας της φωτοδιάσπασης. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί προκειμένου να απορρυπανθούν υπόγεια ύδατα, εδάφη, ιζήματα καθώς και η ιλύς επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. (US EPA 2000)

Υδραυλικός έλεγχος (hydraulic control) είναι η χρήση φυτών για την πρόσληψη και κατανάλωση του υπόγειου ύδατος, με σκοπό τον περιορισμό και τον έλεγχο της μεταφοράς ρύπων. Στη βιβλιογραφία συναντάται επίσης με τον όρο φυτοϋδραυλική ή υδραυλικός έλεγχος πλουμίου. Χρησιμοποιείται στην επεξεργασία του υπόγειου και επιφανειακού ύδατος καθώς επίσης και του εδαφικού ύδατος. (US EPA 2000)

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις η φυτοεξυγίανση περιλαμβάνει συνδυασμούς των ανωτέρω μηχανισμών, δηλαδή διαφορετικοί μηχανισμοί είναι δυνατό να λάβουν χώρα είτε παράλληλα είτε διαδοχικά. Για παράδειγμα, η φυτοεξαγωγή και η φυτοεξάτμιση θεωρείται ότι δρουν συνεργιστικά στην απομάκρυνση του σεληνίου από ρυπασμένα εδάφη (Cornish et al., 1995). Άλλο ένα παράδειγμα αποτελεί η αποικοδόμηση πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs) από τα φυτά, τόσο μέσω της ριζοαποικοδόμησης όσο και της φυτοαποικοδόμησης (Susarla et al., 2002). Ο τελευταίος συνδυασμός μάλιστα θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα και στην περίπτωση του νιτροαρωματικού εκρηκτικού 2,4,6 - TNT. Τέλος, η φυτοαποικοδόμηση σχετίζεται με τη φυτοεξάτμιση καθώς μπορούν να συμβούν οι δύο διεργασίες διαδοχικά (US EPA 2000).

Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζονται σχηματικά οι κύριοι μηχανισμοί φυτοεξυγίανσης.

Πίνακας 2: Σύνοπτική παρουσίαση της φυτοεξυγίανσης. (Πηγή: US EPA, 2000)

ΕΠΙΘΥΜΗΤΟΣ ΣΤΟΧΟΣ			ΡΥΠΑΣΜΕΝΟ ΜΕΣΟ	ΡΥΠΑΝΤΕΣ	ΤΥΠΙΚΑ ΦΥΤΑ	ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΣΤΑΔΙΟ
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ						
Φυτοεξαγωγή	Εξαγωγή ρύπου από το μέσο και ακινητοποίηση στο φυτό	Έδαφος, ίζημα, ιλύς επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων	Μέταλλα: Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn. Ραδιενεργά: Sr, Cs, Pu, U	Ινδικό σινάπι, υβρίδια λεύκας, ηλίανθος	Εφαρμογή στο εργαστήριο και στο πεδίο	
Ριζοδιήθηση	Εξαγωγή ρύπου από το μέσο και δέσμευση εντός του φυτού	Υπόγειο και επιφανειακό Ύδωρ	Μέταλλα, Ραδιενεργά υλικά	Ηλίανθος, ινδικό σινάπι	Εργαστηριακή εφαρμογή και πύλοτικής κλίμακας	
Φυτοσταθεροποίηση	Περιορισμός Εγκλωβισμός Ακινητοποίηση Ρύπου	Έδαφος, ίζημα, ιλύς επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων	As, Cd, Cr, Cu, Hs, Pb, Zn	Ινδικό σινάπι, λεύκα, διάφορα είδη γρασιδιού	Εφαρμογή στο πεδίο	
Ριζοαποικοδόμηση	Καταστροφή Ρύπου	Έδαφος, ίζημα, ιλύς επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, υπόγειο ύδωρ	Οργανικές ενώσεις (TPH, PAHs, PCBs, Χλωριωμένοι Διαλύτες, Μικροβιοκτόνα)	Μουριά, διάφορα είδη γρασιδιού, υβρίδια λεύκας, ρύζι, ψάθα	Εφαρμογή στο πεδίο	
Φυτοαποικοδόμηση	Καταστροφή Ρύπου	Έδαφος, ίζημα, ιλύς επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων , υπόγειο και επιφανειακό ύδωρ	Οργανικές ενώσεις (χλωριωμένοι διαλύτες, φαινόλες, ζιζανιοκτόνα, εκρηκτικά)	Φύκη, υβρίδια λεύκας, κυπαρίσσι, ιτιά	Εφαρμογή στο πεδίο	
Φυτοεξάτμιση	Εξαγωγή ρύπου από το μέσο και έκλυση του στην ατμόσφαιρα	Υπόγειο ύδωρ, έδαφος, ίζημα, ιλύς επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων	Χλωριωμένοι διαλύτες, κάπνισα ανόργανα (Se, Hg, As)	Λεύκα, τριφύλλι, ινδικό σινάπι	Εφαρμογή στο εργαστήριο και στο πεδίο	
Υδραυλικός έλεγχος	Αποικοδόμηση ή εγκλωβισμός ρύπου	Υπόγειο και επιφανειακό Ύδωρ	Υδατοδιαλυτές οργανικές και ανόργανες ουσίες	Λεύκα, ιτιά	Εφαρμογή στο πεδίο	
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΥΡΙΩΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ						
Φυτικό Κάλυμμα	Περιορισμός ρύπου, έλεγχος διάβρωσης	Έδαφος, ίζημα, ιλύς επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων	Οργανικές και ανόργανες ουσίες	Λεύκα, διάφορα είδη γρασιδιού	Εφαρμογή στο πεδίο	
Παράχθιες Ζώνες	Καταστροφή ρύπου	Επιφανειακό και υπόγειο Ύδωρ	Υδατοδιαλυτές οργανικές και ανόργανες ουσίες	Λεύκα	Εφαρμογή στο πεδίο	

1.3 Φυτοτεχνολογίες που μπορούν να εφαρμοστούν στην περίπτωση του ρύπου 2,4,6-TNT

Από τις φυτοτεχνολογίες των οποίων συνοπτική περιγραφή έγινε παραπάνω, δύο είναι εκείνες που μπορούν να εφαρμοστούν στην περίπτωση του νιτροαρωματικού εκρηκτικού TNT: η ριζοαποικοδόμηση και η φυτοαποικοδόμηση. Κρίνεται επομένως αναγκαία μια λεπτομερέστερη περιγραφή των συγκεκριμένων φυτοτεχνολογιών, προκειμένου να γίνουν κατανοητοί οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης του ρύπου με το φυτό και τους συσχετιζόμενους με αυτό μικροοργανισμούς.

1.3.1 Ριζοαποικοδόμηση

Ριζοαποικοδόμηση (rhizodegradation) ή φυτοδιέγερση (phytostimulation) ή βιοεξυγίανση μέσω της ριζόσφαιρας (rhizosphere bioremediation) είναι η διάσπαση των οργανικών ρυπαντών στο περιβάλλον της ριζόσφαιρας (δηλαδή εκτός του φυτού), λόγω της αυξημένης βιο - δραστηριότητας που υπάρχει εκεί (ITRC 2001). Η ριζόσφαιρα αποτελεί εκείνη την περιοχή του εδάφους η οποία βρίσκεται υπό την επιρροή της ρίζας του φυτού και στην οποία παρατηρείται έντονη μικροβιακή ανάπτυξη (Cunningham et al., 1996). Η ανάπτυξη αυτή οφείλεται στα οργανικά υποστρώματα που απελευθερώνονται από τις φυτικές ρίζες, όπως είναι τα λεγόμενα εκκρίματα των φυτών που περιγράφονται στη συνέχεια καθώς και νεκρά κύτταρα (Anderson et al., 1993).

Στην περίπτωση επομένως που ο ρύπος βρίσκεται επάνω ή κοντά στη ρίζα του φυτού, είναι δυνατό να υποστεί διάσπαση, μέσω μηχανισμών οι οποίοι περιγράφονται παρακάτω.

Ο ρόλος των ενζύμων: Είναι γνωστό ότι τα ένζυμα των φυτών μπορούν να μεταβολίσουν μεγάλο εύρος ξενοβιοτικών ρυπαντών. Τα ένζυμα αυτά ωστόσο δεν περιορίζονται στο να λειτουργούν μόνο εσωτερικά της ρίζας, του βλαστού και των φύλλων αλλά μπορούν να βρεθούν στην ενεργή τους μορφή και εκτός του φυτού. Έτσι, εκκρίνονται στη ζώνη της ριζόσφαιρας φυτικά ένζυμα τα οποία μπορούν απευθείας να μετασχηματίσουν οργανικούς ρύπους που έχουν δεσμευτεί στην επιφάνεια της ρίζας και οι οποίοι δεν προσελήφθησαν από το φυτό (ITRC 2001). Επίσης οι μικροοργανισμοί του εδάφους (βακτήρια και μύκητες), παράγουν και αυτοί ένζυμα, μέσω των οποίων μπορούν να μεταβολίσουν απευθείας ορισμένες ξενοβιοτικές ενώσεις, προσροφημένες στα σωματίδια του εδάφους. Με αυτούς τους δύο μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα εκτός του φυτού και στους οποίους τον κυρίαρχο ρόλο παίζουν τα ένζυμα (ex – planta enzymatic effects), κάποιοι οργανικοί ρυπαντές είναι δυνατό να διασπαστούν σε ακίνδυνα προϊόντα ή και να μετατραπούν σε πηγή τροφής και ενέργειας για τα φυτά και τους μικροοργανισμούς του εδάφους (Donnelly and Fletcher, 1994).

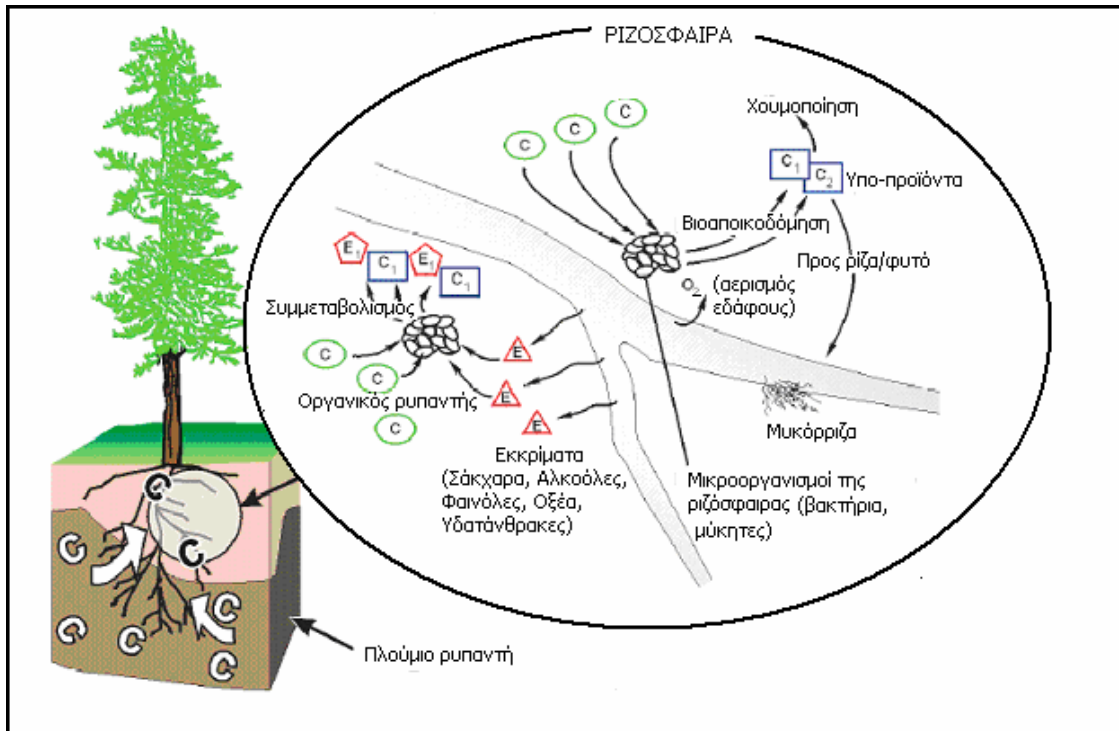
Η διαδικασία του συμμεταβολισμού: Εναλλακτικά, οι φυσικές ουσίες που απελευθερώνονται από τις ρίζες των φυτών (π.χ. σάκχαρα, αλκοόλες, υδατάνθρακες και οξέα), αποτελούν πηγή οργανικού άνθρακα για τους μικροοργανισμούς. Όταν τα

εκκρίματα αυτά απελευθερώνονται σε ικανοποιητικές ποσότητες, οι διεγερμένοι οργανισμοί του εδάφους βιοαποικοδομούν τους ρύπους συμπτωματικά, μέσω της διαδικασίας του συμμεταβολισμού (ITRC 2001). Με το συμμεταβολισμό επιτυγχάνεται κατά την κατανάλωση από τους μικροοργανισμούς «εύπεπτου» μεταβολίσιμου οργανικού υλικού - όπως είναι τα εκκρίματα των ριζών των φυτών - και ταυτόχρονη αποικοδόμηση ξενοβιοτικών ενώσεων (Αϊβατζίδης, 2000). Ο συμμεταβολισμός μπορεί να λάβει χώρα και απουσία των εκκριμάτων των φυτών. Παράδειγμα συμμεταβολισμού αποτελεί η αερόβια μετατροπή (οξειδωση) του τοξικού τριχλωροαιθυλενίου (trichloroethylene – TCE) από μεθανότροφα βακτήρια, που χρησιμοποιούν μεθάνιο ως πηγή άνθρακα.

Εκτός από την άμεση συμμετοχή των φυτών στη διαδικασία της ριζοαποικοδόμησης των ρύπων, μέσω της απελευθέρωσης ενζύμων και άλλων εκκριμάτων και της επίδρασης της ριζόσφαιρας στους μικροοργανισμούς, τα φυτά συντελούν και έμμεσα στη διαδικασία αυτή. Αυτό το επιτυγχάνουν βελτιώνοντας τις παραμέτρους του εδάφους και συγκεκριμένα δια μέσου της σταθεροποίησης της εδαφικής δομής και της αύξησης του πορώδους του εδάφους, της μεταφοράς οξυγόνου στη ριζόσφαιρα (αερισμός εδάφους), και της μετρίασης της εδαφικής υγρασίας που δημιουργεί ευνοϊκότερες συνθήκες για την ανάπτυξη των αυτοχθόνων μικροοργανισμών. Επίσης η επιφάνεια της ριζόσφαιρας αυξάνεται σταδιακά καθώς αναπτύσσεται η ρίζα του φυτού, με αποτέλεσμα να αυξάνονται τα σημεία συγκέντρωσης των μικροβίων. Αυτή η έμμεση συμμετοχή των φυτών στη διάσπαση των ρυπαντών είναι και αυτή μέρος της διαδικασίας της ριζοαποικοδόμησης. (ITRC 2001)

Η ριζοαποικοδόμηση αποτελεί μια συμβιωτική σχέση και δράση μεταξύ των φυτών και των μικροοργανισμών του εδάφους. Τα φυτά παρέχουν στους μικροοργανισμούς τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για να αναπτυχθούν και αυτοί με τη σειρά τους απορρυσπαίνουν το έδαφος, παρέχοντας στα φυτά ένα υγιές εδαφικό περιβάλλον για τη δική τους ανάπτυξη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της συμβίωσης και αλληλεξάρτησης αποτελεί η περίπτωση σχηματισμού μυκόρριζας. Η μυκόρριζα αποτελεί ένα σύνθετο όργανο, τόσο μορφολογικά όσο και ανατομικά, που σχηματίζεται από το συνδυασμό του μυκηλίου ενός μύκητα με τις λεπτές διακλαδώσεις της ρίζας του συνεταιρίου φυτού και η οποία δρα ως προέκταση της ρίζας. Ο μύκητας θρέφεται εξ' ολοκλήρου από τα εκκρίματα της ρίζας και παράλληλα επιτρέπει στο φυτό να απορροφήσει μεγαλύτερη ποσότητα ανόργανης τροφής (κυρίως φώσφορο) από ότι τα μη μυκορριζικά φυτά. Παρουσία μυκόρριζας, αυξάνεται σημαντικά η επιφάνεια επαφής ρίζας – εδάφους και αυτό θεωρείται ότι έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της μεταβολικής ικανότητας στη ριζόσφαιρα. (Cunningham et al., 1996)

Η συνδυασμένη δράση φυτών και μικροοργανισμών του εδάφους που έχει ως αποτέλεσμα τη ριζοαποικοδόμηση οργανικών ρύπων παρουσιάζεται στην Εικόνα 2, όπου ρυπασμένο έδαφος και υπόγειο ύδωρ εξυγιαίνονται στη ζώνη της ριζόσφαιρας.



Σχήμα 3: Παρουσίαση του μηχανισμού της ριζοαποικοδόμησης. (Πηγή: ITRC 2001)

Στα πλεονεκτήματα της ριζοαποικοδόμησης συγκαταλέγονται τα εξής (US EPA, 2000):

- Η διάσπαση του ρύπου γίνεται in-situ
- Είναι μικρή η πιθανότητα (μικρότερη σε σχέση με τις άλλες τεχνολογίες φυτοεξυγίανσης) μεταφοράς του συστατικού στο φυτό ή την ατμόσφαιρα
- Είναι πιθανή η πλήρης διάσπαση του οργανικού ρύπου
- Το κόστος εγκατάστασης και συντήρησης ενός τέτοιου συστήματος είναι χαμηλότερο από αυτό άλλων τεχνολογιών εξυγίανσης

Ορισμένα από τα μειονεκτήματα είναι (US EPA, 2000):

- Η ανάπτυξη επαρκούς ριζικού συστήματος απαιτεί αρκετό χρονικό διάστημα
- Το βάθος της ρίζας είναι δυνατό να περιοριστεί λόγω της φυσικής δομής ή της υγρασίας του εδάφους
- Τα φυτά χρειάζονται επιπρόσθετη λίπανση εξαιτίας του ανταγωνισμού των μικροβιακών πληθυσμών για θρεπτικά συστατικά
- Τα εκκρίματα είναι πιθανό να διεγείρουν μικροοργανισμούς που δεν βιοαποικοδομούν εις βάρος των βιοαποικοδομητών
- Είναι πιθανή η πρόσληψη του ρύπου από το φυτό και σε μια τέτοια περίπτωση η διαδικασία της φυτοεξυγίανσης γίνεται πολύπλοκη. Μπορεί να λαμβάνουν μέρος και άλλοι μηχανισμοί όπως για παράδειγμα η φυτοεξάτμιση ή η φυτοαποικοδόμηση και θα πρέπει επομένως και αυτοί να εξετάζονται
- Η οργανική ύλη από τα φυτά είναι πιθανό να χρησιμοποιηθεί ως πηγή άνθρακα από τους μικροοργανισμούς και όχι ο ρυπαντής, επομένως σε αυτή την

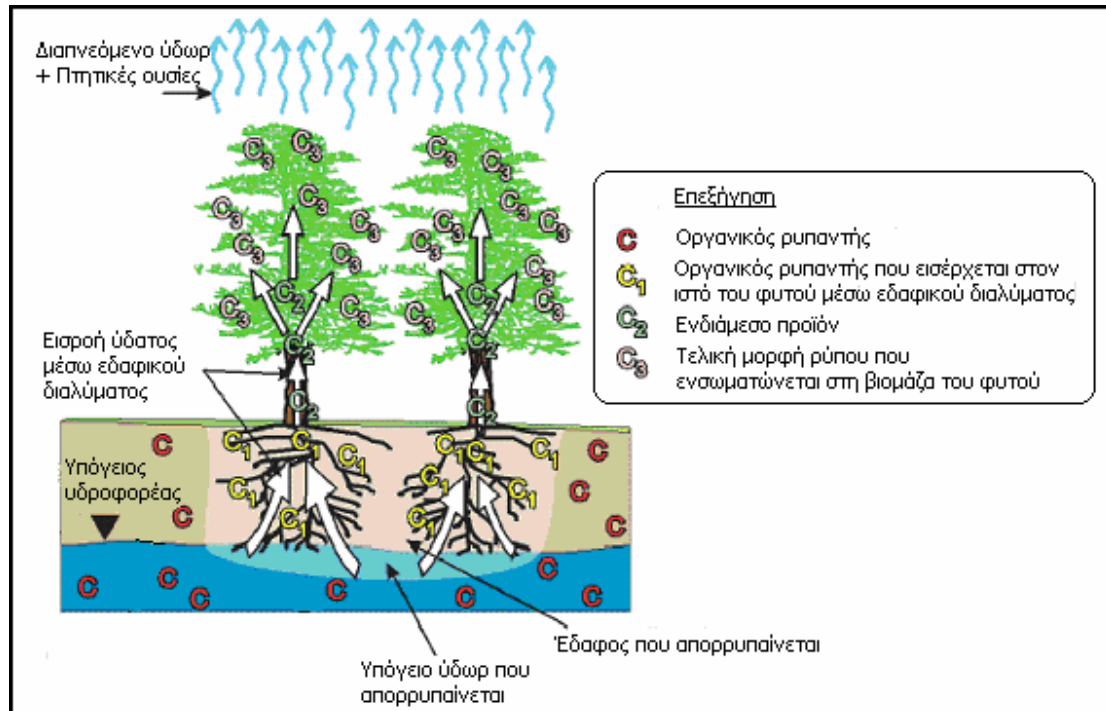
περίπτωση τα αποτελέσματα της αποικοδόμησης του ρύπου θα είναι περιορισμένα

Οργανικοί ρύποι στους οποίους βρίσκει εφαρμογή η ριζοαποικοδόμηση είναι οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου (total petroleum hydrocarbons – TPHs), οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (polycyclic aromatic hydrocarbons – PAHs) όπως το πυρένιο και το βενζο(α)πυρένιο, οι BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene & xylenes), ζιζανιοκτόνα, μικροβιοκτόνα, χλωριωμένοι διαλύτες όπως το τριχλωροαιθυλένιο (trichloroethylene – TCE) και το τριχλωροαιθάνιο (trichloroethane – TCA), πολυχλωριωμένα διφαινύλια (Polychlorinated Biphenyls – PCB's), απορρυπαντικά, η πενταχλωροφαινόλη (pentachlorophenol – PCP) κ.α. (US EPA, 2000)

Τα φυτά που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μέθοδο παράγουν ικανοποιητική ποσότητα εκκριμάτων που διεγείρουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών – βιοαποικοδομητών ή διεγείρουν το συμμεταβολισμό. Το είδος, η ποσότητα και η αποτελεσματικότητα των εκκριμάτων και των ενζύμων που παράγονται από τη ρίζα των φυτών διαφοροποιούνται ανάλογα με το φυτικό είδος ή ακόμα και μεταξύ διαφορετικών ποικιλιών του ίδιου είδους. Φυτικά είδη που έχουν εξεταστεί και κρίνονται ικανά για ριζοαποικοδόμηση περιλαμβάνουν τη μουριά (*morus rubra*), την πορτοκαλιά (*maclura pomifera*), τη μέντα (*mentha spicata*), τη μηδική (*medicago sativa*), τη σόγια (*glycine max*), τη φασολιά (*phaseolus vulgaris*), το ρύζι (*oryza sativa*), υβρίδια λεύκας, διάφορα είδη γρασιδιού κ.α. (US EPA, 2000)

1.3.2 Φυτοαποικοδόμηση

Η φυτοαποικοδόμηση (phytodegradation) ή αλλιώς φυτομετατροπή (phytotransformation) αναφέρεται στην πρόσληψη εντός των φυτών οργανικών ρυπαντών μέσω του ριζικού συστήματος και στον ακόλουθο μετασχηματισμό τους από τα φυτά. Τα φυτά μετασχηματίζουν τους οργανικούς ρύπους διαμέσου διάφορων εσωτερικών μεταβολικών διεργασιών καταλυόμενων από ένζυμα (ITRC, 2001). Τα ένζυμα που παράγονται από τα φυτά και είναι υπεύθυνα για την αποικοδόμηση των ξενοβιοτικών ενώσεων περιλαμβάνουν τις αφαλογονάσες (απομάκρυνση αλογονωμένων υπο – ομάδων από ρυπαντές όπως είναι οι χλωριωμένοι διαλύτες), τις οξυγενάσες (καταλύουν τις αντιδράσεις οξειδωσης ρυπαντών όπως είναι οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες), και τέλος τη νιτρορεδοукτάση (μειώνει τις νιτρο – ομάδες των εκρηκτικών όπως είναι το TNT) (Schnoor et al., 1995). Ο ρύπος αποικοδομείται εντός του φυτού και τα προϊόντα της διάσπασής του αποθηκεύονται στα χυμοτόπια/ κενοτόπια ή ενσωματώνονται στους ιστούς του φυτού.



Σχήμα 4: Παρουσίαση του μηχανισμού της φυτοαποικοδόμησης. (Πηγή: ITRC, 2001)

Η απ' ευθείας πρόσληψη από τα φυτά αποτελεί έναν αποδοτικό μηχανισμό απομάκρυνσης οργανικών χημικών μέσης υδροφοβικότητας από ρυπασμένες τοποθεσίες. Πάνω από 70 είδη οργανικών ενώσεων έχει βρεθεί ότι προσλαμβάνονται και συσσωρεύονται από 88 είδη φυτών (Paterson et al., 1990). Παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη μίας ξеноβιοτικής ουσίας από τις φυτικές ρίζες είναι η υδροφοβικότητα, η πολικότητα και η διαλυτότητά της. Μάλιστα, ένα από τα χημικά χαρακτηριστικά του ρύπου που χρησιμοποιείται ως κριτήριο για την πρόσληψή του από τα φυτά είναι ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης – ύδατος K_{ow} , ο οποίος συνήθως χρησιμοποιείται στη λογαριθμική του μορφή $\text{Log}K_{ow}$. Χημικές ουσίες που μπορούν να προσληφθούν από τα φυτά έχουν τιμές του συντελεστή $\text{Log}K_{ow}$ που κυμαίνονται από 0,5 έως 3,0. Προκειμένου να επιτευχθεί εξυγίανση μέσω του φυτού, ο ρυπαντής πρέπει να έρθει σε επαφή με τις ρίζες του φυτού και να διαλυθεί στο εδαφικό ύδωρ. Υδροφobes ενώσεις ($\text{Log}K_{ow} > 3,5$) γενικά δεν διαλύονται επαρκώς στο εδαφικό ύδωρ ή δεσμεύονται ισχυρά στην επιφάνεια της ρίζας με αποτέλεσμα να ακινητοποιούνται εκεί (Schnoor et al., 1995). Από την άλλη, χημικά υψηλής πολικότητας και διαλυτότητας δεν προσροφώνται από τις ρίζες ούτε μεταφέρονται μέσω των φυτικών μεμβρανών (Briggs et al., 1982). Εκτός από τις χημικές ιδιότητες του ρυπαντή, η πρόσληψή του εξαρτάται και από το φυτικό είδος, την ηλικία του ρύπου και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους.

Οι Briggs et al. (1982) όρισαν το συντελεστή RCF (Root Concentration Factor) ως το λόγο του οργανικού ρύπου που έχει προσροφηθεί στις ρίζες του φυτού (mg/kg), σε σχέση με το ρύπο που βρίσκεται στο εξωτερικό διάλυμα (mg/L). Οργανικές ενώσεις με τιμές του $\text{Log}K_{ow}$ μεγαλύτερες του 3, 0 προσροφούνται ισχυρά στις φυτικές ρίζες και άρα έχουν υψηλές τιμές του συντελεστή αυτού.

Η σχετική ικανότητα ενός φυτού να προσλάβει μια χημική ουσία από το έδαφος ή τον υπόγειο υδροφόρο και να την μεταφέρει στους βλαστούς του περιγράφεται από το συντελεστή TSCF (Transpiration Stream Concentration Factor) για τη συγκεκριμένη χημική ουσία. Ο συντελεστής αυτός είναι αδιάστατος καθώς εκφράζει τη συγκέντρωση του ρύπου στο χυμό του ξυλώματος σε σύγκριση με τη συγκέντρωσή του στο εξωτερικό εδαφικό διάλυμα και παίρνει τιμές από 0 (καθόλου πρόσληψη) έως 1 (100% πρόσληψη). (ITRC, 2001)

Πίνακας 3: Τιμές των συντελεστών TSCF και RCF για ορισμένες ξενοβιοτικές ενώσεις.

Οργανική ένωση	TSCF (Transpiration Stream Concentration Factor) (Αδιάστατο)	RCF (Root Concentration factor) (L/kg)	Βιβλιογραφική Αναφορά
Τολουόλιο	0,81	3	Schnoor, 2001
TCE	0,75	3	Schnoor, 2001
PCP	0.04	30	Schnoor, 2001
TNT	0.78	1.70	Briggs et al., 1982 *
	0.65	3.50	Burken, 1996 *
	0.46	49	Schnoor, 2001
RDX	0.16	1.3	Schnoor, 2001
HMX	0.21	5.6	Schnoor, 2001

*Οι τιμές έχουν υπολογιστεί από εμπειρικές μαθηματικές σχέσεις

Όλες οι υπόλοιπες τιμές έχουν υπολογιστεί πειραματικά σε υδροπονικά συστήματα με υβρίδια λεύκας

Η φυτοαποικοδόμηση είναι εφαρμόσιμη σε ένα ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων, μεταξύ των οποίων χλωριωμένοι διαλύτες (TCE), ζιζανιοκτόνα (atrazine και bentazon), εντομοκτόνα, εκρηκτικές ουσίες (TNT, RDX, HMX) και φαινόλες. Η συγκεκριμένη φυτοτεχνολογία χρησιμοποιείται για την επεξεργασία ρυπασμένου εδάφους, ιζημάτων, λασπωδών αποβλήτων, επιφανειακού και υπόγειου ύδατος. (US EPA, 2000)

Βασικό πλεονέκτημα της φυτοαποικοδόμησης είναι το εξής (US EPA, 2000):

- Υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου ακόμα και σε εδάφη όπου η συγκέντρωση των ρύπων είναι τοξική για τους μικροοργανισμούς του εδάφους, δεδομένου ότι τα φυτά έχουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στους ρύπους και μπορούν να αναπτυχθούν σε εδάφη απουσία μικροοργανισμών. Επομένως, η φυτοεξυγίανση βρίσκει εφαρμογή σε περιπτώσεις όπου δεν μπορεί να εφαρμοστεί η βιοεξυγίανση.

Ορισμένα από τα μειονεκτήματα είναι (US EPA, 2000):

- Υπάρχει ο κίνδυνος τα ενδιάμεσα προϊόντα του μεταβολισμού να είναι περισσότερο τοξικά από ότι ο πρωτογενής ρυπαντής. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητο να αποκτηθεί μια πιο σαφής εικόνα – μέσω συνέχισης της έρευνας –

των μεταβολικών μονοπατιών αποικοδόμησης των οργανικών ρύπων εντός των φυτών.

- Η παρουσία των μεταβολιτών εντός του φυτού είναι δύσκολα εντοπίσιμη πειραματικά, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η επιβεβαίωση της διάσπασης ενός ρύπου.

Τα φυτά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη φυτοαποικοδόμηση περιλαμβάνουν τόσο υδρόβια όσο και χερσαία είδη. Στα υδρόβια φυτά που έχουν ικανότητες φυτοαποικοδόμησης συγκαταλέγονται τα είδη *Myriophyllum aquaticum* και *Nitella*. Στα χερσαία φυτά συγκαταλέγονται η ιτιά (*Salix nigra*), το κυπαρίσσι (*Taxodium distichum*), η βελανιδιά (*Quercus falcata*, *Quercus virginiana*) υβρίδια λεύκας, κ.α. (US EPA, 2000)

1.4 Αξιολόγηση της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης

Οι φυτοτεχνολογίες συνολικά παρουσιάζουν συγκριτικά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μεθόδων αποκατάστασης περιβάλλοντος. Παρουσιάζουν ωστόσο και κάποιες αδυναμίες οι οποίες θα πρέπει να αντιμετωπιστούν στο βαθμό που αυτό είναι εφικτό, μέσω της διεξαγωγής επιπλέον έρευνας. Με αυτό τον τρόπο η φυτοεξυγίανση θα εδραιωθεί ως συμφέρουσα μέθοδος έναντι άλλων εναλλακτικών λύσεων, στις περιπτώσεις που είναι εφαρμόσιμη για την αντιμετώπιση της ρύπανσης εδάφους, ιζημάτων και υπογείων υδάτων.

1.4.1 Πλεονεκτήματα

- Το μειωμένο κόστος αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της φυτοεξυγίανσης έναντι εναλλακτικών μηχανικών ή χημικών μεθόδων απορρύπανσης (Susarla et al., 2002). Αν και δεν είναι ακόμα διαθέσιμα πλήρη οικονομικά στοιχεία από την εφαρμογή της, καθώς αποτελεί μια ανερχόμενη τεχνολογία, ωστόσο θεωρείται ότι παρουσιάζει μικρότερο κόστος, τόσο εγκατάστασης όσο και λειτουργίας. Το κόστος εγκατάστασης ενός συστήματος φυτοεξυγίανσης είναι συνήθως πολύ μικρό δεδομένου ότι κατά τη φάση της εγκατάστασης χρησιμοποιείται συνήθης αγροτικός εξοπλισμός και πρακτική. Σύμφωνα μάλιστα με μία εκτίμηση (Glass 1998), το συνολικό κόστος ενός ολοκληρωμένου συστήματος για ορισμένες από τις φυτοτεχνολογίες είναι 50%-80% χαμηλότερο από άλλες εναλλακτικές μεθόδους απορρύπανσης. Ενδεικτικά παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα σύγκριση του κόστους ενός συστήματος φυτοεξυγίανσης και ενός συστήματος άντλησης και επεξεργασίας στην περίπτωση ρυπασμένου υπογείου ύδατος, για χρονική διάρκεια 5 ετών.

Πίνακας 4: Σύγκριση κόστους ενός συστήματος φυτοεξυγίανσης υπόγειου ύδατος που χρησιμοποιεί υβρίδια λεύκας με ένα σύστημα άντλησης και επεξεργασίας του ύδατος. Το υπόγειο ύδωρ είναι ρυπασμένο με νιτρικά ιόντα (Glass 1998)

ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ	
Σχεδιασμός και υλοποίηση	\$ 50,000
Εξοπλισμός για την παρακολούθηση (monitoring)	
Κεφάλαιο	10,000
Εγκατάσταση	10,000
Αντικατάσταση	5,000
5ετής παρακολούθηση	
Διαχείριση	50,000
Σύλλογή δεδομένων	50,000
Ετήσιες αναφορές	25,000
Ανάλυση δειγμάτων	50,000
ΣΥΝΟΛΟ	\$ 250,000
ΑΝΤΛΗΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ (ΤΡΙΑ ΦΡΕΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ)	
Εξοπλισμός	\$ 125,000
Εγκατάσταση/ κατασκευή	100,000
Κόστος 5ετούς λειτουργίας	
Συντήρηση	105,000
Κατανάλωση ενέργειας	50,000
Διάθεση αποβλήτων	280,000
ΣΥΝΟΛΟ	\$ 660,000

- Εκτός από το μειωμένο της κόστος, η φυτοεξυγίανση παρέχει τη δυνατότητα αντιμετώπισης μεγάλου εύρους ρυπαντών, ανόργανων και οργανικών (Schwitzer 2002, ITRC 1999). Οι ρύποι αυτοί μπορούν να αντιμετωπιστούν παράλληλα (π.χ. οργανικοί ρύποι και μέταλλα) ή και ξεχωριστά (χρησιμοποιώντας συγχρόνως διαφορετικά είδη φυτών).
- Η φυτοεξυγίανση εκμεταλλεύεται τη φυσική ικανότητα του περιβάλλοντος να αυτοαπορρυπαίνεται: τα φυτά, που χρησιμοποιούν τον ήλιο ως πηγή ενέργειας, αποτελούν φυσικά συστήματα άντλησης και φιλτραρίσματος των ρύπων, ενώ οι ρίζες τους μπορούν να θεωρηθούν ως εξαγωγείς υγρής φάσης, ικανοί να μετασχηματίσουν και/ ή να μετακινήσουν συστατικά (Cunningham and Berti, 1993). Αποτελεί επομένως η φυτοεξυγίανση έναν παθητικό, ήπιο τρόπο αποκατάστασης του περιβάλλοντος που μας έδωσε η ίδια η φύση (Susarla et al., 2002).

- Δεν παρουσιάζει επομένως τις καταστροφικές συνέπειες - όσον αφορά τη γονιμότητα του εδάφους - που επιφέρουν άλλες περισσότερο χρησιμοποιούμενες τεχνικές όπως είναι η έκπλυση του εδάφους. Αντίθετα, η μείωση με φυσικό τρόπο του περιεχόμενου του ρύπου από το έδαφος έχει σαν αποτέλεσμα τη βελτίωση των παραμέτρων του εδάφους, ενώ η παρουσία της βλάστησης μειώνει το ενδεχόμενο διάβρωσης του εδάφους αλλά και την επιφανειακή απορροή υδάτων. Η διαδικασία συνεπώς της φυτοεξυγίανσης παρέχει τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης της επιβαρυνόμενης τοποθεσίας μετά το πέρας της απορρύπανσης. (ITRC 2001, Schwitzguebel 2002)
- Παρέχει τη δυνατότητα αποκατάστασης στο πεδίο (in situ), γεγονός που συνεπάγεται αφ' ενός μείωση του κόστους και αφ' ετέρου μείωση του κινδύνου πρόκλησης εργατικού ατυχήματος από την επαφή ή το χειρισμό βλαβερών χημικών ουσιών. (US EPA, 2001)
- Αποτελεί μια αισθητικά αποδεκτή λύση μειωμένης ηχορύπανσης και επομένως τυγχάνει της αποδοχής των περιοίκων, των άμεσα ενδιαφερομένων γειτονικών κοινωνιών αλλά και των ρυθμιστικών αρχών (Susarla et al. 2002, ITRC 2001, Macek et al. 2000).
- Η καλυμμένη με φυτά περιοχή είναι λιγότερο επικίνδυνη όσον αφορά την πρόκληση εργατικών ατυχημάτων από ότι μια μονάδα μηχανικής αποκατάστασης. (US EPA, 2001)

1.4.2 Μειονεκτήματα

- Όπως συμβαίνει στο σύνολο σχεδόν των τεχνολογιών αποκατάστασης υπάρχει αβεβαιότητα όσον αφορά την επίτευξη του στόχου, που συνίσταται στη μείωση – σε αποδεκτά επίπεδα – της συγκέντρωσης του ρύπου στο έδαφος ή στο υπόγειο/ επιφανειακό ύδωρ. Ειδικά για τη φυτοεξυγίανση, επειδή αποτελεί μια νέα σχετικά τεχνολογία, δεν είναι πλήρως κατανοητοί οι μηχανισμοί και οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα (ITRC, 2001). Επομένως είναι πιθανό το αποτέλεσμα από την εφαρμογή μιας φυτοτεχνολογίας να μην είναι το επιθυμητό. Εκτός αυτού, η εφαρμογή μιας φυτοτεχνολογίας στο πεδίο, δεν είναι σίγουρο ότι θα δώσει τα ίδια αποτελέσματα με την εφαρμογή της στο εργαστήριο. Αυτό συμβαίνει γιατί στα εργαστηριακά πειράματα δεν προσομοιώνονται πάντοτε ικανοποιητικά οι πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Επομένως, είναι απαραίτητη η διεξαγωγή περισσότερων εργαστηριακών πειραμάτων αλλά κυρίως δοκιμών πεδίου προκειμένου να γίνουν πληρέστερα κατανοητοί οι μηχανισμοί της φυτοεξυγίανσης (ITRC, 2001).
- Υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις ρύπων μπορούν να καταστούν επικίνδυνες για τα φυτά (φυτοτοξικές) και να περιορίσουν σημαντικά το ρυθμό ανάπτυξής τους και άρα την αποτελεσματικότητα της μεθόδου (Macek et al. 2000, Καλογεράκης 2001). Σε ορισμένες περιπτώσεις μάλιστα έχει παρατηρηθεί ότι ορισμένα φυτά δεν

φυτρώνουν καθόλου παρουσία ρύπων σε τοξικές για αυτά συγκεντρώσεις (ITRC, 1999). Λόγω αυτού του περιορισμού, η φυτοεξυγίανση αποτελεί κατά κανόνα μέθοδο αντιμετώπισης χαμηλών και μεσαίων επιπέδων ρύπανσης εδάφους ή υπόγειου ύδατος και επομένως είναι πάντα απαραίτητες αρχικές έρευνες ή τεστ φυτοτοξικότητας που θα υποδείξουν την καταλληλότητα ή όχι κάποιου φυτού (US EPA 2000).

- Στις φυτοτεχνολογίες, η πρόσληψη του ρύπου εντός του φυτού, η οποία αποτελεί το πρώτο στάδιο της διαδικασίας της φυτοεξυγίανσης, γίνεται μέσω του ριζικού συστήματος. Επομένως, το βάθος του ριζικού πλέγματος αποτελεί και αυτό περιοριστικό παράγοντα. Όταν δεν είναι βαθύρριζο το φυτό, μόνο οι ρύποι που βρίσκονται στα ανώτερα στρώματα του εδάφους ή σε ρηχούς υπόγειους υδροφορείς μπορούν να προσληφθούν από αυτό. (Καλογεράκης 2001, US EPA 2000)
- Ένα σύστημα φυτοεξυγίανσης ενδέχεται να χάσει την αποτελεσματικότητά του κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών (οπότε οι ρυθμοί ανάπτυξης των φυτών ελαττώνονται ή σταματούν) είτε όταν συμβεί καταστροφή στη βλάστηση λόγω καιρικών συνθηκών, ασθένειας ή παρασίτων. (US EPA 2001, ITRC 1999)
- Η διαδικασία της φυτοεξυγίανσης είναι συνήθως πιο χρονοβόρα από ότι οι φυσικο – χημικές μέθοδοι απορρύπανσης, επομένως στην περίπτωση που ο χρόνος της αποκατάστασης αποτελεί περιοριστικό παράγοντα οι φυτοτεχνολογίες δεν ενδείκνυνται (Hannink et al. 2002, Macek et al. 2000, ITRC, 2001). Αυτό συμβαίνει επειδή υπάρχει χρονική «καθυστέρηση» προκειμένου να αναπτυχθεί επαρκές ριζικό σύστημα και ικανή υπεδάφια βιομάζα των φυτών. Εκτός αυτού, οι φυσικές διαδικασίες της εξυγίανσης που λαμβάνουν χώρα αφού έχει αναπτυχθεί το φυτό μπορεί να είναι αρκετά χρονοβόρες. Επιπλέον, στην εκτίμηση του συνολικού χρόνου της φυτοαποκατάστασης θα πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπόψη η εποχικότητα των φυτοτεχνολογιών που έχει ήδη αναφερθεί. Η αποδοτικότητα ενός συστήματος φυτοεξυγίανσης δεν είναι σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος της αποκατάστασης, αλλά μειώνεται σε εκείνες τις περιόδους που δεν είναι ευνοϊκές οι συνθήκες για τα επιλεγόμενα φυτά (θερμοκρασία και υγρασία), με αποτέλεσμα ο χρόνος της εξυγίανσης να επιμηκύνεται (ITRC, 2001).
- Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει τα ίδια προβλήματα με τις άλλες in situ μεθόδους, όσον αφορά τη δυσχέρεια στη μεταφορά μάζας του ρύπου από το σημείο ρύπανσης στις ρίζες του φυτού (Καλογεράκης 2001, UNEP 1999).
- Τόσο στην περίπτωση απορρύπανσης ρυπασμένων επιφανειακών/ υπογείων υδάτων όσο και στην περίπτωση αποκατάστασης ρυπασμένου εδάφους, τα συστήματα φυτοεξυγίανσης γενικά απαιτούν μεγαλύτερη επιφάνεια γης από ότι οι εναλλακτικές μέθοδοι αντιμετώπισης της ρύπανσης. Επομένως, εάν η διαθέσιμη γη είναι περιορισμένη, τότε είναι δύσκολη η εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης. (ITRC 2001, UNEP 1999)

1.5 Σχεδιασμός συστημάτων φυτοεξυγίανσης

1.5.1 Η ομάδα σχεδιασμού - Ο ρόλος του μηχανικού περιβάλλοντος

Η ομάδα σχεδιασμού ενός συστήματος φυτοεξυγίανσης οφείλει να είναι πολυδιάστατη λόγω της πολυπλοκότητας της εν λόγω τεχνολογίας και επομένως πρέπει να περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα επαγγελματιών (ITRC 2001). Έτσι πρέπει να περιλαμβάνει ειδικότητες όπως είναι αυτή του γεωπόνου, του υδρολόγου, του βιολόγου φυτών/ βοτανολόγου, του μικροβιολόγου εδάφους, του αναλυτή κόστους, του εκτιμητή επικινδυνότητας/ τοξικολόγου καθώς και του μηχανικού περιβάλλοντος (ITRC 2001). Ο μηχανικός περιβάλλοντος οφείλει να συντονίσει το σύνολο των γνώσεων όλων των προαναφερόμενων ειδικοτήτων προκειμένου να σχεδιάσει χαμηλού κόστους συστήματα φυτοεξυγίανσης, η εφαρμογή των οποίων στο πεδίο θα έχει την καλύτερη δυνατή απόδοση (ITRC 2001). Επομένως, ο ρόλος του κρίνεται ιδιαίτερα σημαντικός. Ο μηχανικός περιβάλλοντος είναι αυτός που θα αναλάβει – συνεργαζόμενος πάντα με τους άλλους εμπλεκόμενους – το κύριο βάρος του σχεδιασμού του όλου συστήματος φυτοεξυγίανσης, αυτός που θα διαμορφώσει το πρόγραμμα λειτουργίας και συντήρησής του καθώς και το πρόγραμμα δειγματοληψιών και ανάλυσης των δειγμάτων (ITRC 2001). Τέλος, είναι αυτός που θα προσδιορίσει τον απαιτούμενο χρόνο για την επίτευξη των στόχων μείωσης της συγκέντρωσης των ρύπων που έχουν τεθεί καθώς και ο υπεύθυνος για τη διάθεση των παραγόμενων από τη διαδικασία αποβλήτων εάν αυτό κριθεί απαραίτητο (ITRC 2001). Τα παραγόμενα απόβλητα δεν είναι άλλα από τα φυτά, τα οποία εάν περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων πρέπει να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία. Συμπερασματικά, ο μηχανικός περιβάλλοντος πρέπει να έχει τις κατάλληλες γνώσεις αλλά και την εμπειρία που χρειάζεται προκειμένου υπεύθυνα και αποτελεσματικά να αντεπεξέλθει στο ρόλο που μπορεί να αναλάβει κατά το σχεδιασμό και τη λειτουργία συστημάτων φυτοεξυγίανσης.

1.5.2 Η διαδικασία λήψης απόφασης

Τα βήματα που πρέπει να ακολουθηθούν στο στάδιο της λήψης απόφασης προκειμένου να προσδιοριστεί η εφαρμοσιμότητα και η αποτελεσματικότητα μιας φυτοτεχνολογίας στο πεδίο είναι αναφορικά τα ακόλουθα (US EPA, 2000):

- Προσδιορισμός του προβλήματος
 - Αρχικός χαρακτηρισμός της τοποθεσίας
 - Εντοπισμός του προβλήματος: ρυπασμένο μέσο και ρυπαντής/ ρυπαντές
 - Προσδιορισμός των απαιτήσεων των ρυθμιστικών αρχών (επιτρεπτά όρια)
 - Προσδιορισμός των στόχων της εξυγίανσης
 - Διαμόρφωση κριτηρίων για τον προσδιορισμό της αποδοτικότητας ενός συστήματος φυτοεξυγίανσης
- Εκτίμηση της εφαρμοσιμότητας της φυτοεξυγίανσης στη συγκεκριμένη τοποθεσία
 - Χαρακτηρισμός της τοποθεσίας ως προς την εφαρμοσιμότητα σε αυτή της φυτοεξυγίανσης

- Προσδιορισμός της φυτοτεχνολογίας για το συγκεκριμένο ρυπασμένο μέσο και το είδος του ρυπαντή/ ρυπαντών
- Ανασκόπηση στις πληροφορίες που υπάρχουν σχετικά με τη συγκεκριμένη φυτοτεχνολογία
- Προσδιορισμός φυτικού είδους/ φυτικών ειδών που θα χρησιμοποιηθούν
- Διενέργεια προκαταρκτικών ερευνών και λήψη απόφασης
 - Διενέργεια έρευνας βελτιστοποίησης
 - Διενέργεια δοκιμών πεδίου
 - Επανεξέταση της επιλογής φυτοτεχνολογίας εάν κριθεί απαραίτητο
 - Επανεξέταση της επιλογής φυτικού είδους/ φυτικών ειδών εάν κριθεί απαραίτητο
- Υλοποίηση και εκτίμηση της απόδοσης του συστήματος φυτοεξυγίανσης
 - Σχεδιασμός του συστήματος
 - Υλοποίηση του σχεδιασμού
 - Λειτουργία και συντήρηση του συστήματος
 - Αξιολόγηση του συστήματος και τροποποιήσεις
 - Αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος
- Ικανοποίηση στόχων
 - Διενέργεια ποσοτικών μετρήσεων
 - Σύγκλιση επιτυγχανόμενων συγκεντρώσεων με επιτρεπόμενα όρια

Η παραπάνω διαδικασία περιλαμβάνει διαδοχικά βήματα των οποίων η ανάλυση είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα. Ωστόσο, στην παρούσα εργασία γίνεται απλώς μια συνοπτική αναφορά στα σημαντικότερα βήματα προκειμένου να διαμορφώσει ο αναγνώστης μια γενική εικόνα της διαδικασίας του σχεδιασμού και της κατασκευής συστημάτων φυτοεξυγίανσης.

Ο αρχικός χαρακτηρισμός της ρυπασμένης τοποθεσίας επιτυγχάνεται με συχνές επισκέψεις της ομάδας σχεδιασμού στο πεδίο. Η αρχική εκτίμηση θα πρέπει να περιλαμβάνει χάρτη της περιοχής, στον οποίο θα παρουσιάζονται μεταξύ άλλων οι υδάτινοι αποδέκτες, οι χρήσεις γης (π.χ. βιομηχανική ζώνη, κατοικίες, δημόσιοι χώροι, γεωργικές εκτάσεις), οι δρόμοι ή άλλα μονοπάτια πρόσβασης, όρια ιδιοκτησιών κ.τ.λ. Με τον τρόπο αυτό θα διαμορφωθεί μια σαφής εικόνα της ρυπασμένης τοποθεσίας σε σχέση πάντα με την ευρύτερη περιοχή. (ITRC, 2001)

Ο εντοπισμός του προβλήματος απαιτεί σαφή προσδιορισμό του είδους, της έντασης και της έκτασης της ρύπανσης. Είναι σημαντικό να προσδιοριστεί το είδος του ρυπαντή/ ρυπαντών γιατί η φυτοεξυγίανση δεν είναι εφαρμόσιμη σε όλες τις περιπτώσεις ρύπων. Εκτός αυτού, σε περίπτωση που οι συγκεντρώσεις των ρύπων είναι ιδιαίτερα υψηλές, η φυτοεξυγίανση δεν θα είναι το ίδιο αποδοτική όσο άλλες πιο δραστικές μέθοδοι αποκατάστασης, ενώ υπάρχει το ενδεχόμενο να μη μπορούν καν να αναπτυχθούν στην περιοχή φυτά. Όσον αφορά την έκταση της ρύπανσης, αποτελεί και αυτή σημαντική παράμετρο στο σχεδιασμό καθώς π.χ. η κατανομή ενός πλουμίου ρύπανσης του υπογείου ύδατος θα καθορίσει τις θέσεις όπου θα φυτευτούν δέντρα για τον υδραυλικό του έλεγχο. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση που η ρύπανση εκτείνεται σε ιδιαίτερα μεγάλα βάθη στο έδαφος ή σε βαθείς υπόγειους υδροφορείς η φυτοεξυγίανση δεν είναι εφαρμόσιμη.

Πρέπει συνεπώς να συλλεχθούν από την ομάδα σχεδιασμού όλα τα απαραίτητα δεδομένα για να σχεδιαστούν χάρτες με την χωρική κατανομή (οριζόντια και κατακόρυφη) των συγκεντρώσεων των ρύπων προκειμένου να γίνει ορθή εκτίμηση του προβλήματος. (ITRC, 2001)

Η ομάδα σχεδιασμού θα πρέπει να γνωρίζει πολύ καλά τι προβλέπεται από τις αρμόδιες ρυθμιστικές αρχές και ποια είναι τα αποδεκτά επίπεδα ρύπων τα οποία θα πρέπει να επιτευχθούν μέσω των μηχανισμών της φυτοεξυγίανσης. Στις Η.Π.Α. ρυθμιστικές αρχές είναι η CERLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act), η RCRA (Resource Conservation and Recovery Act), η CWA (Clean Water Act) κ.α. Όσον αφορά τον προσδιορισμό των στόχων της εξυγίανσης, αυτοί μπορεί να περιλαμβάνουν την καταστροφή του ρύπου (π.χ. αποικοδόμηση ενός οργανικού ρύπου με τελικό στόχο την ανοργανοποίησή του) ή απλά τον περιορισμό/ έλεγχο της επέκτασης της ρύπανσης μέσω της ακινητοποίησης και του εγκλωβισμού του ρύπου. (ITRC, 2001)

Ο χαρακτηρισμός της τοποθεσίας ως προς την εφαρμοσιμότητα σε αυτή της φυτοεξυγίανσης θα πρέπει να περιλαμβάνει πληροφορίες όπως είναι η κατάσταση του εδάφους (τύπος και υγρασία εδάφους, υδραυλική αγωγιμότητα, αλατότητα, περιεχόμενο οργανικής ύλης, επίπεδα θρεπτικών), οι κλιματικές συνθήκες (θερμοκρασία, υγρασία, άνεμος, βροχόπτωση), η υδρογεωλογία της περιοχής (στάθμη του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα, χαρακτηρισμός του σε περιορισμένο ή ελεύθερο) κ.α. (ITRC 2001, US EPA 2000)

Εάν οι τοπικές συνθήκες με βάση τα παραπάνω κριτήρια κριθούν ευνοϊκές για την εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης, θα πρέπει να προσδιοριστεί η φυτοτεχνολογία που είναι εφαρμόσιμη για το συγκεκριμένο είδος ρύπου/ ρύπων και ρυπασμένου μέσου/ μέσων. Υπενθυμίζεται ότι στην περίπτωση ρυπασμένου εδάφους, ίζημάτων και ιλύος επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων οι εφαρμόσιμες φυτοτεχνολογίες είναι η φυτοεξαγωγή, η φυτοσταθεροποίηση, η φυτοαποικοδόμηση, η ριζοαποικοδόμηση και η φυτοεξάτμιση, ενώ στην περίπτωση ρυπασμένου ύδατος (υπόγειου, επιφανειακού, υγρών αποβλήτων) οι εφαρμόσιμες φυτοτεχνολογίες είναι η φυτοαποικοδόμηση, η φυτοεξάτμιση, η φυτοσταθεροποίηση και ο υδραυλικός έλεγχος. (US EPA, 2000)

Η επιλογή του φυτικού υλικού που θα φυτευθεί αποτελεί σημαντικό τμήμα της διαδικασίας λήψης απόφασης, καθώς θα καθορίσει σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα του συστήματος φυτοεξυγίανσης. Το φυτό (ή τα φυτά) που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν επιλέγονται με βάση την επιλεγόμενη φυτοτεχνολογία, το είδος του ρυπαντή και το βάθος στο οποίο φτάνει η ρύπανση, τις κλιματικές και τις εδαφικές συνθήκες στη ρυπασμένη τοποθεσία. Φυτικά είδη των οποίων η αποτελεσματικότητα σε συστήματα φυτοεξυγίανσης έχει μελετηθεί ιδιαίτερα και τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως περιλαμβάνουν την ιτιά και τη λεύκα, τη μηδική, τον ηλιάνθο και ορισμένα υδρόβια είδη όπως είναι το μυριόφυλλο. Είναι σημαντικό ωστόσο να αναφερθεί σε αυτό το σημείο ότι πρώτα θα πρέπει να εξετάζεται το ενδεχόμενο της χρήσης εγχώριων φυτών, καθώς στην περίπτωση που κριθούν κατάλληλα για τη φυτοεξυγίανση θα είναι αυτά που θα μπορέσουν καλύτερα να προσαρμοστούν στις εδαφικές και κλιματικές συνθήκες της υπό μελέτη περιοχής. (ITRC 2001, US EPA 2000)

Προκειμένου να διασφαλιστεί η μεγαλύτερη δυνατή απόδοση του συστήματος φυτοεξυγίανσης, σε πολλές περιπτώσεις κρίνεται απαραίτητη η παρέμβαση στην τοποθεσία πριν εγκατασταθεί το σύστημα. Έτσι, γίνονται έρευνες βελτιστοποίησης στις οποίες πολλές φορές προβλέπεται τροποποίηση του εδαφικού pH, προσθήκη θρεπτικών και οργανικής ύλης κ.α. Εκτός από τις έρευνες αυτές, πριν σχεδιαστεί το σύστημα πρέπει να διεξαχθεί και έρευνα μικρής κλίμακας στο πεδίο. Επειδή πολλοί παράγοντες επηρεάζουν την απόδοση ενός συστήματος φυτοεξυγίανσης σε μια συγκεκριμένη τοποθεσία, είναι ιδιαίτερα σημαντικό να έχουν επαρκώς αξιολογηθεί πριν από την εφαρμογή της σε πλήρη κλίμακα, προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι δεν θα δαπανηθεί άσκοπα χρόνος και χρήμα. Για το λόγο αυτό, επιβάλλεται πιλοτικής κλίμακας εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης στην υπο μελέτη περιοχή, η οποία θα υποδείξει αδυναμίες και προβλήματα και πιθανά να οδηγήσει σε αναθεώρηση ορισμένων αποφάσεων που αφορούν την επιλογή του φυτικού είδους/ ειδών και την επιλογή της φυτοτεχνολογίας που θα εφαρμοστεί. (ITRC 2001, US EPA 2000)

Εφόσον ακολουθώντας όλα τα παραπάνω βήματα η ομάδα σχεδιασμού καταλήξει σε οριστικές αποφάσεις, πρέπει με βάση αυτές να σχεδιάσει το σύστημα φυτοεξυγίανσης. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να προσδιορίσει την πυκνότητα με την οποία θα φυτευτούν τα φυτά και το στάδιο ανάπτυξής τους (π.χ. φύτευση σπόρων ή φύτευση ώριμων φυτών). Πρέπει επίσης να προσδιορίσει τον τρόπο με τον οποίο θα γίνει προετοιμασία της περιοχής και του εδάφους για να γίνει η φύτευση καθώς και να προβλέψει την περίφραξη της έκτασης που αναμένεται να καλυφθεί με βλάστηση. Οφείλει τέλος να σχεδιάσει το σύστημα άρδευσης των φυτών. Κατά το στάδιο της υλοποίησης του σχεδιασμού επιβάλλεται να διασφαλιστεί η ασφάλεια των εργαζομένων καθόλη τη διάρκεια των έργων ενώ έπειτα από την κατασκευή του συστήματος πρέπει να εφαρμόζεται το κατάλληλο πρόγραμμα παρακολούθησης και συντήρησης. Μέσω της επαρκούς παρακολούθησης και συντήρησης του συστήματος εξασφαλίζεται η ομαλή του λειτουργία, καθώς εντοπίζονται και διορθώνονται τα διάφορα προβλήματα που παρουσιάζονται. Με τη διενέργεια ποσοτικών μετρήσεων έπειτα από τις κατάλληλες δειγματοληψίες εκτιμάται η απόδοση του συστήματος σε τακτά χρονικά διαστήματα και προσδιορίζεται ο χρόνος που απαιτείται για να ικανοποιηθούν οι στόχοι που είχαν τεθεί αρχικά. Είναι πολύ πιθανό ο χρόνος αυτός να είναι μεγαλύτερος από τον αρχικά εκτιμώμενο κατά το στάδιο του σχεδιασμού, ωστόσο μόνο όταν επιτευχθούν τα όρια που τίθενται από τις ρυθμιστικές αρχές θα μπορέσει να σταματήσει η λειτουργία του συστήματος και θα θεωρηθεί επιτυχής η αποκατάσταση της ρυπασμένης τοποθεσίας. (ITRC 2001, US EPA 2000)

Όταν τα φυτά συσσωρεύσουν τον ρυπαντή πρέπει να πραγματοποιηθεί η συγκομιδή και η απομάκρυνσή τους από την περιοχή. Η περαιτέρω επεξεργασία του φυτικού υλικού εξαρτάται από τη φύση των παραγόμενων προϊόντων μεταβολισμού καθώς και από τη συγκέντρωσή τους στα φυτικά κύτταρα. Έτσι, στην περίπτωση οργανικών ρυπαντών που διασπώνται σε μη τοξικές ουσίες, δεν είναι απαραίτητη περαιτέρω επεξεργασία του φυτικού υλικού. Στις περιπτώσεις ωστόσο που κρίνεται αναγκαίο, η πιο συνηθισμένη διαδικασία επεξεργασίας του φυτικού υλικού είναι η ελεγχόμενη καύση. Άλλες μέθοδοι

περιλαμβάνουν την κομποστοποίηση καθώς και τη διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων. (ITRC 2001, US EPA 2000)

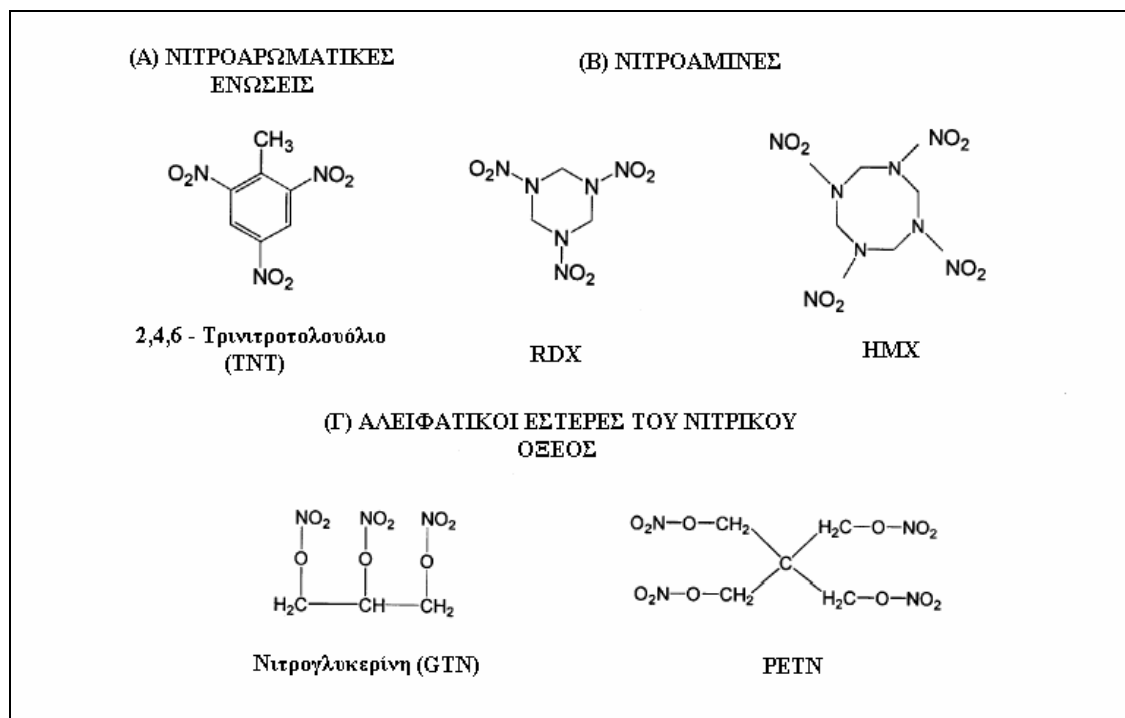
Σε περίπτωση που αυτό κριθεί απαραίτητο, θα πρέπει να γίνει και ενημέρωση του κοινού για την εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης πριν από την εγκατάσταση του συστήματος. Αν και η κοινή γνώμη είναι μάλλον ευνοϊκά διατεθειμένη απέναντι σε ήπιες τεχνολογίες αποκατάστασης της ρύπανσης, ωστόσο υπάρχει το ενδεχόμενο να θεωρηθεί η φυτοεξυγίανση ως μια τεχνολογία περισσότερο ωραιοποίησης του προβλήματος παρά ουσιαστικής αντιμετώπισής του. Σε μια τέτοια περίπτωση θα πρέπει η αντίδραση της κοινής γνώμης να αντιμετωπιστεί, εφόσον είναι γνωστό ότι η κοινωνική αποδοχή είναι ιδιαίτερα σημαντική στην περίπτωση της αποκατάστασης ρυπασμένων τοποθεσιών που βρίσκονται κοντά σε κατοικημένες περιοχές. (ITRC, 2001)

2. Εκρηκτικά: Βασικά χαρακτηριστικά του νιτροαρωματικού εκρηκτικού 2,4,6 - TNT, υφιστάμενοι τρόποι απορρύπανσης περιβάλλοντος και η δυνατότητα για φυτοεξυγίανση

2.1 Βασικά χαρακτηριστικά του εκρηκτικού 2,4,6 – TNT

Το τρινιτροτολουόλιο είναι μια οργανική αρωματική ένωση, τρινιτρωμένο παράγωγο του τολουολίου. Απαντάται σε έξι ισομερείς μορφές, από τις οποίες σημαντικότερη είναι το συμμετρικό 2,4,6 – τρινιτροτολουόλιο. Το 2,4,6 – τρινιτροτολουόλιο (2,4,6 – Trinitrotoluene ή απλά TNT) είναι ένα άοσμο και ελαφρώς κίτρινο κρυσταλλικό στερεό, που ανήκει στην ομάδα των νιτροαρωματικών εκρηκτικών και αποτελείται από έναν αρωματικό δακτύλιο με νιτροομάδες ως υποκαταστάτες στις θέσεις 2, 4 και 6 του δακτυλίου. (ATSDR, 1995)

Το TNT ανήκει στα αποκαλούμενα ισχυρά εκρηκτικά λόγω του ότι έχει ιδιαίτερα υψηλή ταχύτητα εκρήξεως. Η έκρηξή του στις συνήθεις θερμοκρασίες επιτυγχάνεται με τη βοήθεια πυροκροτητή, συνιστώντας εκρηκτική ύλη δευτερογενούς έκρηξης (ανήκει επομένως στα high/ secondary explosives). (ATSDR, 1995)



Σχήμα 5: Οι τρεις βασικές κατηγορίες των ισχυρών εκρηκτικών. (Πηγή: Hannink et al., 2002)

Ορισμένα από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του TNT παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 5: Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες του 2,4,6 – TNT. (Πηγή: Sung et al., 2001)

2,4,6 - ΤΡΙΝΙΤΡΟΤΟΛΟΥΟΛΙΟ	Χρώμα	Υποκίτρινο
	Οσμή	Άοσμο
	Ειδικό Βάρος	1.65
	Μοριακός Τύπος	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆
	Μοριακό Βάρος	227
	Υδατοδιαλυτότητα στους 20 °C	130mg/L
	Διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες	Διαλύεται στην ακετόνη, σε αλκοόλες και αιθέρες
	Σημείο Ζέσεως	240°C (εκρήγνυται)
	Σημείο Τήξης	81°C
	LogK _{ow}	1.60 – 1.99
	Αδιάστατη σταθερά του Henry	2.02 x 10 ⁻⁵

Το TNT θεωρείται ιστορικά το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο εκρηκτικό στον στρατιωτικό τομέα (βλήματα, νάρκες και βόμβες) και τούτο γιατί χάρη στις ιδιότητές του αποτελεί τη βάση για την κατασκευή πολυάριθμων πολεμικών μιγμάτων και πυρομαχικών. Το TNT αποτελεί επίσης χημικό ενδιάμεσο κατά την παρασκευή χρωστικών και αντιδραστηρίων, που χρησιμοποιούνται στη φωτογραφία. Στις Η.Π.Α. δεν παρασκευάζεται πλέον για εμπορική παρά μόνο για στρατιωτική χρήση (ATSDR, 1995). Ακόμα και παλαιότερα ωστόσο, το υψηλό του κόστος σε σχέση με τη δυναμίδα είχε σαν αποτέλεσμα να μην χρησιμοποιείται ευρέως εμπορικά. (Rodgers and Bunce, 2001)

Το TNT έχει ταξινομηθεί από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. στις καρκινογόνες ουσίες της ομάδας C, κατηγοριοποίηση που σημαίνει ότι θεωρείται πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο. Καθώς είναι εκρηκτικό υλικό και άρα τοξικό, ανήκει στις επικίνδυνες ουσίες (hazardous substances) και όταν διατίθεται στο περιβάλλον τα απόβλητα που το περιέχουν χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα απόβλητα (hazardous wastes). Οι τοξικές του επιδράσεις, που έχουν παρατηρηθεί σε εργαζόμενους σε εργοστάσια εκρηκτικών, περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων την εμφάνιση αναιμίας, ανώμαλη λειτουργία του ήπατος, εμφάνιση καταρράκτη καθώς και δερματικές ενοχλήσεις. Οι τρόποι με τους οποίους είναι δυνατό να εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό περιλαμβάνουν την πόση ρυπασμένου ύδατος, την εισπνοή ρυπασμένου αέρα

καθώς και τη βρώση τροφίμων που το περιέχουν και τα οποία μπορεί να είναι φρούτα και λαχανικά. Στην περίπτωση των εργαζομένων σε εργοστάσια παρασκευής της ξενοβιοτικής ένωσης, η εισπνοή της σκόνης και η επαφή με τα μάτια και το δέρμα είναι που προκαλούν τα περισσότερα προβλήματα. (ATSDR, 1995)

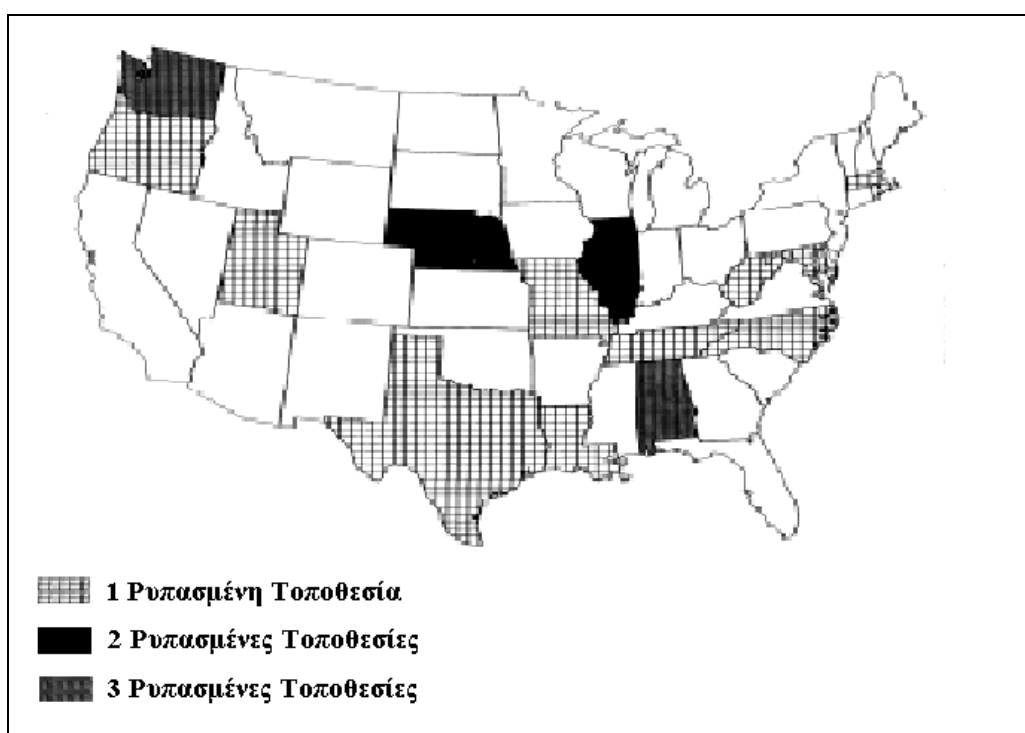
2.2 Παρουσίαση του υφιστάμενου προβλήματος ρύπανσης του περιβάλλοντος με εκρηκτικά

Η αναζήτηση για χαμηλού κόστους και αποτελεσματικές in – situ μεθόδους αποκατάστασης ρυπασμένων με εκρηκτικά εδαφών και υπογείων υδάτων οδήγησε σε εκτεταμένη έρευνα της φυτοεξυγίανσης (Rodgers and Bunce, 2001). Διαφόρων ειδών εκρηκτικά χρησιμοποιούνται εδώ και δεκαετίες στα ορυχεία, στην κατασκευή και διάνοιξη οδών, στην κατεδάφιση κτιρίων αλλά κυρίως σε στρατιωτικές εφαρμογές (Γιδαράκος, 2002). Ειδικά στην περίπτωση του νιτροαρωματικού εκρηκτικού TNT που, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στις Η.Π.Α. παρασκευάζεται πλέον μόνο σε στρατιωτικά εργοστάσια όπλων, το πρόβλημα της ρύπανσης υφίσταται έντονο μέχρι σήμερα, λόγω κυρίως παλαιότερων δραστηριοτήτων κατά την περίοδο που η χρήση του συγκεκριμένου εκρηκτικού ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένη αλλά και εξαιτίας της αποστρατικοποίησης (demilitarization) (Rodgers and Bunce, 2001). Η ρύπανση τοποθεσιών με TNT αποτελεί επομένως ιδιαίτερα οξύ περιβαλλοντικό πρόβλημα σε ορισμένα μέρη του κόσμου, δεδομένου ότι το εκρηκτικό αυτό έχει παρασκευαστεί και χρησιμοποιηθεί σε μεγάλες ποσότητες.

Η ρύπανση οφείλεται κατά μεγάλο βαθμό στην παραγωγική διαδικασία, η οποία απαιτούσε μεγάλες ποσότητες ύδατος για τον καθαρισμό της ένωσης από διάφορες προσμίξεις. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, κατά την παρασκευή του TNT, ένα εργοστάσιο μπορούσε να παράγει 2×10^6 L υγρών αποβλήτων, που περιείχαν το TNT και τα υποπροϊόντα του. Τα υγρά απόβλητα, γνωστά και ως κόκκινο ύδωρ (red water), περιείχαν σημαντικές συγκεντρώσεις νιτροαρωματικών ενώσεων. Σε εργοστάσια εκρηκτικών που δεν χρησιμοποιούνται πια, οι τάφροι εναπόθεσης των απόνερων της παραγωγικής διαδικασίας έχουν πλέον εξατμιστεί, αφήνοντας τα πρωτογενή εκρηκτικά και τα προϊόντα μετασχηματισμού τους σε υψηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον έδαφος. Εκτός αυτού, σε πολλές περιπτώσεις δεν λαμβάνονταν στις τάφρους ιδιαίτερα μέτρα προστασίας από διαρροές, με αποτέλεσμα να έχει παρουσιαστεί μόλυνση των υπογείων υδάτων. (Levsen et al., 1993)

Η ρύπανση οφείλεται επίσης σε διαρροές κατά τη συσκευασία, την αποθήκευση και τη μεταφορά του εκρηκτικού (NDCEE, 1995). Επιπλέον, πολλές τοποθεσίες έχουν ρυπανθεί από το εκρηκτικό κατά τη διάρκεια δοκιμών σε στρατιωτικές εγκαταστάσεις. Τέλος, η ρύπανση του περιβάλλοντος με TNT προέρχεται και από επιχειρήσεις έκπλυσής του με ζεστό νερό (wash out operations), προκειμένου να απενεργοποιηθεί στα πλαίσια της αποστρατικοποίησης. Τα απόνερα από τη διαδικασία αυτή τοποθετούνται σε λίμνες ή λεκάνες ιζηματοποίησης (Rodgers and Bunce, 2001).

Στις Η.Π.Α. μοναχά υπάρχουν 22 τοποθεσίες παρασκευής και συσκευασίας εκρηκτικών, που έχουν ρυπανθεί σημαντικά με TNT και ανήκουν στην εθνική λίστα τοποθεσιών προτεραιότητας, ρυπασμένων με επικίνδυνες ουσίες (USA National Priorities List for hazardous waste sites–USA NPL). Σε ορισμένες από αυτές τις τοποθεσίες μάλιστα, έχει διαπιστωθεί ότι η συγκέντρωση του 2,4,6 - TNT στο έδαφος φτάνει τα 200g/kg, με τον κίνδυνο πιθανής έκρηξης. Οι τοποθεσίες αυτές παρουσιάζονται στο Σχήμα 6. Συνολικά, το Υπουργείο Άμυνας των Η.Π.Α. έχει εντοπίσει περισσότερες από 1000 τοποθεσίες ρυπασμένες με χαμηλότερες συγκεντρώσεις εκρηκτικών, εκ των οποίων ποσοστό μεγαλύτερο από 95% έχει ρυπανθεί με TNT. (Hooker and Skeen, 1999)



Σχήμα 6: Συχνότητα τοποθεσιών της λίστας National Priorities List for Hazardous Waste Sites των Η.Π.Α., με ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα ρύπανσης από 2,4,6 – Τρινιτροτολουόλιο. (Πηγή: HAZDAT, 1994)

Εφαρμογές συστημάτων φυτοεξυγίανσης σε ορισμένες από τις παραπάνω περιοχές των Η.Π.Α. παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 6: Εφαρμογές συστημάτων φυτοεξυγίανσης σε περιοχές των Η.Π.Α. που έχουν ρυπανθεί με εκρηκτικά. (Πηγή: US EPA 2000, Phytoremediation database)

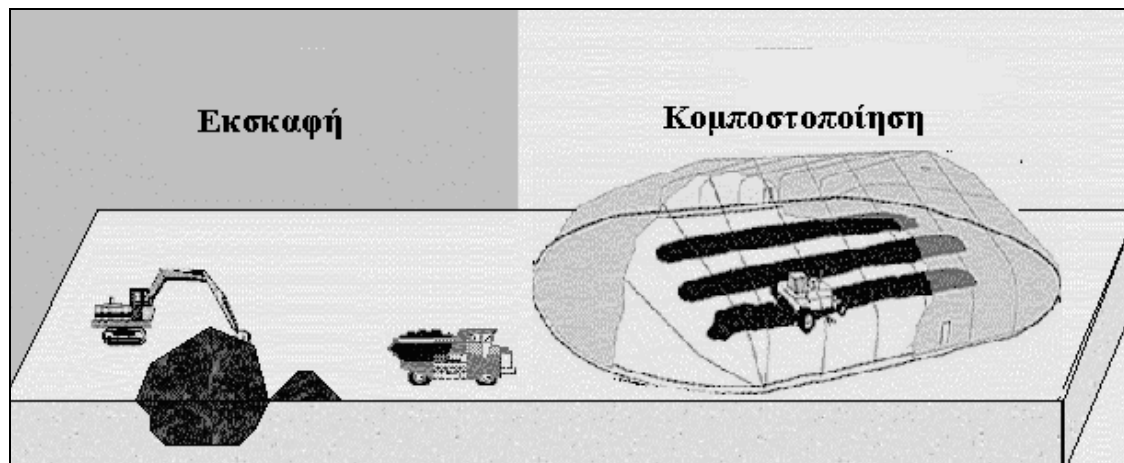
Τοποθεσία	Έκταση περιοχής	Κύριος ρυπαντής	Ρυπασμένο μέσο	Φυτικά είδη	Χρονολογία φύτευσης
Περιοχή Childersburg, Πολιτεία της Αλαμπάμα	-	Εκρηκτικά	Ανώτερα στρώματα εδάφους	Μυριόφυλλο	-
Εργοστάσιο παρασκευής εκρηκτικών (ICI Explosives Americas Engineering), Πολιτεία του Μιζούρι	~3,2acres (~12950m ²)	Εκρηκτικά, λιπάσματα	Ανώτερα στρώματα εδάφους, επιφανειακό και υπόγειο ύδωρ	Ιτιά, κυπαρίσσι	1996
Αποθήκη πυρομαχικών του στρατού, Πολιτεία της Αιοβα	-	Εκρηκτικά	-	Χερσαία και υδρόβια φυτά	1997
Εργοστάσιο παρασκευής πυρομαχικών του στρατού (Milan Army Ammunition Plant), Πολιτεία του Τεννессή	Πιλοτικής κλίμακας εφαρμογή	Εκρηκτικά (TNT, RDX, HMX, TNB), BOD, θρεπτικά	Υπόγειο ύδωρ	Γρασίδι, μυριόφυλλο, κάλαμος	1996
Εργοστάσιο παρασκευής πυρομαχικών του στρατού (Volunteer Army Ammunition Plant), Πολιτεία του Τεννессή	-	Εκρηκτικά	Ύδωρ	-	-

Στην Ευρώπη, μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα εντοπίζεται στη Γερμανία όπου, κατά τη διάρκεια του 2^{ου} Παγκοσμίου Πολέμου παρασκευάστηκε σημαντική ποσότητα TNT, η οποία έφτασε τους 800,00tn (Daun et al., 1998). Μάλιστα στο εργοστάσιο ‘Werk Tanne’ στο Harz της Γερμανίας, ένα από τα πιο παραγωγικά εργοστάσια εκρηκτικών εκείνης της περιόδου, εκτιμάται ότι από το 1939 έως το 1944, παρασκευάστηκε συνολική ποσότητα 105,358tn του εκρηκτικού. Στην περιοχή αυτή, εκτιμάται ότι εδαφική έκταση 120ha έχει ανομοιόμορφα ρυπανθεί με TNT και άλλες νιτροαρωματικές ενώσεις. (Braedt et al., 1999)

2.3 Υφιστάμενες μέθοδοι απορρύπανσης τοποθεσιών ρυπασμένων με TNT

Το TNT, όπως και όλα τα νιτροαρωματικά εκρηκτικά, είναι περιβαλλοντικά σταθερή ένωση, με αποτέλεσμα η αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων να είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Η επιλεγόμενη στρατηγική εξυγίανσης μια ρυπασμένης τοποθεσίας θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη τις ιδιαίτερες συνθήκες που επικρατούν στη συγκεκριμένη τοποθεσία (Hampton and Sisk, 1997). Για παράδειγμα, η τοξικότητα των νιτροαρωματικών ενώσεων περιορίζει την εφαρμοσιμότητα της βιοεξυγίανσης όταν είναι υψηλά τα επίπεδα της ρύπανσης (Schmelling et al., 1996). Επίσης, η χρήση μεθόδων που απαιτούν μεγάλη κατανάλωση ενέργειας όπως είναι η αποτέφρωση, καθίστανται αντί - οικονομικές στην περίπτωση χαμηλής ρύπανσης ή μπορεί να προκαλέσουν άλλα περιβαλλοντικά προβλήματα όπως είναι η εκπομπή NO_x (Rodgers and Bunce, 2001).

Οι υφιστάμενες μέθοδοι εξυγίανσης εδαφών ρυπασμένων με TNT και εκρηκτικά γενικότερα περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων την αποτέφρωση και την κομποστοποίηση (Hannink et al., 2002). Αν και η αποτέφρωση θεωρείται σήμερα η πιο αποτελεσματική (ex – situ) μέθοδος στην περίπτωση ιδιαίτερα ρυπασμένων με TNT εδαφών, ωστόσο αποτελεί μη οικονομική μέθοδο όταν το επίπεδο της ρύπανσης είναι χαμηλό. Το κόστος της μεθόδου ανέρχεται στα US \$800/kg εδάφους (Funk et al., 1993). Εκτός αυτού, με την αποτέφρωση καταστρέφεται η εδαφική δομή. Η κομποστοποίηση, που αποτελεί μια ex – situ μέθοδο βιολογικής επεξεργασίας του ρυπασμένου εδάφους, μπορεί να οδηγήσει σε ελλιπή εξυγίανση (Peterson et al., 1998). Προσπάθειες που έγιναν στις Η.Π.Α. κομποστοποίησης εδάφους ρυπασμένου με TNT, είχαν σαν αποτέλεσμα την παραγωγή τουλάχιστον 100,000 yards³ εδάφους, που δεν μπορούσε να εναποτεθεί στο περιβάλλον γιατί περιείχε νιτροαρωματικούς ρυπαντές (Larson, 1997).



Σχήμα 7: Κομποστοποίηση ρυπασμένου εδάφους. (Πηγή: Remediation technologies Screening Matrix and Reference guide, 1999)

Η πρόσθεση μικροοργανισμών σε ρυπασμένα εδάφη (bioaugmentation, in – situ μέθοδος) έχει επίσης εξεταστεί στην περίπτωση της ρύπανσης με TNT. Ωστόσο οι μικροοργανισμοί που εισάγονται συχνά δεν μπορούν να ανταγωνιστούν τους αυτόχθονες μικροοργανισμούς. Η επεξεργασία σε βιοαντιδραστήρες (ex – situ μέθοδος) έχει και αυτή εξεταστεί, έχει όμως υψηλό κόστος που μπορεί να φτάσει μέχρι και το κόστος της αποτέφρωσης, καθώς το έδαφος πρέπει να μεταφερθεί στην τοποθεσία της επεξεργασίας. (Hannink et al., 2002)

Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι εξυγίανσης ρυπασμένων με TNT υδάτων περιλαμβάνουν συστήματα άντλησης και επεξεργασίας (pump and treat systems, δηλαδή ex – situ). Μετά την άντληση του ρυπασμένου ύδατος, μπορούν να εφαρμοστούν διεργασίες διαχωρισμού, όπως είναι η προσρόφηση (π.χ. σε ενεργό άνθρακα), η αντίστροφη ώσμωση, η εκχύλιση (MPPE, MECS) κ.α. Με τις διεργασίες αυτές συγκεντρώνεται το εκρηκτικό από το ύδωρ σε κάποιο άλλο μέσο και έπειτα εναποτίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Εκτός από τις διεργασίες διαχωρισμού όμως, μπορούν να εφαρμοστούν και διεργασίες χημικής αποδόμησης/ οξείδωσης, όπως είναι οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs - Advanced Oxidation Processes). In – situ τεχνολογίες που θα μπορούσαν να εφαρμοστούν περιλαμβάνουν τα υπόγεια φράγματα (reactive walls) (Rodgers and Bunce, 2001).

Η αναζήτηση για καινούριες, οικονομικότερες και in – situ μεθόδους επεξεργασίας τοποθεσιών ρυπασμένων με TNT, ειδικά στην περίπτωση χαμηλών επιπέδων ρύπανσης οπότε και πιο δραστικές μέθοδοι καθίστανται ιδιαίτερα αντί – οικονομικές, είχε σαν αποτέλεσμα το ενδιαφέρον να εστιαστεί τα τελευταία χρόνια στην εφαρμογή ης φυτοεξυγίανσης.

2.4 Γενικό σχήμα μεταβολισμού των ξενοβιοτικών ενώσεων από τα φυτά

Η γνώση γύρω από τους μηχανισμούς της πρόσληψης και της μετακίνησης των ξενοβιοτικών ενώσεων εντός των φυτών είναι περιορισμένη. Αν και οι ξενοβιοτικές ενώσεις δεν χρησιμοποιούνται από τα φυτά ως πηγή ενέργειας, ωστόσο προσλαμβάνονται από αυτά και ενσωματώνονται στη βιομάζα τους. Προκειμένου μάλιστα η παρουσία τους να μην επηρεάσει την κυτταρική λειτουργία, μετασχηματίζονται και αποθηκεύονται σε διάφορα κυτταρικά όργανα των φυτών σε τέτοια μορφή ώστε να εξουδετερωθούν οι τοξικές τους για το φυτό επιδράσεις. (Hannink et al., 2002)

Τα φυτά έχει αποδειχθεί ότι είναι ικανά να μεταβολίσουν ένα ευρύ φάσμα χημικών ενώσεων, από ιδιαίτερα πολικές έως μη πολικές. Μάλιστα, ο μεταβολισμός των ξενοβιοτικών ενώσεων από τα φυτά παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το μεταβολισμό στο ήπαρ των θηλαστικών και μπορεί επομένως και αυτός να υποδιαιρεθεί σε τρεις φάσεις. Στη Φάση I, μέσω ενζυματικά καταλύμενων αντιδράσεων, τα φυτά μετασχηματίζουν το χημικό συστατικό σε μια πιο ενεργή μορφή. Αυτή η τροποποίηση της μορφής του ρύπου επιτρέπει τη συμπλοκοποίησή του με ένα περισσότερο υδρόφιλο συστατικό στη Φάση II. Στην περίπτωση ωστόσο που ο πρωτογενής ρυπαντής περιέχει

ήδη λειτουργική ομάδα, τότε περνάει κατευθείαν στη Φάση II της συμπλοκοποίησης. Στη Φάση III του μεταβολισμού στο ήπαρ των θηλαστικών η συμπλοκοποιημένη ξενοβιοτική ένωση εκκρίνεται από το σώμα. Τα φυτά ωστόσο, μην έχοντας δραστικά μονοπάτια έκκρισης, διαμερισματοποιούν τα σύμπλοκα που προέκυψαν από τη Φάση II στη βιομάζα τους. Αναλυτικότερα οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα σε κάθε στάδιο του μεταβολισμού παρουσιάζονται αμέσως παρακάτω. (Hannink et al., 2002)

Φάση I του μεταβολισμού: Μετασχηματισμός του πρωτογενούς ρυπαντή σε μια πιο ενεργή μορφή

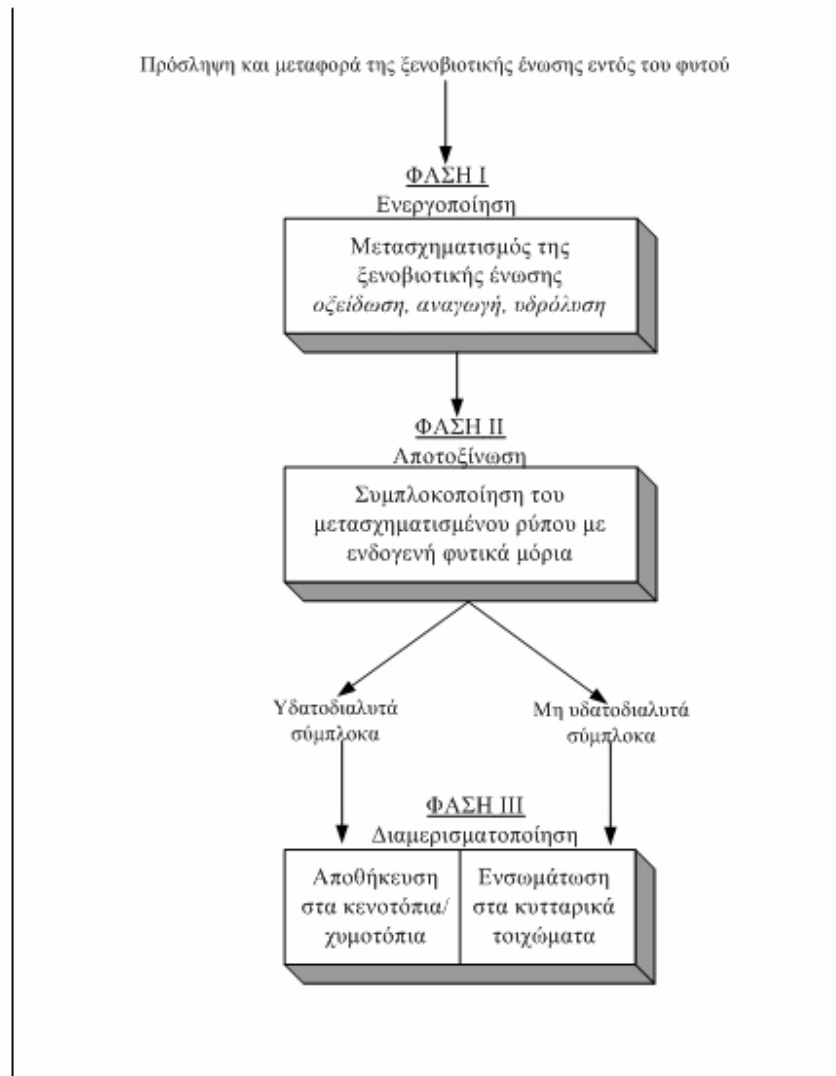
Συνίσταται σε αντιδράσεις μετασχηματισμού του ρυπαντή που προσλήφθηκε από το φυτό. Μέσω των αντιδράσεων αυτών επιτυγχάνεται εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στο μόριο του ρυπαντή προκειμένου να δημιουργηθούν ενεργά κέντρα σε αυτό, προετοιμάζοντάς το για το μετασχηματισμό της Φάσης II. Καθώς η αντιδραστικότητα του πρωτογενούς ρύπου ενισχύεται μέσω του μετασχηματισμού του, το πρώτο αυτό βήμα του μεταβολισμού καλείται και στάδιο ενεργοποίησης. Οι λειτουργικές ομάδες περιλαμβάνουν την αμινομάδα ($-NH_2$) το υδροξύλιο ($-OH$) και το σουλφιδρύλιο ($-SH$). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα – οξείδωση, αναγωγή ή υδρόλυση – καταλύονται από ένα ή περισσότερα ένζυμα, ενώ ο ρυθμός τους και το είδος τους εξαρτάται από το φυτικό είδος. Σε αυτό το στάδιο υπάρχει η πιθανότητα μετασχηματισμού του πρωτογενούς ρυπαντή σε ένα πιο τοξικό συστατικό. (Hannink et al., 2002)

Φάση II του μεταβολισμού: Αποτοξίνωση μέσω της συμπλοκοποίησης

Η ξενοβιοτική ουσία υφίσταται σε αυτή τη φάση συμπλοκοποίηση στο κυτταρόπλασμα με ένα ενδογενές υδρόφιλο μόριο όπως είναι η γλυκόζη και η γλουταθιόνη. Οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης καταλύονται από τα κατάλληλα ένζυμα (τρανσφεράσες). Τα προϊόντα της Φάσης II είναι πάντα μη τοξικά ή λιγότερο τοξικά από τον πρωτογενή ρυπαντή. Η συμπλοκοποίηση επομένως που λαμβάνει χώρα θεωρείται ότι δρα ευεργετικά, καθώς οδηγεί στην εξουδετέρωση της τοξικότητας του πρωτογενούς ρυπαντή. Για το λόγο αυτό το στάδιο αυτό αποκαλείται και στάδιο αποτοξίνωσης. Οι ενώσεις (σύμπλοκα) που προέρχονται από τη Φάση II χωρίζονται σε υδατοδιαλυτές και μη. Αυτή η κατηγοριοποίηση αναφέρεται στην ικανότητα ή όχι της ένωσης να εξαχθεί από τον ιστό του φυτού με τη χρήση κοινών διαλυτών. (Hannink et al., 2002)

Φάση III του μεταβολισμού: Αποθήκευση και ακινητοποίηση των συμπλόκων

Οι ξενοβιοτικές ενώσεις που ενώνονται με τα φυτικά μακρομόρια συνήθως σχηματίζουν υδατοδιαλυτά σύμπλοκα τα οποία με τη σειρά τους αποθηκεύονται στα κενοτόπια/χυμοτόπια στη Φάση III. Στην περίπτωση ωστόσο που τα σύμπλοκα δεν είναι υδατοδιαλυτά, ενσωματώνονται στα πολυμερή του φυτικού κυττάρου όπως είναι η λιγνίνη των κυτταρικών τοιχωμάτων, με αποτέλεσμα να δεσμεύονται εκεί (bound residue). Δεν υπάρχει σαφής ένδειξη ως προς το σε ποια κυτταρικά συστατικά ενσωματώνονται τα μη υδατοδιαλυτά σύμπλοκα. Ωστόσο, από τους περισσότερους ερευνητές θεωρείται ότι η ενσωμάτωση γίνεται κυρίως στα κυτταρικά τοιχώματα. (Hannink et al., 2002)



Σχήμα 8: Γενικό σχήμα του μεταβολισμού των ξενοβιοτικών ενώσεων από τα φυτά. (Πηγή: Hannink et al., 2002)

2.5 Φυτοτοξικότητα του TNT

Η ικανότητα εξυγίανσης που διαθέτει ένα συγκεκριμένο φυτικό είδος εξαρτάται από την αντοχή του στον ρυπαντή (Hannink et al., 2002). Για το λόγο αυτό, τα όρια φυτοτοξικότητας των εκρηκτικών έχουν ερευνηθεί στην κατά τη βλάστηση των φυτών αλλά και σε ώριμα φυτά. Η τοξικότητα του TNT σε όλα τα φυτά εκδηλώνεται με την αλλαγή του χρώματός τους από πράσινο σε κίτρινο ή καφέ σε περίπτωση μεγάλης τοξικότητας και με την παρεμπόδιση της φυσιολογικής τους ανάπτυξης (Pavlostathis et al., 1998). Ο ακριβής μηχανισμός της τοξικότητας του TNT δεν έχει ακόμα προσδιοριστεί και αποτελεί αντικείμενο της σύγχρονης έρευνας. Συγκρίσεις μεταξύ των διαφόρων μελετών που έχουν διεξαχθεί είναι δύσκολο να γίνουν, καθώς είναι

διαφορετική η χρησιμοποιούμενη κάθε φορά ποσότητα φυτικής βιομάζας, είναι διαφορετικές οι συνθήκες ανάπτυξης των φυτών και ο τρόπος που προσλαμβάνεται ο ρυπαντής από το φυτό (υδροπονικές μελέτες ή έδαφος). Η φυτοτοξικότητα εξαρτάται από το φυτικό είδος (Scheidemann et al., 1998) και επηρεάζεται επίσης από παράγοντες όπως το στάδιο ανάπτυξης του φυτού και η βιοδιαθεσιμότητα του ρυπαντή.

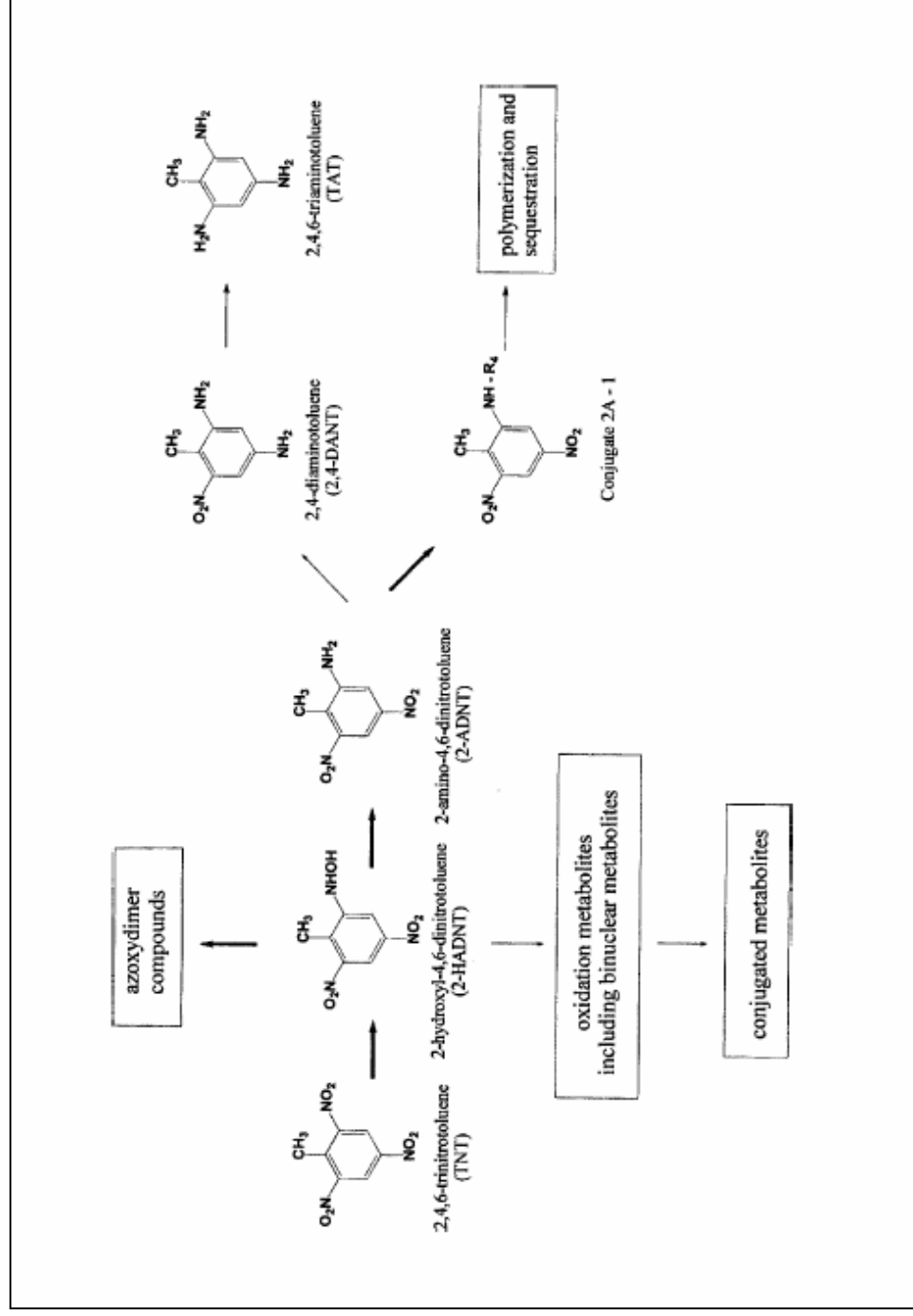
2.6 Μεταβολισμός εκρηκτικών από τα φυτά

Πρόσληψη και αρχική μετατροπή του TNT από τα φυτά

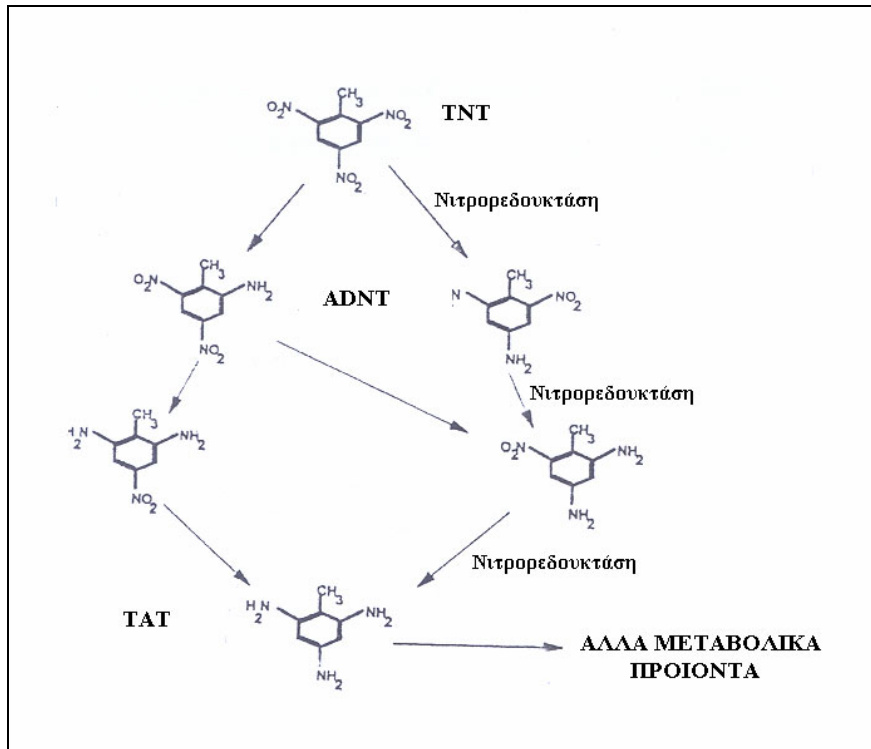
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα φυτά δεν χρησιμοποιούν τις ξενοβιοτικές ενώσεις ως πηγή άνθρακα. Ωστόσο, η πρόσληψη εκρηκτικών, όπως είναι το TNT, από τα φυτά έχει διαπιστωθεί σε διάφορες μελέτες. Απευθείας συμπλοκοποίηση του TNT με τα μακρομόρια των φυτών δεν είναι πιθανή, καθώς το TNT δεν περιέχει στο μόριό του τις απαραίτητες για τη συμπλοκοποίηση λειτουργικές ομάδες (Burken et al., 2000). Επομένως, καθίσταται αναγκαίος ο αρχικός μετασχηματισμός του (Φάση I του μεταβολισμού).

Η αναγωγή του TNT είναι η συνηθέστερα παρατηρούμενη αντίδραση μετασχηματισμού του από τα φυτά (Burken et al., 2000). Τα μεταβολικά προϊόντα που περιέχουν μια μόνο αμινομάδα (2 – αμινο – 4,6 – δινιτροτολουόλιο και 4 – αμινο – 2,6 – δινιτροτολουόλιο) είναι αυτά που παρατηρούνται συνήθως. Έχει παρατηρηθεί, συγκρίνοντας τις διάφορες πειραματικές μελέτες μεταξύ τους, ότι τα μεταβολικά προϊόντα της αερόβιας αναγωγής του TNT τόσο από χερσαία όσο και από υδροχαρή φυτά είναι στις περισσότερες περιπτώσεις τα ίδια. Πολλά από τα πειράματα ωστόσο δεν γίνονται υπό αποστειρωμένες συνθήκες. Επειδή υπάρχει το ενδεχόμενο αποικοδόμησης του TNT και στη ζώνη της ριζόσφαιρας, είναι σημαντικό τα πειράματα που διεξάγονται να λαμβάνουν χώρα σε αποστειρωμένες συνθήκες προκειμένου να είναι δυνατή η ανάλυση του μεταβολισμού του TNT αποκλειστικά από τα φυτά (Hannink et al., 2002).

Αν και η χρήση υδρόβιων φυτών για την εξυγίανση ρυπασμένων με TNT τοποθεσιών παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, ωστόσο στην παρούσα εργασία εστιάζομαστε στη χρήση χερσαίων φυτών. Για το λόγο αυτό δεν θα γίνει από εδώ και στο εξής καμία αναφορά στα υδρόβια φυτά.



Σχήμα 9: Προτεινόμενα μονοπάτια μετασχηματισμού του 2,4,6 - TNT από τα φυτά. Τα χημικά χαρακτηρισμένα μεταβολικά προϊόντα ακολουθούν τα έντονα μαύρα βέλη. Το σύμπλοκο 2A - 1 προκύπτει με συμπλοκοποίηση στο R₄, ένα μη προσδιορισμένο σάκχαρο φυτικής προέλευσης. (Πηγή: Hannink et al., 2002)



Σχήμα 10: Προτεινόμενο μεταβολικό μονοπάτι του TNT στο φυτικό είδος *Populus* (λεύκα). Η διάσπαση του TNT οδηγεί στο σχηματισμό ADNT και TAT. (Πηγή: Medina and McCutcheon, 1996)

Η οξείδωση, αν και αποτελεί την κυρίαρχη αντίδραση μετασχηματισμού στην περίπτωση των μικροβιοκτόνων καθώς και των ζιζανιοκτόνων, δεν φαίνεται να είναι ο μηχανισμός στην περίπτωση του TNT. Μόλις πρόσφατα ερευνήθηκε για πρώτη φορά το ενδεχόμενο της οξείδωσης και για την περίπτωση του TNT από τους Bhadra et al. (Bhadra et al., 1999a). Μέχρι σήμερα, αυτή η αναφορά αποτελεί τη μοναδική έρευνα της οξείδωσης του TNT που προσλαμβάνεται από τα φυτά. Σύμφωνα με αυτή, έξι διαφορετικά μεταβολικά προϊόντα της οξείδωσης του TNT απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν, ωστόσο τα μεταβολικά μονοπάτια είναι σε μεγάλο βαθμό υποθετικά και η τύχη και η κινητική της οξείδωσης δεν έχουν ακόμα διευκρινισθεί.

Συμπλοκοποίηση και αποθήκευση του TNT και των μεταβολικών του προϊόντων

Τόσο η συμπλοκοποίηση όσο και η αποθήκευση εντός των φυτών έχουν διαπιστωθεί στην περίπτωση του TNT και των μεταβολικών του προϊόντων. Λαμβάνοντας επομένως υπόψη ότι τελικά δεσμεύεται και ακινητοποιείται το TNT και τα μεταβολικά του προϊόντα στον φυτικό ιστό (bound residue), αυτό είναι ενθαρρυντικό για την εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης καθώς οι συγκεκριμένοι ρύποι καθίστανται λιγότερο βιοδιαθέσιμοι. Ωστόσο, η ακριβής φύση των συμπλόκων δεν έχει ακόμα διευκρινιστεί. (Hannink et al., 2002)

Πίνακας 7: Σύνοψη βιβλιογραφικών αναφορών μετασχηματισμού του 2,4,6 – TNT από χερσαία φυτά.

Φυτικό Είδος	Αρχική Συγκέντρωση 2,4,6 - TNT	Πειραματικές Συνθήκες	Προϊόντα Μεταβολισμού	Βιβλιογραφική Αναφορά
<i>Cyperus esculentus</i> (κύπερη-νομευτικό φυτό)	20mg/L	Υδροπονική καλλιέργεια χωρίς αποστείρωση	4 – HADNT & ADNTs	Palazzo & Legget, 1986
<i>Phaseolus vulgaris</i> (φασολιά)	10ppm (10mg/L)	Υδροπονική καλλιέργεια χωρίς αποστείρωση	2 & 4 – ADNTs, σύμπλοκα αποτελούμενα μερικώς από 2 & 4 ADNTs	Harvey et al., 1990
<i>Allium schoenoprasum</i> (πράσο)	0,1 έως 10mg/L	Υδροπονική καλλιέργεια χωρίς αποστείρωση	2 & 4 – ADNTs	Gorge et al., 1994
<i>Medicago sativa</i> (κοινή μηδική)	0,1 έως 10mg/L	Υδροπονική καλλιέργεια χωρίς αποστείρωση	2 - ADNT	Gorge et al., 1994
<i>Phaseolus vulgaris</i> (φασολιά)	10mg/g εδάφους	Πείραμα σε μη αποστειρωμένο έδαφος	2 & 4 – ADNTs	Scheidemann et al., 1998
<i>Lupinus angustifolius</i> (λούπινο-ψυχανθές)	10mg/g εδάφους	Πείραμα σε μη αποστειρωμένο έδαφος	4 – ADNT	Scheidemann et al., 1998
<i>Phacelia sericea</i> (φουμαριά)	10mg/g εδάφους	Πείραμα σε μη αποστειρωμένο έδαφος	2 & 4 – ADNTs	Scheidemann et al., 1998
<i>Triticum aestivum</i> (σιτάρι)	10mg/g εδάφους	Πείραμα σε μη αποστειρωμένο έδαφος	2 – ADNT	Scheidemann et al., 1998
<i>Lolium perenne</i> (λόλιο-αγρωστώδες φυτό)	10mg/g εδάφους	Πείραμα σε μη αποστειρωμένο έδαφος	2 – ADNT	Scheidemann et al., 1998
<i>Alopecurus pratensis</i> (αλωπεκουράς-αγρωστώδες φυτό)	10mg/g εδάφους	Πείραμα σε μη αποστειρωμένο έδαφος	2 – ADNT	Scheidemann et al., 1998
<i>Bromus inermis</i> (γρασίδι)	10mg/g εδάφους	Πείραμα σε μη αποστειρωμένο έδαφος	2 & 4 – ADNTs	Scheidemann et al., 1998
<i>Festuca rubra</i> (αγρωστώδες νομευτικό φυτό)	10mg/g εδάφους	Πείραμα σε μη αποστειρωμένο έδαφος	2 & 4 – ADNTs	Scheidemann et al., 1998
<i>Medicago sativa</i> (κοινή μηδική)	10mg/g εδάφους	Πείραμα σε μη αποστειρωμένο έδαφος	2 & 4 – ADNTs	Scheidemann et al., 1998
<i>Phleum pratense</i> (φλέος ο λειμώνιος-αγρωστώδες νομευτικό φυτό)	10mg/g εδάφους	Πείραμα σε μη αποστειρωμένο έδαφος	2 & 4 – ADNTs	Scheidemann et al., 1998
<i>Daucus carota</i> (καρότο)	1 έως 200mg/kg εδάφους	Ρυπασμένο έδαφος, μη αποστειρωμένο	2 & 4 – ADNTs, 2,4 – DNT & 2,6 - DNT	Schneider et al., 1996
<i>Raphanus sativa</i>	1 έως	Ρυπασμένο	2 & 4 – ADNTs,	Schneider et al.,

Κεφάλαιο 2^ο: Βασικά χαρακτηριστικά του TNT, υφιστάμενοι τρόποι απορρύπανσης περιβάλλοντος και η δυνατότητα για φυτοεξυγίανση

(ραπάνι)	200mg/kg εδάφους	έδαφος, μη αποστειρωμένο	2,4 – DNT & 2,6 - DNT	1996
<i>Brassica oleraceae</i> (λαχανίδα)	1 έως 200mg/kg εδάφους	Ρυπασμένο έδαφος, μη αποστειρωμένο	2 & 4 – ADNTs, 2,4 – DNT & 2,6 - DNT	Schneider et al., 1996
<i>Valerianella locusia</i> (βαλεριανίδες- φαρμακευτικά φυτά)	1 έως 200mg/kg εδάφους	Ρυπασμένο έδαφος, μη αποστειρωμένο	2 & 4 – ADNTs, 2,4 – DNT & 2,6 - DNT	Schneider et al., 1996
<i>Phaseolus vulgaris</i> (φασολιά)	1 έως 200mg/kg εδάφους	Ρυπασμένο έδαφος, μη αποστειρωμένο	2 & 4 – ADNTs, 2,4 – DNT & 2,6 - DNT	Schneider et al., 1996
<i>Phaseolus vulgaris</i> (φασολιά)	10mg/L	Υδροπονική καλλιέργεια χωρίς αποστείρωση	2 & 4 – ADNTs, 2,4 – DNT & 2,6 - DNT	Schneider et al., 1996
<i>Catharanthus roseus</i> (αγριολίτσα ή βίγκα- καλλωπιστικό φυτό)	100g/L	Αποστειρωμένη καλλιέργεια φυτικού ιστού	2 & 4 – ADNTs	Hudges et al., 1997
<i>Catharanthus roseus</i> (αγριολίτσα ή βίγκα- καλλωπιστικό φυτό)	25 – 31 mg/L	Υδροπονική καλλιέργεια με αποστείρωση	2 & 4 – ADNTs, σύμπλοκα TNT – 1 & 4 – ADNT – 1 (spectroscopically similar to 4 ADNT), TNT – 2 & 2 – ADNT – 1 (spectroscopically similar to 2 ADNT)	Bhadra et al., 1999b
<i>Catharanthus roseus</i> (αγριολίτσα ή βίγκα- καλλωπιστικό φυτό)	25 mg/L	Υδροπονική καλλιέργεια με αποστείρωση	2 & 4 – ADNTs, σύμπλοκα TNT – 1 & 4 – ADNT – 1	Wayment et al., 1999
<i>Populus</i> sp. Deltoids x <i>nigra</i> DN34 (υβρίδια λεύκας)	0.14 mmols/L (32 mg/L)	Υδροπονική καλλιέργεια με αποστείρωση	2 & 4 – ADNTs, 2,4 – DANT, πολικά προϊόντα	Thompson et al., 1998
<i>Bromus inermis</i> <i>Leyss</i> (γρασίδι)	36 mg/L in sand solution	Καλλιέργεια σε άμμο με αποστείρωση	2 & 4 – ADNTs	Sun et al., 2000

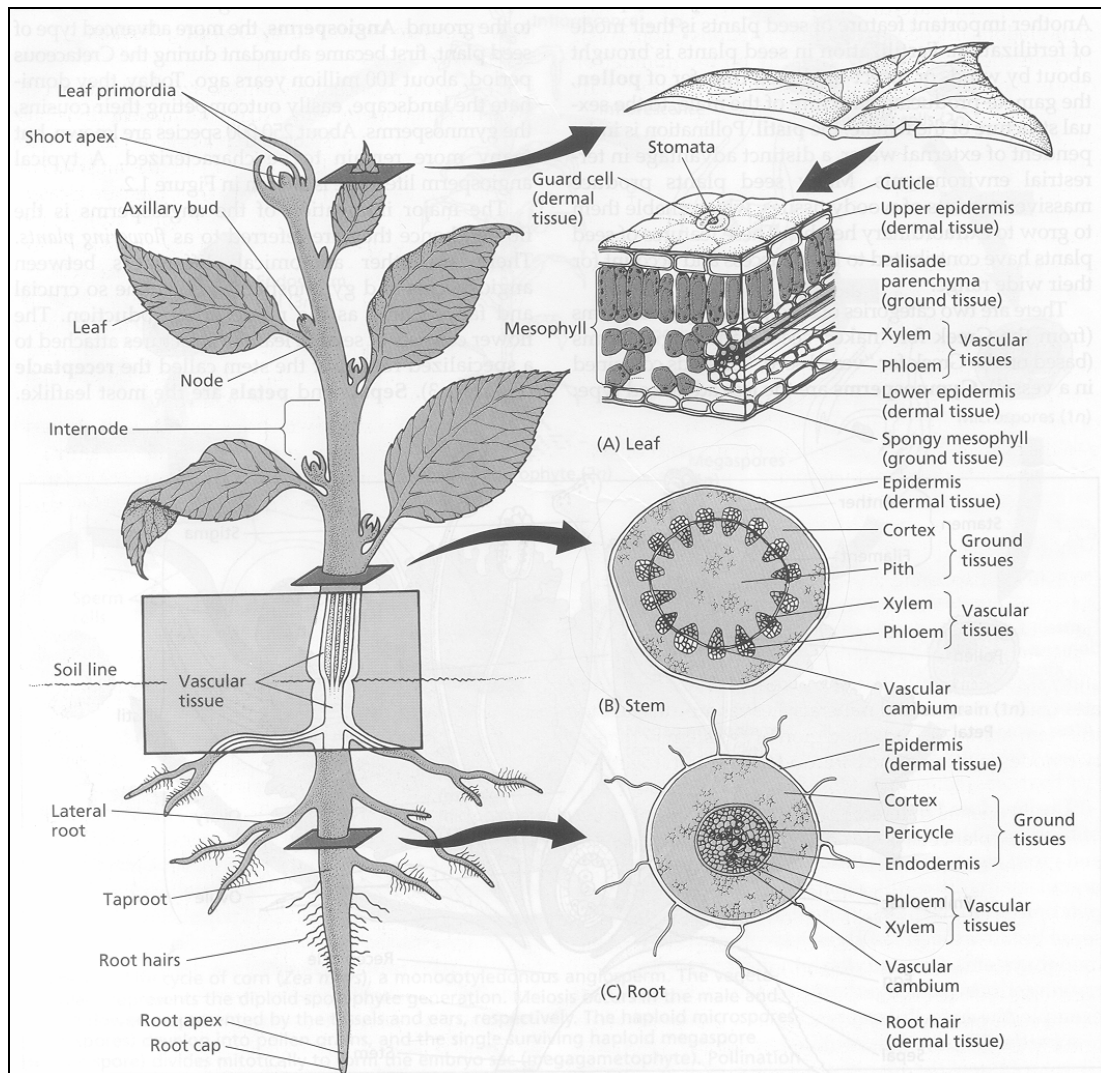
3. Βασικά χαρακτηριστικά της μορφολογίας και της φυσιολογίας των φυτών

Προκειμένου να γίνουν κατανοητοί οι μηχανισμοί πρόσληψης και μεταφοράς ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά, είναι σημαντική η απόκτηση βασικών γνώσεων που αφορούν τη μορφολογία και τη φυσιολογία των φυτών. Κρίνεται επομένως σκόπιμη μια συνοπτική αναφορά στη βασική δομή των φυτών καθώς και στις σημαντικότερες λειτουργίες τους (διακίνηση ύδατος, θρεπτικών συστατικών, προϊόντων φωτοσύνθεσης), δεδομένου ότι η διαμερισματοποίηση στο μαθηματικό μοντέλο που ακολουθεί σε επόμενο κεφάλαιο έγινε με βάση τη μορφολογία των φυτών, ενώ οι ροές μεταξύ των διαφόρων διαμερισμάτων βασίστηκαν στις κύριες λειτουργίες των φυτών.

3.1 Βασικά χαρακτηριστικά της μορφολογίας των φυτών

Παρά την προφανή ποικιλομορφία μεταξύ των διαφόρων φυτικών ειδών, όλα τα φυτά έχουν την ίδια βασική δομή (Σχήμα 11). Το φυτικό σώμα, όπως είναι γνωστό, αποτελείται από τρία κύρια όργανα: τη ρίζα, το βλαστό και το φύλλωμα. Η ρίζα αγκυροβολεί το φυτό, του εξασφαλίζει ύδωρ και ανόργανα θρεπτικά στοιχεία. Ο βλαστός αναλαμβάνει τη δημιουργία και την υποστήριξη των φύλλων, των ανθέων και των καρπών. Αποτελεί επίσης τη γέφυρα μεταφοράς μεταξύ του υπόγειου τμήματος (ρίζα) και των υπέργειων οργάνων. Τέλος, η πρωταρχική λειτουργία των φύλλων είναι η φωτοσύνθεση. (Βαρδαβάκης, 1996)

Κάθε ένα από τα τρία κύρια όργανα του φυτικού σώματος αποτελείται από ιστούς, δηλαδή από ομάδες ειδικευμένων ομοειδών κυττάρων που έχουν κοινή προέλευση, δομή και λειτουργία. Τρεις είναι οι κύριες ομάδες ιστών: ο αγωγός ιστός (φλοίωμα και ξύλωμα), ο θεμελιώδης ιστός (παρέγχυμα, κολλέγχυμα και σκληρέγχυμα) και ο επιδερμικός ιστός (επιδερμίδα και περιδερμα). (Βαρδαβάκης, 1996)



Σχήμα 11: Απεικόνιση της δομής ενός τυπικού δικοτυλήδονου φυτού, όπου παρουσιάζονται κάθετες τομές του φύλλου (A), του βλαστού (B) και της ρίζας (C). (Πηγή: Taiz and Zeiger, 1998)

3.2 Βασικά χαρακτηριστικά της φυσιολογίας των φυτών

3.2.1 Η διαπνοή στα φυτά

Η κύρια διεργασία που σχετίζεται με το ύδωρ σε κάθε φυτό είναι η απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων ύδατος από το έδαφος και η μεταφορά του σε όλη την μάζα του φυτού έως την τελική απώλειά του στο περιβάλλον με τη μορφή υδρατμών. Από όλη την ποσότητα του απορροφούμενου ύδατος, ποσοστό λιγότερο από 5% απαιτείται πραγματικά για την ανάπτυξη του φυτού, ενώ ακόμα μικρότερη ποσότητα

χρησιμοποιείται στις βιοχημικές διεργασίες που πραγματοποιούνται σε αυτό. Το φαινόμενο αυτό κατά το οποίο μια ποσότητα ύδατος διέρχεται μέσα από το φυτό και απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή υδρατμών αποκαλείται διαπνοή. Η απώλεια του διαπνεόμενου ύδατος γίνεται με το φαινόμενο της διάχυσης διαμέσου της επιφάνειας των φύλλων. Δρώσα δύναμη είναι η διαφορά της συγκέντρωσης των υδρατμών εντός του φύλλου και της συγκέντρωσης των υδρατμών του εξωτερικού αέρα (δηλαδή της ατμόσφαιρας), που εκφράζεται ως $C_{WV(leaf)} - C_{WV(air)}$. (Hopkins, 1995)

Πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση της διαπνοής των φυτών. Σε όλη τη διάρκεια ζωής ενός φυτού, ποσότητα ύδατος ισοδύναμη με 100 φορές το φυσικό του βάρος είναι δυνατό να εξατμιστεί μέσω των στοματίων της επιφάνειας των φύλλων στην ατμόσφαιρα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι έχει διαπιστωθεί πως ένας σφένδαμος ύψους 14.5m μπορεί να διαπνεύσει έως και 225L ύδατος την ώρα. Επίσης υπολογίζεται ότι στα πυκνά δάση των Απαλλαχίων Ορέων στις Η.Π.Α., το ένα τρίτο της ετήσιας κατακρήμνισης απορροφάται από τα φυτά, επιστρέφοντας ουσιαστικά στην ατμόσφαιρα με τη μορφή υδρατμών. (Hopkins, 1995)

3.2.2 Η μεταφορά του ύδατος εντός των φυτών: Βασικοί μηχανισμοί

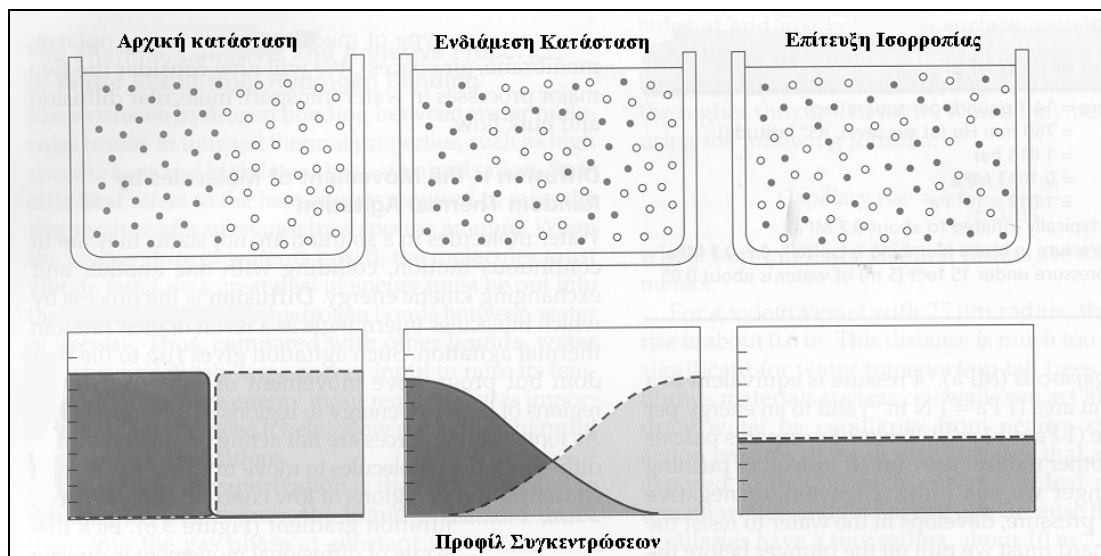
Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα στη φυσιολογία των φυτών είναι η πλήρης κατανόηση των μηχανισμών της μεταφοράς του ύδατος στο κύτταρο ή από το έδαφος σε όλο τον όγκο του φυτού και στη συνέχεια στην ατμόσφαιρα. Οι μηχανισμοί της μεταφοράς κατατάσσονται σε ενεργητικούς και παθητικούς, ανάλογα με την δαπάνη ή όχι ενέργειας μεταβολισμού. Πολλές φορές είναι δύσκολος ο διαχωρισμός της ενεργούς από την παθητική μεταφορά, όμως είναι αποδεδειγμένο ότι η μεταφορά του ύδατος στα διάφορα τμήματα του φυτού είναι παθητική. Δεν υπάρχει καμία ένδειξη ότι κατά την μεταφορά του ύδατος απαιτείται ενέργεια μεταβολισμού. Η παθητική μεταφορά σχεδόν όλων των ουσιών οφείλεται σε έναν από τους δύο εμπλεκόμενους μηχανισμούς: στη ροή μάζας (bulk flow ή mass flow) ή στη διάχυση (diffusion). Στην περίπτωση του νερού, πρέπει να συμπεριληφθεί και μια ειδική περίπτωση διάχυσης, η όσμωση.

Ροή μάζας (bulk flow)

Ροή μάζας είναι η συνολική κίνηση ομάδων μορίων, που οφείλεται στην ύπαρξη κλίσης πίεσης. Η κίνηση του ύδατος με αυτό τον τρόπο είναι καθημερινή πραγματικότητα, όπως το νερό σε ένα ποτάμι που ρέει εξαιτίας της υδροστατικής πίεσης που οφείλεται στην βαρύτητα. Στην περίπτωση των φυτών, η ροή μάζας είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός, υπεύθυνος για τη μεταφορά του νερού σε μεγάλες αποστάσεις μέσω του ξυλώματος. Επίσης, σε αυτό το μηχανισμό οφείλεται η κίνηση του ύδατος στο έδαφος. (Taiz and Zeiger, 1998)

Διάχυση

Διάχυση είναι η κατευθυνόμενη κίνηση μορίων από μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσής τους σε μια περιοχή χαμηλής συγκέντρωσής τους, που πραγματοποιείται εξαιτίας της τυχαίας θερμικής τους κίνησης. Ενώ στη ροή μάζας δρώσα δύναμη είναι η κλίση πίεσης, στην περίπτωση της διάχυσης δρώσα δύναμη είναι η κλίση συγκέντρωσης. Η διάχυση αποτελεί έναν πολύ σημαντικό μηχανισμό στην πρόσληψη και διανομή του νερού, των αερίων και των διαλυμένων ουσιών για κάθε φυτό. Η διάχυση έχει μεγάλη συμβολή στην παροχή διοξειδίου του άνθρακα για τη φωτοσύνθεση, καθώς και στην αποβολή ύδατος (υδρατμών) από τα φύλλα του φυτού, κάτι που έχει ήδη αναφερθεί.



Σχήμα 12: Απεικόνιση του φαινομένου της διάχυσης μεταξύ δύο περιοχών διαφορετικής συγκέντρωσης. Με την πάροδο του χρόνου τα δύο διαφορετικά είδη μορίων κατανέμονται ομοιόμορφα οπότε και επέρχεται ισορροπία, με αποτέλεσμα να σταματά να υφίσταται το φαινόμενο της διάχυσης. (Πηγή: Taiz and Zeiger, 1998)

Μεταφορά των θρεπτικών στοιχείων μέσω μεμβρανών

Το ζήτημα της μεταφοράς των θρεπτικών μέσα από τις μεμβράνες των κυττάρων έχει απασχολήσει τους επιστήμονες για πολλά χρόνια. Οι τρεις κύριες θεωρίες που έχουν προταθεί είναι: η απλή διάχυση, η διευκολυνόμενη διάχυση και η ενεργή μεταφορά. Οι θεωρίες αυτές αποδεικνύονται εξαιρετικά χρήσιμες στην κατηγοριοποίηση και ερμηνεία των εργαστηριακών παρατηρήσεων. (Hopkins, 1995)

Η απλή διάχυση είναι ουσιαστικά ο μηχανισμός που ποσοτικοποίησε ο Fick. Αναφέρεται στην προσανατολισμένη μεταφορά ποσότητας ουσίας από μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης. Επειδή η εξωτερική μεμβράνη είναι λιπιδικής φύσεως, τα μη πολικά μόρια έχουν την τάση να την διαπερνούν αρκετά γρήγορα. Έτσι ο συντελεστής διαπερατότητας αντικατοπτρίζει την λιποδιαλυτότητα των διαχεόμενων μορίων. Λίγες ενώσεις δεν παρουσιάζουν πολικότητα και είναι απαραίτητες από βιολογικής πλευράς, όπως το O_2 , το CO_2 και η NH_3 . Το νερό επίσης παρά την υψηλή του πολικότητα διαχέεται μέσω των λιπιδικών μεμβρανών, εξαιτίας της ουδετερότητας του μορίου του και του πολύ μικρού του μοριακού βάρους. (Hopkins, 1995)

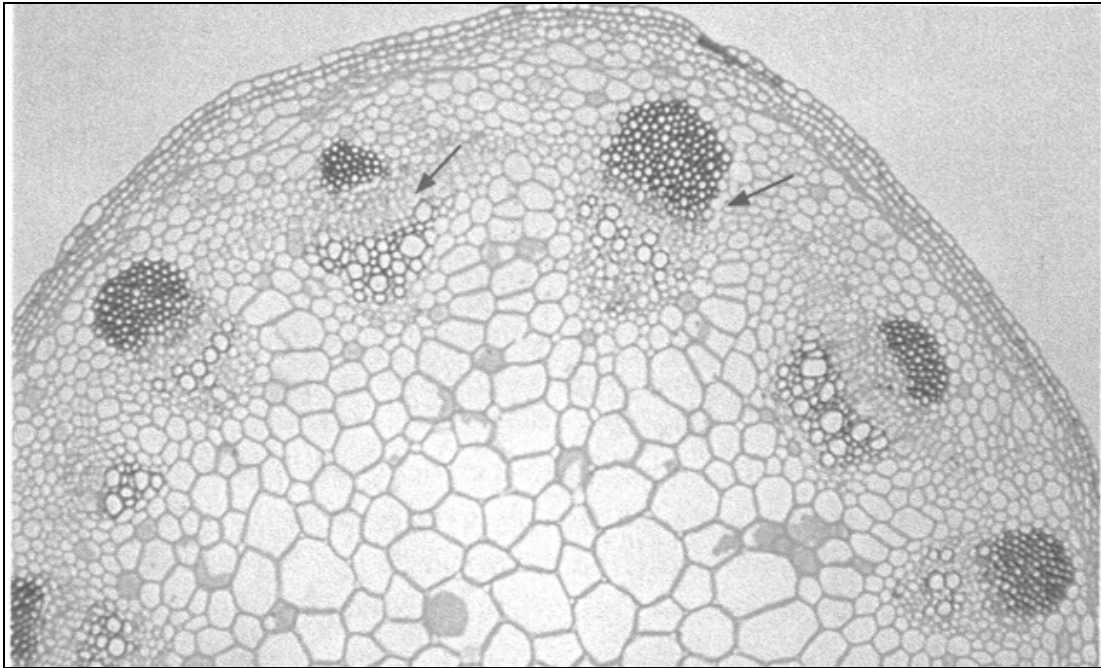
Η διευκολυνόμενη διάχυση οφείλεται στην παρουσία ενός μεγάλου αριθμού πρωτεϊνών μεταφοράς που υπάρχουν στην λιπιδική μεμβράνη των κυττάρων. Οι πρωτεΐνες αυτές διευκολύνουν την διάχυση των ιόντων ή των φορτισμένων μορίων μέσα από τις μεμβράνες. Η κατεύθυνση της μεταφοράς καθορίζεται από την διαφορά της συγκέντρωσης (για αφόρτιστη διαλυμένη ουσία) ή από το ηλεκτροχημικό δυναμικό (για ιόντα). Η μεταφορά με διάχυση είτε απλή είτε διευκολυνόμενη είναι παθητική διεργασία, δηλαδή δεν απαιτείται άμεση εισροή ενέργειας μεταβολισμού. Συνεπώς ο μηχανισμός αυτός δεν οδηγεί σε συσσώρευση της διαλυμένης ουσίας. (Hopkins, 1995)

Η ενεργή μεταφορά οδηγεί σε συσσώρευση της ουσίας μέσα στο κύτταρο, κινούμενη αντίθετα με την βαθμίδα της συγκέντρωσης ή του ηλεκτροχημικού δυναμικού. Η ενέργεια για αυτήν την διεργασία προέρχεται από την υδρόλυση του ATP. Η φύση του μηχανισμού αυτού είναι τέτοια που συχνά αναφέρεται και σαν «αντλία», εξαιτίας της δυνατότητας μεταφοράς ουσιών αντίθετα με την φυσική φορά. (Hopkins, 1995)

3.3 Οι αγωγοί των φυτών

Το αγωγό σύστημα των φυτών αποτελείται από

- το ξύλωμα ή αλλιώς τον αγγειώδη ιστό (xylem) και
- το φλοίοωμα ή αλλιώς τον ηθμώδη ιστό (phloem)

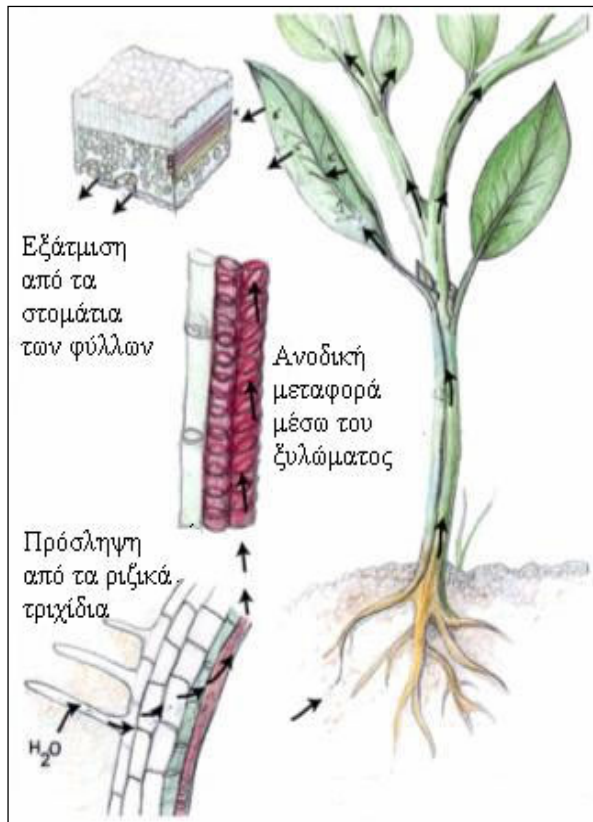


Εικόνα 1: Διάταξη των ηθμαγγειωδών αγωγών δεσμίδων (↗) του πρωτογενούς βλαστού στα δικοτυλήδονα φυτά: πρωτογενές ξύλωμα (*), φλοίοωμα (*) και το παρεμβλλόμενο κάμβιο, εγκάρσια τομή βλαστού *Medicago sp.* (Μηδική). Οπτικό μικροσκόπιο, x30. (Πηγή: Ψαράς, 1998)

Οι δύο αυτοί αγωγοί (ιστοί σωληνοειδούς μορφής) έχουν κυρίως το ρόλο της διανομής του ύδατος, των θρεπτικών συστατικών και των προϊόντων της φωτοσύνθεσης, καθώς εντός τους διακινούνται ελεύθερα οι φυτικοί χυμοί από στοιχείο σε στοιχείο. Συμβάλλουν αποφασιστικά στην επιβίωση του φυτού, διασφαλίζοντας την κανονική ενυδάτωση όλων των κυττάρων του φυτικού σώματος και την αντικατάσταση των απωλειών σε υγρασία. (Taiz and Zeiger, 1998)

Πιο συγκεκριμένα, το ξύλωμα μεταφέρει το ύδωρ και διαλυμένα θρεπτικά συστατικά από το ριζικό σύστημα του φυτού στα υπεδάφια τμήματά του, ενώ το φλοίοωμα μεταφέρει τα προϊόντα της φωτοσύνθεσης από τα φύλλα προς το βλαστό και τη ρίζα. Εκτός από τα προϊόντα της φωτοσύνθεσης, το φλοίοωμα ανακατανέμει το ύδωρ και διάφορα άλλα συστατικά σε όλο το φυτό. (Taiz and Zeiger, 1998)

3.3.1 Μεταφορά συστατικών δια μέσου του ξυλώματος



Το ξύλωμα (αγγειώδης ιστός) αποτελεί και αυτό έναν σύνθετο ιστό ως προς τη δομή και τη λειτουργία του, στον οποίο πραγματοποιείται η μεταφορά του ύδατος (τραχειοειδή κύτταρα), η αποθήκευση θρεπτικών συστατικών (παρέγχυμα) και η στήριξη του φυτικού τμήματος στο οποίο ανήκει (μηχανικά κύτταρα όπως τα σκληρίδια). Η μεταφορά ύδατος ακολουθεί τη φορά που παρουσιάζεται στην εικόνα και γίνεται μέσω του μηχανισμού της ροής μάζας (bulk flow) με δρώσα δύναμη την κλίση πίεσης. Πιο συγκεκριμένα, η ανοδική κίνηση του ύδατος συμβαίνει προκειμένου να αντικατασταθεί η απώλεια υγρασίας λόγω διαπνοής στα φύλλα. Η απώλεια αυτή ύδατος έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη αρνητικής πίεσης στα φύλλα, που ωθεί το ύδωρ να κινηθεί ανοδικά. (Taiz and Zeiger, 1998)

Σχήμα 13: Μεταφορά του εδαφικού ύδατος από τη ρίζα στο φύλλωμα διαμέσου του ξυλώματος. Οι διαλυμένοι στο εδαφικό ύδωρ ρύποι που προσλαμβάνονται από το ριζικό πλέγμα του φυτού ακολουθούν την ίδια διαδρομή, αφού συµμεταφέρονται με το ρεύμα της διαπνοής. (Πηγή: Taiz and Zeiger, 1998)

3.3.2 Μεταφορά συστατικών δια μέσου του φλοιώματος

Το φλοιώμα (ηθμώδης ιστός) αποτελείται από ένα σύμπλεγμα κυττάρων το οποίο χρησιμεύει τόσο δομικά όσο και λειτουργικά. Τα προϊόντα της φωτοσύνθεσης που διακινούνται μέσω του φλοιώματος δεν μεταφέρονται αποκλειστικά ανοδικά ή καθοδικά και δεν μεταφέρονται λόγω της επίδρασης της βαρύτητας. Έχει διαπιστωθεί

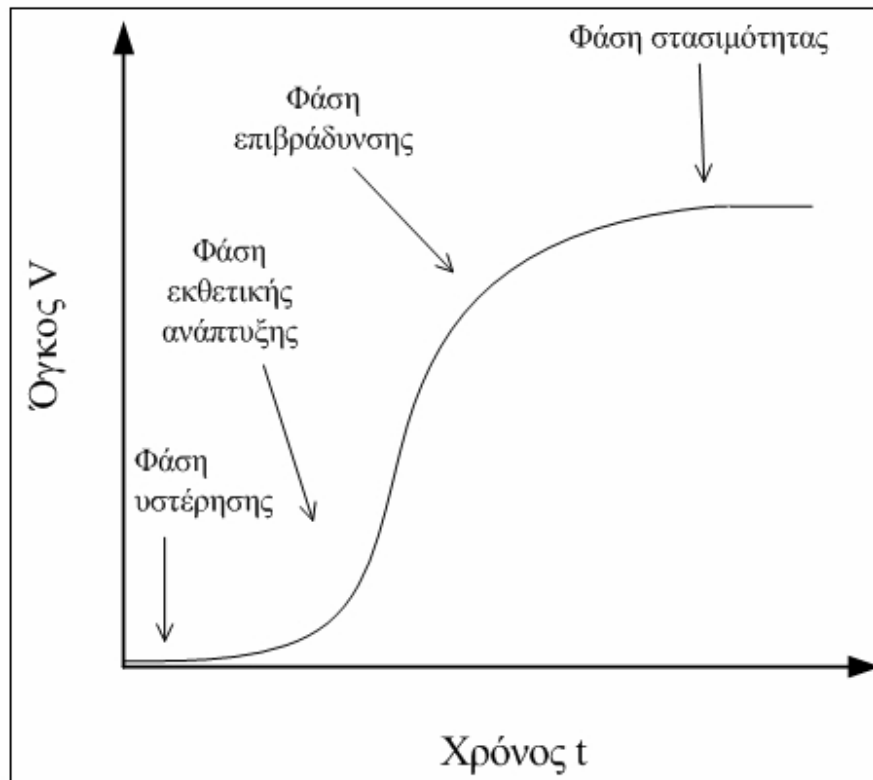
ότι μετακινούνται από τις περιοχές σύνθεσής τους που αποκαλούνται πηγές (sources) στις περιοχές μεταβολισμού ή αποθήκευσής τους που αποκαλούνται δεξαμενές (sinks) [\Rightarrow source to sink pathway]. Οι πηγές περιλαμβάνουν φυτικά όργανα που μπορούν να φωτοσυνθέσουν περισσότερο από ό,τι απαιτείται για την ικανοποίηση των αναγκών τους, με τυπικό παράδειγμα τα ωριμασμένα φύλλα. Οι δεξαμενές περιλαμβάνουν μη – φωτοσυνθετικά όργανα και όργανα που δεν φωτοσυνθέτουν επαρκώς για να υποστηριχθεί η ανάπτυξη και ο μεταβολισμός τους, όπως είναι η ρίζα και οι αναπτυσσόμενοι καρποί. (Taiz and Zeiger, 1998)

Παθητικοί και ενεργητικοί μηχανισμοί έχουν προταθεί για την επεξήγηση της μεταφοράς συστατικών διαμέσου του φλοιώματος. Η θεωρία ωστόσο που έχει επικρατήσει και η οποία ανήκει στους παθητικούς μηχανισμούς είναι το μοντέλο της ροής λόγω πίεσης (pressure – flow model). Το μοντέλο αυτό προτάθηκε από τον Ernst Munch το 1930. Σύμφωνα με το μοντέλο, η δρώσα δύναμη που ωθεί τα διαλυμένα συστατικά να κινηθούν εντός του φλοιώματος είναι η κλίση οσμωτικής πίεσης, δηλαδή η διαφορά οσμωτικής πίεσης που αναπτύσσεται μεταξύ της πηγής και της δεξαμενής. (Taiz and Zeiger, 1998)

3.4 Η ανάπτυξη των φυτών

Η ανάπτυξη των φυτών, δηλαδή η αύξηση του όγκου τους, έχει διαπιστωθεί ότι ακολουθεί καμπύλη σιγμοειδούς μορφής (Taiz and Zeiger, 1998), σαν αυτή που παρουσιάζεται παρακάτω. Τα διαφορετικά στάδια ανάπτυξης που μπορούν να παρατηρηθούν είναι τα εξής (Taiz and Zeiger, 1998):

1. Φάση υστέρησης (lag phase) κατά τη διάρκειά της οποίας το φυτό συνθέτει τα απαραίτητα ένζυμα προκειμένου να μπορέσει να αναπτυχθεί
2. Φάση εκθετικής ανάπτυξης (exponential phase) οπότε και ο όγκος του φυτού αυξάνεται με υψηλό ρυθμό
3. Φάση επιβράδυνσης (declining growth phase) κατά τη διάρκεια της οποίας ο όγκος του φυτού συνεχίζει να αυξάνεται, αλλά με μικρότερο ρυθμό από ό,τι στην προηγούμενη φάση
4. Φάση στασιμότητας (stationary phase) οπότε ο όγκος του φυτού σταθεροποιείται



Σχήμα 14: Γενική μορφή της σιγμοειδούς καμπύλης ανάπτυξης των φυτών. (Πηγή: Taiz and Zeiger, 1998)

4. Μοντέλα πρόσληψης οργανικών ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά

4.1 Εισαγωγή στην έννοια του περιβαλλοντικού μοντέλου

Κατά καιρούς έχουν δοθεί διάφοροι ορισμοί στην έννοια του μοντέλου. Σύμφωνα με έναν από αυτούς (Harvey, 1969), τα μοντέλα είναι προσωρινές επινοήσεις, οι οποίες αναπαριστούν το πώς νομίζουμε ότι είναι ένα σύστημα ή το πώς οφείλει να είναι. Γενικά τα μοντέλα αποτελούν μια απλοποίηση της πραγματικότητας προκειμένου να αποκτηθεί πληρέστερη και σαφέστερη εικόνα σχετικά με τη δομή και τις αλληλεπιδράσεις των επιμέρους στοιχείων ενός υπό μελέτη συστήματος.

Η φιλοσοφία δημιουργίας ενός μαθηματικού μοντέλου αποτελεί αντικείμενο ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Σύμφωνα με ορισμένους ερευνητές, κατά την κατασκευή ενός μαθηματικού μοντέλου θα πρέπει να ακολουθείται η «αρχή της απλότητας» (simplicity concept), η οποία ορίζει ότι το μοντέλο οφείλει να περιγράφει μαθηματικά με όσο το δυνατόν απλούστερο τρόπο, το υπό μελέτη σύστημα. Μια άλλη φιλοσοφία (Bayesian philosophy) επιτρέπει προσωπικές κρίσεις σχετικά με το ειδικό βάρος εναλλακτικών μηχανισμών στη διαμόρφωση του μοντέλου και έρχεται σε αντίθεση με την άποψη ότι η μοντελοποίηση θα πρέπει να βασίζεται αποκλειστικά σε πειραματικά δεδομένα και όχι στις επικρατούσες αντιλήψεις σχετικά με τη δομή του υπό μελέτη συστήματος ('let the data speak for themselves' προσέγγιση). Είναι προφανές, όπως εξάλλου σε κάθε περίπτωση τόσο ακραίων απόψεων, ότι μια ικανοποιητική λύση βρίσκεται κάπου ενδιάμεσα. (Samiullah, 1990)

Όσον αφορά τα περιβαλλοντικά μοντέλα, σύμφωνα με τον Schnoor (Schnoor, 1996), είναι κατασκευάσματα που ποσοτικοποιούν χημικά, φυσικά ή βιολογικά φαινόμενα με στόχο τη μαθηματική περιγραφή της συμπεριφοράς ενός περιβαλλοντικού συστήματος. Το σύστημα είναι ένα κομμάτι του περιβάλλοντος που μας ενδιαφέρει να μελετήσουμε και το οποίο μπορεί να διαχωριστεί από το σύνολο με φυσικά ή ιδεατά όρια (Schnoor, 1996).

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

- Η μηχανιστική μέθοδος (Mechanistic/ deductive method), η οποία βασίζεται σε φυσικοχημικές και βιολογικές θεωρίες και διαδικασίες. Η μέθοδος αυτή στόχο έχει να ερμηνεύσει τα παρατηρούμενα φαινόμενα και τους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα στο υπό μελέτη περιβαλλοντικό σύστημα
- Η εμπειρική μέθοδος (Empiric/ data based method), η οποία βασίζεται σε δεδομένα πειραματικών μετρήσεων ή μετρήσεις πεδίου. Η μέθοδος αυτή στόχο έχει να περιγράψει τα παρατηρούμενα φαινόμενα χωρίς να γίνεται υπόθεση για το πώς αυτά προκλήθηκαν. Η εμπειρική μέθοδος είναι χρήσιμη στις περιπτώσεις όπου οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υπό μελέτη σύστημα είναι πολύπλοκες. Στα συστήματα αυτά είναι δύσκολη η λεπτομερής περιγραφή των φυσικοχημικών διεργασιών μέσω της μηχανιστικής προσέγγισης και για το λόγο

αυτό χρησιμοποιούνται εμπειρικές σχέσεις βασιζόμενες σε πειραματικές μετρήσεις.

Η ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων με τη μηχανιστική μέθοδο μπορεί να προσεγγιστεί με δύο διαφορετικούς τρόπους (Trapp and Matthies, 1998):

- Με την υδροδυναμική προσέγγιση (hydrodynamic/ flow mechanistic approach) η οποία στηρίζεται στα φαινόμενα μεταφοράς σε μία ή περισσότερες διαστάσεις, καταλήγοντας σε μερικές διαφορικές εξισώσεις.
- Με την προσέγγιση της κινητικής των αντιδράσεων (reaction kinetics approach) που εστιάζεται στους βιοχημικούς μετασχηματισμούς που υφίσταται μια οργανική ουσία στο περιβάλλον.

Τα περισσότερα μηχανιστικά μοντέλα σήμερα συνδυάζουν και τις δύο προσεγγίσεις (Trapp and Matthies, 1998).

4.2 Πρακτικές σωστής μοντελοποίησης

Η δημιουργία μοντέλων περιβάλλοντος είναι απαραίτητη για τρεις κυρίως λόγους (Schnoor, 1996):

- Για την απόκτηση γνώσεων σχετικά με τη μεταφορά και τη μετατροπή των χημικών ενώσεων στο περιβάλλον (⇒ εκτίμηση της «τύχης» των ρυπαντών στο περιβάλλον)
- Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων έκθεσης των ανθρώπων και των άλλων οργανισμών σε αυτές τις χημικές ενώσεις - ρύπους (⇒ εκτίμηση των επιπτώσεων των ρυπαντών στους ζώντες οργανισμούς, πρόληψη επικίνδυνων καταστάσεων)
- Για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς φυσικών και τεχνητών συστημάτων κάτω από διαφορετικές συνθήκες/ σενάρια (⇒ ορθότερη διαχείριση φυσικών και τεχνητών συστημάτων)

Προκειμένου ένα περιβαλλοντικό μοντέλο να καταστεί αποτελεσματικό εργαλείο για την ικανοποίηση των παραπάνω στόχων, θα πρέπει να ακολουθηθούν με ορθό τρόπο τα εξής βήματα (Schnoor 1996, Trapp and Matthies 1998):

- Επιλογή του τρόπου προσομοίωσης (Conceptualization)
- Δημιουργία μοντέλου – κωδικοποίησης
- Βαθμονόμηση (Calibration)
- Επαλήθευση (Verification)
- Έλεγχος της αξιοπιστίας του μοντέλου (Validation – robustness)
- Ανάλυση ευαισθησίας (Sensitivity analysis)
- Ανάλυση αβεβαιότητας (Uncertainty analysis)

Παρακάτω γίνεται μια συνοπτική περιγραφή των διαδοχικών βημάτων.

Επιλογή του τρόπου προσομοίωσης (Conceptualization)

Είναι σαφές ότι η δημιουργία ενός μαθηματικού μοντέλου απαιτεί βαθιά γνώση των φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα που μελετάται. Σε αυτό το πρώτο στάδιο είναι ιδιαίτερα σημαντικό να αποσαφηνιστούν οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και να επιλεγθεί ο καταλληλότερος τρόπος περιγραφής τους. (Trapp and Matthies, 1998)

Δημιουργία μοντέλου – κωδικοποίησης

Οι διαδικασίες που περιγράφουν το υπό μελέτη σύστημα πρέπει να διατυπωθούν υπό τη μορφή μαθηματικών σχέσεων. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα μοντέλα αποτελούνται από συστήματα διαφορικών εξισώσεων. (Trapp and Matthies, 1998)

Βαθμονόμηση (Calibration)

Η βαθμονόμηση του μοντέλου περιλαμβάνει τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με πειραματικά αποτελέσματα/ δεδομένα πεδίου. Αρχικά οι συντελεστές και οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο επιλέγονται από τη βιβλιογραφία ή από εργαστηριακές έρευνες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται στατιστική σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με τα πειραματικά αποτελέσματα/ δεδομένα πεδίου. Αν το στατιστικό σφάλμα που προκύπτει βρίσκεται εντός αποδεκτών επιπέδων, τότε το μοντέλο θεωρείται βαθμονομημένο. Σε αντίθετη περίπτωση, οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου πρέπει να τροποποιηθούν προκειμένου να είναι αποδεκτή η προσομοίωση. (Trapp and Matthies, 1998)

Επαλήθευση (Verification)

Η επαλήθευση του μοντέλου περιλαμβάνει τη στατιστική σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με ένα δεύτερο σύνολο πειραμάτων πεδίου. Στην περίπτωση αυτή, οι παράμετροι του μοντέλου παραμένουν σταθερές, όπως προσδιορίστηκαν στο στάδιο της βαθμονόμησης. Είναι προφανές πως εάν δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, το στάδιο της επαλήθευσης όπως και το προηγούμενο στάδιο της βαθμονόμησης δεν είναι εφικτό να πραγματοποιηθούν. (Trapp and Matthies, 1998)

Έλεγχος της αξιοπιστίας του μοντέλου (validation – robustness)

Η επικύρωση της αξιοπιστίας του μοντέλου (validation) συνεπάγεται την επιστημονική παραδοχή ότι:

1. το μοντέλο περιλαμβάνει όλες τις βασικές διεργασίες του υπό – μελέτη συστήματος,
2. οι διεργασίες έχουν διατυπωθεί με σωστό τρόπο και
3. το μοντέλο είναι κατάλληλο για το σκοπό που δημιουργήθηκε

Ωστόσο, εάν το μοντέλο πληρεί τις παραπάνω προϋποθέσεις όταν εφαρμοστεί σε μια συγκεκριμένη περίπτωση, αυτό δεν σημαίνει ότι θα λειτουργήσει το ίδιο καλά και όταν εφαρμοστεί σε διαφορετική τοποθεσία και υπό διαφορετικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό, η εφαρμοσιμότητά του θα πρέπει επανειλημμένα να εξεταστεί για ένα πλήθος διαφορετικών περιπτώσεων και συνθηκών προκειμένου να αποκτηθεί εμπιστοσύνη στην αποτελεσματικότητά του (robustness). Μέσω της συνεχούς εξέτασης της εφαρμοσιμότητας του μοντέλου σε διαφορετικές συνθήκες αποκτιέται και σαφέστερη εικόνα των περιορισμών του. (Schnoor 1996, Trapp and Matthies 1998):

Ανάλυση ευαισθησίας (Sensitivity analysis)

Η ευαισθησία του μοντέλου σε μικρές διακυμάνσεις των δεδομένων εισόδου αποτελεί σημαντική πληροφορία και πρέπει κάθε φορά να προσδιορίζεται. Η ανάλυση ευαισθησίας προσδιορίζει την επίδραση μικρών διακυμάνσεων των τιμών των ανεξάρτητων μεταβλητών στο τελικό αποτέλεσμα του μοντέλου (δηλαδή στις υπολογιζόμενες τιμές των εξαρτημένων μεταβλητών). Στην περίπτωση που μικρή μεταβολή (της τάξης του $\pm 10\%$) στην τιμή μίας ανεξάρτητης μεταβλητής τροποποιεί σημαντικά το τελικό αποτέλεσμα του μοντέλου, τότε είναι σημαντικό να γνωρίζουμε με ακρίβεια την τιμή της συγκεκριμένης μεταβλητής, η οποία εισάγεται στο μοντέλο ως δεδομένο εισόδου. Στην περίπτωση που η επίδραση μικρής διακύμανσης του δεδομένου εισόδου στο τελικό αποτέλεσμα δεν είναι σημαντική, δεν είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός με μεγάλη ακρίβεια της τιμής της συγκεκριμένης παραμέτρου. (Trapp and Matthies, 1998)

Ανάλυση αβεβαιότητας

Επειδή τα περιβαλλοντικά μοντέλα είναι απλοποιημένες προσεγγίσεις της πραγματικότητας, εμπεριέχουν σφάλματα διαφόρων ειδών. Τα σφάλματα αυτά προκαλούν αβεβαιότητα στο τελικό αποτέλεσμα. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να γνωρίζουμε όχι μόνο το αποτέλεσμα του μοντέλου αλλά και το κατά πόσο σίγουροι είμαστε για την ακρίβεια με την οποία αυτό έχει υπολογιστεί. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του υπολογισμού της τυπικής απόκλισης (standard deviation). Τα μοντέλα περιέχουν τους ακόλουθους τύπους σφαλμάτων (Schnoor 1996):

- Σφάλματα του μοντέλου
- Σφάλματα στις μεταβλητές του συστήματος (εξαρτώμενες μεταβλητές και αρχικές συνθήκες)
- Σφάλματα στα δεδομένα εισόδου
- Σφάλματα στις παραμέτρους (σταθερές ρυθμού, συντελεστές και ανεξάρτητες μεταβλητές)

Ο πρώτος τύπος σφάλματος, δηλαδή τα σφάλματα του μοντέλου αναφέρονται στην εσφαλμένη μαθηματική τυποποίηση του μοντέλου, καθώς διαδικασίες μπορεί να έχουν παραληφθεί (υπερ - απλούστευση) ή να έχουν συμπεριληφθεί με ακατάλληλο τρόπο. Τα σφάλματα αυτά είναι ιδιαίτερα δύσκολο να προσδιοριστούν και να διορθωθούν, αφού η μόνη ένδειξη ότι υπάρχουν είναι η απόκλιση των δεδομένων πεδίου από τις προβλέψεις του μοντέλου, χωρίς όμως να γνωρίζουμε το γιατί! (Schnoor 1996)

Τα υπόλοιπα είδη σφαλμάτων περιλαμβάνουν σφάλματα στις εξαρτώμενες μεταβλητές και στον ορισμό των αρχικών συνθηκών, σφάλματα στις τιμές των δεδομένων εισόδου που μεγεθύνονται διαμέσου του μοντέλου και σφάλματα στις παραμέτρους του μοντέλου. Για αυτά τα είδη σφαλμάτων η ανάλυση αβεβαιότητας μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της ανάλυσης ευαισθησίας που έχει ήδη αναφερθεί, της ανάλυσης Μόντε Κάρλο (Monte Carlo analysis) ή της ανάλυσης πρώτης τάξης (First order analysis). (Schnoor 1996)

4.3 Αναγκαιότητα δημιουργίας μοντέλων πρόσληψης ξενοβιοτικών ενώσεων από τα φυτά

Η ανάγκη δημιουργίας μαθηματικών μοντέλων που να εκτιμούν την πρόσληψη ξενοβιοτικών ενώσεων από τα φυτά είναι μεγάλη, στα πλαίσια διαφορετικών επιστημονικών τομέων. Συγκεκριμένα, τέτοιου είδους μοντέλα αποτελούν χρήσιμα εργαλεία στους παρακάτω τομείς (Trapp, 2003):

- *Περιβαλλοντική Βιοτεχνολογία.* Η φυτοεξυγίανση, όπως έχει επανειλημμένα αναφερθεί, αποτελεί μια ανερχόμενη τεχνολογία αποκατάστασης ρυπασμένων τοποθεσιών με τη χρήση φυτών και των συσχετιζόμενων με αυτά μικροοργανισμών. Η γνώση της τύχης των ρυπαντών εντός των φυτών είναι σημαντική προκειμένου να κριθεί η αποτελεσματικότητα της συγκεκριμένης μεθόδου.
- *Ανάλυση Επικινδυνότητας.* Η πρόσληψη χημικών από τα φυτά (π.χ. μικροβιοκτόνων και άλλων ξενοβιοτικών ενώσεων) ενδέχεται να αποτελέσει κίνδυνο για τα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία στην περίπτωση που οι ρύποι αυτοί περάσουν στην τροφική αλυσίδα. Υπάρχει επομένως ολόένα και αυξανόμενο ενδιαφέρον σχετικά με την εκτίμηση των συγκεντρώσεων των χημικών αυτών εντός των φυτών. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι τα επιτρεπτά όρια που έχουν τεθεί τόσο στις Η.Π.Α. όσο και στην Ε.Ε. για τις συγκεντρώσεις ορισμένων ζιζανιοκτόνων (όπως το lindane) στα λαχανικά και το κρέας είναι υψηλότερα (έως και 1000 φορές!) από τα αντίστοιχα όρια για το πόσιμο νερό, γεγονός που σημαίνει ότι είναι πολύ πιθανό οι ρυπαντές να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφικής αλυσίδας παρά μέσω της πόσης ύδατος.
- *Σχεδιασμός μικροβιοκτόνων.* Οι διεργασίες πρόσληψης και μεταφοράς των μικροβιοκτόνων εντός των φυτών, εκτός από το ενδιαφέρον που παρουσιάζουν όσον αφορά την έκθεση ζώων και ανθρώπων σε αυτά και για το οποίο έχει γίνει ήδη λόγος, έχουν και οικονομικό ενδιαφέρον στον τομέα του σχεδιασμού μικροβιοκτόνων.
- *Φυσιολογία των φυτών.* Οι φυσιολογικές λειτουργίες εντός των φυτών καθώς και ο πρωτογενής και δευτερογενής μεταβολισμός τους περιλαμβάνουν χημικά, τα οποία μεταφέρονται διαμέσου των βιομεμβρανών και των αγωγών μεταφοράς των φυτών. Αυτά τα χημικά, που παράγονται από το φυτό, ακολουθούν τους ίδιους φυσικοχημικούς νόμους με τις ξενοβιοτικές ενώσεις.

Η μοντελοποίηση της φυτοεξυγίανσης, στην οποία εστιάζεται το ενδιαφέρον στην παρούσα διπλωματική εργασία, βασίζεται συνήθως σε μοντέλα που έχουν σχεδιαστεί για διαφορετικούς σκοπούς και τα οποία προέρχονται από το χώρο των γεωπονικών επιστημών. Τα μοντέλα αυτά αναφέρονται στην ανάπτυξη των φυτών, στην πρόσληψη και μεταφορά διαλυμένων ουσιών και ύδατος εντός των φυτών και είναι κυρίως εμπειρικά. Σχετικά πρόσφατα ωστόσο το ενδιαφέρον έχει στραφεί και προς τη μηχανιστική προσέγγιση. (Cunningham et al., 1996)

Ένα μοντέλο φυτοεξυγίανσης θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη (Cunningham et al., 1996): τη συγκέντρωση του ρυπαντή στο περιβάλλον, τη βιοδιαθεσιμότητά του, τη διάσπασή του στην περιοχή της ριζόσφαιρας, την πρόσληψη από το φυτό, τη διάσπαση εντός του

φυτού και τέλος τη συγκομιδή του φυτικού υλικού. Ένα τέτοιο μοντέλο θα πρέπει να μπορεί να δώσει απαντήσεις σε ερωτήματα όπως (Cunningham et al., 1996): Πόσο χρονικό διάστημα θα διαρκέσει η φυτοεξυγίανση; Ποιες είναι οι μεταβλητές από τις οποίες εξαρτάται περισσότερο; Τι ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης του ρυπαντή αναμένουμε;

Σίγουρα η μοντελοποίηση της τεχνολογίας της φυτοεξυγίανσης θα παρουσιάσει σημαντική βελτίωση, καθώς νέα δεδομένα προκύπτουν συνεχώς από τις πειραματικές έρευνες. Ωστόσο τα μαθηματικά μοντέλα δεν παρέχουν μόνο τη δυνατότητα πρόβλεψης της συμπεριφοράς ενός συστήματος. Σημαντική είναι η προσφορά τους στη βελτίωση των πειραματικών σχεδιασμών, αφού κατά τη δημιουργία τους είναι δυνατό να προκύψουν συσχετισμοί μεταξύ των διαφόρων παραμέτρων. (Cunningham et al., 1996)

5. Μοντελοποίηση της φυτοεξυγίανσης εδάφους ρυπασμένου με TNT

Κύριος στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός μηχανιστικού μαθηματικού μοντέλου περιγραφής των βασικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη φυτοεξυγίανση εδάφους, ρυπασμένου με την εκρηκτική ουσία TNT. Το μηχανιστικό μοντέλο συνδυάζει την υδροδυναμική προσέγγιση με αυτή της κινητικής των αντιδράσεων (βλ. Κεφάλαιο 4), δηλαδή βασίζεται:

- στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας του ρυπαντή μεταξύ φυτού και εξωτερικού περιβάλλοντος και μεταξύ των διαφόρων τμημάτων του φυτού, καθώς και
- στη φυτομετατροπή που υφίσταται ο ρυπαντής εντός του φυτού

Η μαθηματική περιγραφή της συμπεριφοράς του συστήματος επιλέχθηκε να γίνει με τη μέθοδο της δυναμικής προσέγγισης για διάφορους λόγους. Κατά πρώτον, η προσέγγιση αυτή ακολουθεί τις διεργασίες (Meadows, 1980). Εξάλλου, η κύρια αιτία της ανάπτυξης του μοντέλου είναι η ικανοποίηση εκπαιδευτικών αναγκών και όχι τόσο η χρήση του σαν εργαλείο πρόβλεψης. Έτσι μέσα από τη δημιουργία του επιτυγχάνεται βαθύτερη γνώση του συστήματος. Δεύτερον, εξετάζοντας ένα σύστημα από τη δυναμική του πλευρά, η συμπεριφορά του μοντέλου αναδεικνύεται από το σκοπό για τον οποίο δημιουργήθηκε ενώ η δομή του είναι πιο σημαντική στη συμπεριφορά του μοντέλου απ' ό,τι ο υπολογισμός των τιμών των παραμέτρων (Meadows, 1980). Τρίτον, επειδή η προσέγγιση προϋποθέτει ότι κάθε στοιχείο και σχέση του μοντέλου, έχουν ένα αναγνωρισμένο ομοιότυπο στην πραγματικότητα, οδηγούμαστε στην βασική κατανόηση του συστήματος (Meadows, 1980). Τέλος τα μοντέλα δυναμικών συστημάτων δημιουργούνται με τέτοιο τρόπο ώστε οι δυναμικές τάσεις τους να μπορούν να περιγραφούν (Meadows, 1980), όπως είναι η ανάπτυξη και ο ρυθμός διαπνοής του φυτού στην προκειμένη περίπτωση.

5.1 Επιλογή φυτικού είδους για τις ανάγκες της προσομοίωσης – Μηχανισμοί φυτοαποικοδόμησης και ανάπτυξης του φυτού

5.1.1 Επιλογή φυτικού είδους για τις ανάγκες της προσομοίωσης

Το φυτικό είδος που επιλέχθηκε για τις ανάγκες της προσομοίωσης είναι η κοινή μηδική, ένα πολυετές νομευτικό δικοτυλήδο φυτό (Εικόνα 2). Η κοινή αγγλική ονομασία του φυτικού αυτού είδους είναι alfalfa ενώ η επιστημονική του ονομασία είναι *Medicago Sativa*.



Εικόνα 2: I) Σχηματική απεικόνιση φυτού κοινής μηδικής II) Φωτογραφία του υπέργειου τμήματος και μέρους του υπόγειου τμήματος φυτού κοινής μηδικής. (Πηγή: Τριανταφυλλίδης, 2003)

Ορισμένοι από τους λόγους που επιλέχθηκε το συγκεκριμένο φυτό ως κατάλληλο για τη φυτοεξυγίανση ρυπασμένου εδάφους από TNT είναι:

- Ανήκει στα φυτικά είδη που έχουν μελετηθεί ιδιαίτερα στα πλαίσια της φυτοεξυγίανσης και έχει διαπιστωθεί η ικανότητά του για την απορρόπηση εδαφών επιβαρυνμένων με TNT (US EPA, 2000)
- Οι ρίζες του σε σύγκριση με τις ρίζες πολλών άλλων καλλιεργούμενων φυτών διεισδύουν σε μεγάλο βάθος, το οποίο κάτω από κατάλληλες συνθήκες μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 10m (Δαλιάνης, 1983). Συνεπώς, είναι σε θέση να αντιμετωπίσει ρύπανση μεγάλου βάθους
- Το συγκεκριμένο φυτό ασκεί ευνοϊκή επίδραση στο έδαφος εξαιτίας του εκτεταμένου ριζικού του συστήματος ακόμη και σε εδάφη που είναι συμπαγή, τα οποία παρουσία του γίνονται πορώδη και εύθρυπτα (Δαλιάνης, 1983). Επιπλέον είναι ψυχανθές φυτό και ως τέτοιο εμπλουτίζει το έδαφος με άζωτο λόγω του σχηματισμού φυματίων αζωτοβακτηρίων στο ριζικό του σύστημα (Δαλιάνης, 1983). Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα να ευνοείται η ανάπτυξη των μικροοργανισμών του εδάφους, η δράση των οποίων (ριζοαποικοδόμηση) σε συνδυασμό με τη δράση του φυτού

(φυτοαποικοδόμηση) δίνει καλύτερα αποτελέσματα εξυγίανσης της ρυπασμένης με TNT τοποθεσίας

- Απαιτεί μεγάλες ποσότητες ύδατος για την ανάπτυξή του (Δαλιάνης, 1983), γεγονός ευνοϊκό στην προκειμένη περίπτωση, δεδομένου ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πρόσληψη νερού από το φυτό, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα ρύπου προσλαμβάνεται από αυτό μαζί με το νερό σε διαλυμένη μορφή
- Είναι φυτό ανθεκτικό σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και μηχανικής σύστασης εδάφους (Δαλιάνης, 1983), με αποτέλεσμα να μπορεί να καλλιεργηθεί σε περιοχές διαφορετικού κλίματος (συμπεριλαμβανομένης και της χώρας μας) και σε διαφορετικά είδη εδαφών
- Είναι μικρό σε μέγεθος φυτό, εύκολο στην καλλιέργεια (Macek 2003, Δαλιάνης 1983)

5.1.2 Βασικές διεργασίες φυτοαποικοδόμησης και ανάπτυξης του φυτού

Το όριο του συστήματος καθορίζεται από την εξωτερική επιφάνεια του φυτού αφού αυτό που είναι υπό μελέτη είναι η φυσιολογία του και όχι το συγκεκριμένο είδος εδάφους ή οι συνθήκες υπόγειας ροής. Υποτίθεται ότι δεν υπάρχουν εισροές από ή εκροές προς την ατμόσφαιρα από το βλαστό. Η ρίζα είναι η μόνη πηγή εισόδου TNT στο φυτό. Το εδαφικό διάλυμα θεωρείται εκτός των ορίων του συστήματος και γι' αυτό το λόγο είναι μια σταθερή περιβαλλοντική παράμετρος.

Οι βασικές διεργασίες που περιλαμβάνονται στο μοντέλο είναι συνοπτικά οι εξής:

- Πρόσληψη του πρωτογενούς ρυπαντή TNT από τη ρίζα μέσω της συμμεταφοράς του με το ρεύμα διαπνοής και μέσω της διάχυσης μεταξύ ρίζας και εδαφικού διαλύματος (TNT σε διαλυμένη μορφή)
- Μεταφορά του πρωτογενούς ρυπαντή TNT μεταξύ των διαφόρων διαμερισμάτων του φυτού μέσω των διεργασιών συμμεταφοράς και διάχυσης (TNT σε διαλυμένη μορφή)
- Μεταβολισμός της διαλυμένης ουσίας σε κάθε ένα από τα διαμερίσματα του φυτού. Το μεταβολικό μονοπάτι που επιλέχθηκε με βάση τη βιβλιογραφία είναι:
$$\text{TNT} \xrightarrow{k_1} \text{ADNT} \xrightarrow{k_2} \text{TAT}$$
- Ρόφηση μέρους του διαλυμένου ρύπου στα κυτταρικά τοιχώματα, οπότε σε κάθε διαμέρισμα ο πρωτογενής ρυπαντής TNT, το ενδιάμεσο προϊόν του μεταβολισμού ADNT και το τελικό προϊόν του μεταβολισμού TAT βρίσκονται υπό δύο διαφορετικές μορφές: τη διαλυμένη μορφή (υγρή φάση) και την προσροφημένη μορφή (στερεή φάση)
- Εξάτμιση μέρους του TNT και των μεταβολικών προϊόντων του διαμέσου της επιφάνειας των φύλλων με το μηχανισμό της διάχυσης
- Αραίωση της συγκέντρωσης των ουσιών (τόσο της διαλυμένης όσο και της προσροφημένης μορφής) στο εσωτερικό του φυτού λόγω της ανάπτυξης του φυτού (dilution by growth)

5.2 Μοντελοποίηση βασικών διεργασιών

Κρίνεται σκόπιμο σε αυτό το σημείο να παρουσιαστούν οι μαθηματικές σχέσεις περιγραφής των βασικών διεργασιών που θα συμπεριληφθούν στο μοντέλο. Οι μαθηματικές αυτές σχέσεις θα αποτελέσουν τους επιμέρους όρους των διαφορικών εξισώσεων του μοντέλου.

Διάχυση μέσω μεμβράνης

Ο μηχανισμός της διάχυσης εξετάστηκε ποσοτικά από τον A. Fick, ο 1^{ος} νόμος του οποίου αποτέλεσε τη βάση για την περιγραφή της διεργασίας:

$$J = -D \cdot A \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

όπου

- J είναι η αποκαλούμενη πυκνότητα ροής (flux density) και εκφράζει τη ροή ή την ποσότητα μάζας του συστατικού που διέρχεται από την επιφάνεια της μεμβράνης στη μονάδα του χρόνου [MT^{-1}],

- D είναι ο συντελεστής διάχυσης διαμέσου της μεμβράνης, μια σταθερά που εξαρτάται από τη φύση του διαχεόμενου μορίου (μεγάλα μόρια έχουν μικρούς συντελεστές διάχυσης) σε συνδυασμό με την εκλεκτικότητα της μεμβράνης [L^2T^{-1}],

- A είναι το εμβαδόν της επιφάνειας της μεμβράνης από την οποία διέρχεται η ουσία [L^2] και τέλος

- $\frac{\Delta C}{\Delta x}$ είναι η κλίση ή βαθμίδα συγκέντρωσης μεταξύ των δύο περιοχών της διάχυσης [ML^{-4}]. Αποτελεί τη δρώσα δύναμη στην απλή διάχυση. Σε αυτό τον όρο ΔC είναι η διαφορά συγκέντρωσης της ουσίας εκατέρωθεν της μεμβράνης και Δx είναι το πάχος της μεμβράνης.

Το αρνητικό πρόσημο στην έκφραση της διάχυσης έχει το χαρακτήρα της επισήμανσης του γεγονότος ότι το φαινόμενο λαμβάνει χώρα από την περιοχή υψηλής συγκέντρωσης προς την περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης. Ο ρυθμός διάχυσης σύμφωνα με το νόμο αυτό είναι ανάλογος της κάθετης ως προς τη ροή επιφάνειας (δηλαδή της επιφάνειας της μεμβράνης) και της μεταβολής της συγκέντρωσης, ενώ είναι αντιστρόφως ανάλογος του μήκους της διαδρομής διάχυσης.

Συμμεταφορά με το ρεύμα διαπνοής

Κατά τη συμμεταφορά, η ουσία μεταφέρεται μέσω της ροής του ίδιου του μέσου εντός του οποίου είναι διαλυμένη. Η μονοδιάστατη ροή μάζας F δίνεται από τη σχέση (Καρατζάς, 2002):

$$F = u \cdot A \cdot C$$

όπου

-C είναι η συγκέντρωση της ουσίας [ML⁻³]

-u είναι η ταχύτητα ροής [LT⁻¹]

-A είναι η κάθετη στη ροή επιφάνεια [L²]

Στην περίπτωση συµµεταφοράς της ουσίας εντός του φυτού µε το ρεύµα διαπνοής (transpiration stream) µπορεί να χρησιµοποιηθεί η σχέση:

$$F = Q \cdot C$$

όπου Q είναι ο ρυθµός ροής του ρεύµατος διαπνοής [L³T⁻¹].

Ρόφηση στα κυτταρικά τοιχώµατα

Για τη ρόφηση του ρύπου στα φυτικά κυτταρικά τοιχώµατα ισχύει η σχέση:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{SOR} \cdot \left(C - \frac{S}{K_{eq}} \right)$$

όπου

- k_{SOR} η κινητική σταθερά της ρόφησης [T⁻¹]

- K_{eq} η σταθερά ισορροπίας µεταξύ της διαλυµένης φάσης και της προσροφηµένης φάσης της ουσίας [L³/M]

-C η συγκέντρωση της ουσίας που βρίσκεται σε διαλυµένη µορφή [M/L³]

-S η συγκέντρωση της ουσίας που βρίσκεται σε προσροφηµένη µορφή στα κυτταρικά τοιχώµατα του φυτού [M/M]

Φυτοαποικοδόµηση

Η φυτοαποικοδόµηση του ρύπου που προσλαµβάνεται από το φυτό, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι διεργασία που καταλύεται από το κατάλληλο φυτικό ένζυµο. Ο ρυθµός µεταβολής (µείωσης) της συγκέντρωσης του ρύπου δίνεται από τη σχέση (παραδοχή κινητικής πρώτης τάξης):

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C$$

όπου

-k η κινητική σταθερά ρυθµού της αντίδρασης πρώτης τάξης [T⁻¹]

Ρυθμός ανάπτυξης φυτού και επίδραση φυτοτοξικότητας ρύπου

▪ Κανονική ανάπτυξη του φυτού

Δεδομένου ότι η καμπύλη ανάπτυξης του όγκου των φυτών είναι σιγμοειδούς μορφής (sigmoidal growth curve), η χρησιμοποίηση της λογιστικής εξίσωσης (logistic equation) θεωρείται ότι την περιγράφει ικανοποιητικά (Καλογεράκης, 2003). Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, η μεταβολή (αύξηση) του όγκου του φυτού δίνεται από την παρακάτω σχέση (Καλογεράκης, 2003):

$$\frac{dV}{dt} = \mu \cdot V = k_{growth} \cdot \left(1 - \frac{V}{V_{max}}\right) \cdot V$$

όπου

- $\mu = k_{growth} \cdot \left(1 - \frac{V}{V_{max}}\right)$ ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης του φυτού [T^{-1}], ο οποίος είναι

ανάλογος της υπολειπόμενης φέρουσας ικανότητας $\left(1 - \frac{V}{V_{max}}\right)$ με σταθερά

αναλογίας k_{growth} [T^{-1}]

- V ο όγκος του φυτού [L^3] τη χρονική στιγμή t [T]

- V_{max} ο μέγιστος όγκος του φυτού [L^3]

▪ Επίδραση φυτοτοξικότητας στην ανάπτυξη του φυτού

Στην περίπτωση της φυτοεξυγίανσης, οπότε και με την πάροδο του χρόνου η συσσώρευση του ρύπου εντός της ρίζας του φυτού αυξάνεται, παρεμποδίζονται σταδιακά οι λειτουργίες του φυτού και άρα η ανάπτυξή του. Επομένως σε αυτή την περίπτωση η λογιστική εξίσωση μπορεί να τροποποιηθεί και να γραφτεί ως εξής (Καλογεράκης, 2003):

$$\frac{dV}{dt} = \mu \cdot k_{tox} \cdot V = k_{growth} \cdot \left(1 - \frac{V}{V_{max}}\right) \cdot k_{tox} \cdot V \Rightarrow$$

$$\frac{dV}{dt} = k_{growth} \cdot k_{tox} \cdot V \cdot \left(1 - \frac{V}{V_{max}}\right)$$

όπου

- $k_{tox} = 1 - \frac{C_{root}^{TNT}}{C_{root,max}^{TNT}}$ αδιάστατη σταθερά φυτοτοξικότητας που εκφράζει την

παρεμπόδιση στην ανάπτυξη του φυτού και μεταβάλλεται με το χρόνο λόγω της συνεχούς συσσώρευσης του ρύπου στη ρίζα του φυτού [$C_{root}^{TNT} = f(t)$]. Παίρνει τιμές από 0 (παρουσία του ρύπου το φυτό δεν αναπτύσσεται καθόλου, καθώς η

συγκέντρωσή του στη ρίζα C_{root}^{TNT} έχει γίνει ίση με τη μέγιστη δυνατή συγκέντρωση που μπορεί να αντέξει το φυτό $C_{root,max}^{TNT}$) έως 1 (ο ρύπος δεν έχει τοξική επίδραση στο φυτό και επομένως δεν παρεμποδίζει καθόλου την ανάπτυξή του).

Ρυθμός διαπνοής φυτού

Εφόσον στο μοντέλο λαμβάνεται υπόψη η ανάπτυξη του φυτού, ο ρυθμός διαπνοής του αυξάνεται με το χρόνο. Σύμφωνα με τους Lindstrom et al. (Lindstrom et al., 1991), ο ρυθμός διαπνοής είναι ανάλογος της επιφάνειας των φύλλων, μέσω της οποίας πραγματοποιείται το φαινόμενο της διαπνοής. Επομένως σε κάθε χρονική στιγμή, ο ρυθμός διαπνοής του φυτού της κοινής μηδικής μπορεί να δοθεί από τη σχέση:

$$Q_{trans} = q_{trans} A_{leaf} = q_{trans} \frac{V_{leaf}}{(dx)_{leaf}}$$

όπου

- q_{trans} μια ποσότητα που ορίζω ως ρυθμό διαπνοής ανά μονάδα φυλλικής επιφάνειας [$L T^{-1}$]

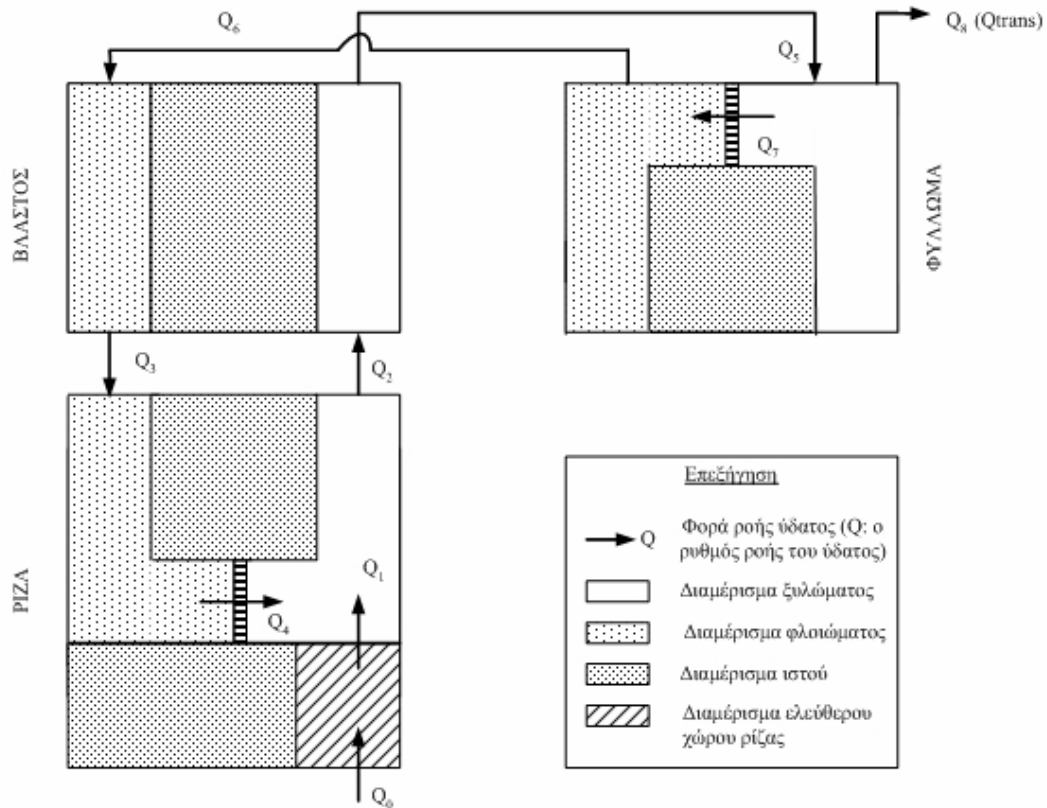
- A_{leaf} η φυλλική επιφάνεια [L^2] η οποία, θεωρώντας σταθερό πάχος φύλλων $(dx)_{leaf}$

[L], θα ισούται με $\frac{V_{leaf}}{(dx)_{leaf}}$, όπου V_{leaf} ο όγκος του φυλλώματος [L^3], η αύξηση του

οποίου ακολουθεί καμπύλη σιγμοειδούς μορφής.

5.3 Διαμερισματοποίηση

Η διαμερισματοποίηση συνίσταται στην κατάτμηση του συστήματος μελέτης – του φυτού στην προκειμένη περίπτωση – σε διάφορα πλήρως αναμιγμένα τμήματα γνωστού όγκου και ανταλλαγής μάζας, τα αποκαλούμενα διαμερίσματα (compartments ή pools), η εσωτερική δομή των οποίων αγνοείται. Η διαμερισματοποίηση του φυτού έγινε με βάση τη μορφολογία και τη φυσιολογία του και παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα, στο οποίο παριστάνεται και η διακίνηση του ύδατος μεταξύ των διαφόρων διαμερισμάτων.



Σχήμα 15: Διαμερισματοποίηση του φυτού και διακίνηση του ύδατος μεταξύ των διαφορών διαμερισμάτων

Όπως διακρίνεται και στο σχήμα, τα τρία κύρια διαμερίσματα (major pools) του φυτού είναι η ρίζα, ο βλαστός και το φύλλωμα. Τα τρία αυτά κύρια διαμερίσματα χωρίζονται με τη σειρά τους σε επιμέρους διαμερίσματα, 5 για τη ρίζα, 3 για το βλαστό και 3 για το φύλλωμα:

- Ρίζα
 - ελεύθερος χώρος της ρίζας (root Apparent Free Space – AFS)
 - φλοιός ρίζας (root cortex)
 - ξύλωμα ρίζας (root xylem)
 - λοιπός ιστός ρίζας (root tissue)
 - φλοίομα ρίζας (root phloem)
- Βλαστός
 - Ξύλωμα βλαστού (stem xylem)
 - Λοιπός ιστός βλαστού (stem tissue)
 - Φλοίομα βλαστού (stem phloem)
- Φύλλωμα
 - Ξύλωμα φυλλώματος (leaves xylem)
 - Λοιπός ιστός φυλλώματος (leaves tissue)
 - Φλοίομα φυλλώματος (leaves phloem)

Το πρώτο διαμέρισμα του μοντέλου (Διαμέρισμα 0) είναι ο ελεύθερος χώρος της ρίζας (Apparent Free Space), που θεωρείται προέκταση του εξωτερικού χώρου. Παρέχει δομική υποστήριξη και επιτρέπει την κίνηση του ύδατος και διαλυμένων ουσιών. Αν και αποτελεί μικρό τμήμα του ιστού της ρίζας, λόγω της δομής του αποτελεί το κύριο μονοπάτι για την μετακίνηση του ύδατος και των διαλυμένων ουσιών από το εδαφικό διάλυμα προς την ενδοδερμίδα. Το επόμενο διαμέρισμα (Διαμέρισμα 1) είναι αυτό του φλοιού της ρίζας. Τα δύο πρώτα διαμερίσματα βρίσκονται εκτός της ενδοδερμίδας. Το Διαμέρισμα 2 είναι αυτό του ξυλώματος (αγγειώδης ιστός μεταφοράς), το Διαμέρισμα 3 είναι αυτό του λοιπού ιστού της ρίζας και το Διαμέρισμα 4 είναι αυτό του φλοιώματος της ρίζας (ηθμώδης ιστός μεταφοράς). Τα Διαμερίσματα 2, 3, 4 βρίσκονται εντός της ενδοδερμίδας. Στο βλαστό τα Διαμερίσματα 5, 6, 7 είναι αυτά του ξυλώματος, του λοιπού ιστού του βλαστού και του φλοιώματος αντίστοιχα. Στο φύλλωμα, τα Διαμερίσματα 8, 9, 10 είναι αυτά του ξυλώματος, του λοιπού ιστού του φυλλώματος και του φλοιώματος αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 15 παρουσιάζεται σχηματικά και το ισοζύγιο ύδατος. Σύμφωνα με τη φυσιολογία των φυτών (βλ. Κεφάλαιο 3^ο), το νερό που προσλαμβάνεται από τη ρίζα κινείται μέσω του ξυλώματος προς τα ανώτερα φυτικά τμήματα, ενώ ένα μικρό ποσοστό του νερού που φτάνει μέσω της διαδικασίας αυτής στο φύλλωμα επαναδιανέμεται στα διάφορα τμήματα του φυτού διαμέσου του φλοιώματος. Όλη η ποσότητα ύδατος που προσλαμβάνεται από το φυτό εξατμίζεται μέσω της φυλλικής επιφάνειας. Προκειμένου να ικανοποιείται το ισοζύγιο ροής ύδατος, θα πρέπει σε κάθε διαμέρισμα αλλά και για τον συνολικό όγκο ελέγχου να ισχύει:

$$\sum Q_{in} = \sum Q_{out}$$

Γράφοντας το ισοζύγιο ύδατος για κάθε διαμέρισμα προκύπτουν οι σχέσεις του Πίνακα 8. Από τις σχέσεις αυτές μπορούν να υπολογιστούν οι ρυθμοί ροής του ύδατος εντός του φυτού, με δεδομένες σε κάθε χρονική στιγμή τις τιμές δύο μεγεθών:

- του ρυθμού διαπνοής του φυτού Q_{trans} (που μεταβάλλεται με το χρόνο λόγω της ανάπτυξης του φυτού) και
- του κλάσματος του Q_{trans} που επαναδιανέμεται στο φυτό μέσω του φλοιώματος και το οποίο εκφράζεται με την αδιάστατη σταθερά F_{trans}

Πίνακας 8: Ισοζύγιο ύδατος

Ισοζύγιο ροής ύδατος	Διαμερίσματα μεταξύ των οποίων γίνεται η διακίνηση του ύδατος
$Q_0=Q_8= Q_{trans}$	Εδαφικό διάλυμα – Ελεύθερος χώρος ρίζας
$Q_1=Q_0=Q_{trans}$	Ελεύθερος χώρος ρίζας – Ξύλωμα ρίζας
$Q_2=Q_5=(1+F_{trans}) Q_{trans}$	Ξύλωμα ρίζας – Ξύλωμα βλαστού
$Q_3=Q_6= F_{trans}Q_{trans}$	Φλοίωμα βλαστού – Φλοίωμα ρίζας
$Q_4=Q_3= F_{trans}Q_{trans}$	Φλοίωμα ρίζας – Ξύλωμα ρίζας
$Q_5=Q_7+Q_8= (1+F_{trans}) Q_{trans}$	Ξύλωμα βλαστού – Ξύλωμα φυλλώματος
$Q_6=Q_7= F_{trans}Q_{trans}$	Φλοίωμα φυλλώματος – Φλοίωμα βλαστού
$Q_7=F_{trans} Q_8= F_{trans}Q_{trans}$	Ξύλωμα φυλλώματος – Φλοίωμα φυλλώματος
$Q_8=Q_{trans}$	Ξύλωμα φυλλώματος – Ατμόσφαιρα

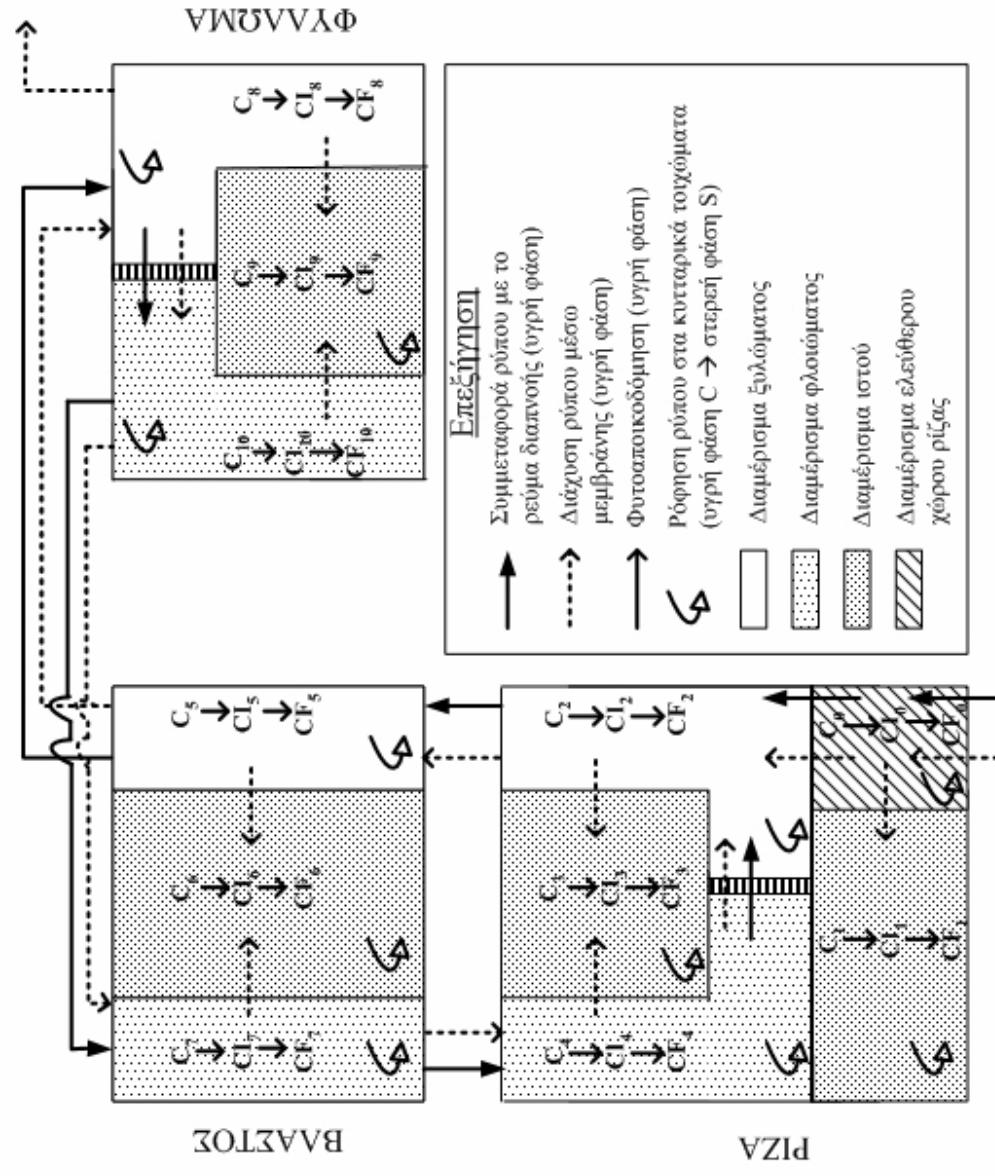
Πίνακας 9: Αρίθμηση των διαμερισμάτων του μοντέλου

Αρίθμηση	Διαμέρισμα στο οποίο αντιστοιχεί η αρίθμηση
0	Ελεύθερος χώρος ρίζας (root Apparent Free Space – AFS)
1	Φλοιός ρίζας (root cortex)
2	Ξύλωμα ρίζας (root xylem)
3	Λοιπός ιστός ρίζας (root tissue)
4	Φλοίωμα ρίζας (root phloem)
5	Ξύλωμα βλαστού (stem xylem)
6	Λοιπός ιστός βλαστού (stem tissue)
7	Φλοίωμα βλαστού (stem phloem)
8	Ξύλωμα φυλλώματος (leaves xylem)
9	Λοιπός ιστός φυλλώματος (leaves tissue)
10	Φλοίωμα φυλλώματος (leaves phloem)

Πίνακας 10: Επεξήγηση κυριότερων συμβόλων που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο

Σύμβολο	Επεξήγηση
C_{ss}	Συγκέντρωση πρωτογενούς ρύπου TNT σε διαλυμένη μορφή στο εδαφικό διάλυμα (mg/cm^3), διαθέσιμη για πρόσληψη από το φυτό
C_i	Συγκέντρωση πρωτογενούς ρύπου TNT σε διαλυμένη μορφή (υγρή φάση) στο διαμέρισμα i (mg/cm^3)
S_i	Συγκέντρωση πρωτογενούς ρύπου TNT σε προσροφημένη μορφή (στερεή φάση) στο διαμέρισμα i (mg/gr)
CI_i	Συγκέντρωση ενδιάμεσου μεταβολικού προϊόντος ADNT σε διαλυμένη μορφή (υγρή φάση) στο διαμέρισμα i (mg/cm^3)
SI_i	Συγκέντρωση ενδιάμεσου μεταβολικού προϊόντος ADNT σε προσροφημένη μορφή (στερεή φάση) στο διαμέρισμα i (mg/gr)
CF_i	Συγκέντρωση τελικού μεταβολικού προϊόντος TAT σε διαλυμένη μορφή (υγρή φάση) στο διαμέρισμα i (mg/cm^3)
SF_i	Συγκέντρωση τελικού μεταβολικού προϊόντος TAT σε προσροφημένη μορφή (στερεή φάση) στο διαμέρισμα i (mg/gr)
V_i	Όγκος διαμερίσματος i (cm^3)
Q_{trans}	Ρυθμός διαπνοής φυτού (cm^3/hr)
Q	Ρυθμός ροής ύδατος μεταξύ των διαμερισμάτων (cm^3/hr)
F_{trans}	Κλάσμα του ρυθμού διαπνοής που επαναδιανέμεται στο φυτό (αδιάστατο)
A	Διεπιφάνεια επαφής μεταξύ των διαμερισμάτων (cm^2)
Δx	Πάχος μεμβράνης που συνδέει δύο διαμερίσματα (cm)
D	Συντελεστής διάχυσης μέσω βιομεμβράνης φυτού για το TNT (cm^2/hr)
DI	Συντελεστής διάχυσης μέσω βιομεμβράνης φυτού για το ADNT (cm^2/hr)
DF	Συντελεστής διάχυσης μέσω βιομεμβράνης φυτού για το TAT (cm^2/hr)
k_1	Σταθερά ταχύτητας αντίδρασης φυτοαποικοδόμησης TNT πρώτης τάξης (hr^{-1})
k_2	Σταθερά ταχύτητας αντίδρασης φυτοαποικοδόμησης ADNT πρώτης τάξης (hr^{-1})
H_c	Αδιάστατη σταθερά του Henry για τον πρωτογενή ρύπο TNT
HI_c	Αδιάστατη σταθερά του Henry για το ενδιάμεσο μεταβολικό προϊόν ADNT
HF_c	Αδιάστατη σταθερά του Henry για το τελικό μεταβολικό προϊόν TAT
C_{air}	Συγκέντρωση του TNT στην ατμόσφαιρα (αέρια φάση) (mg/cm^3)
CI_{air}	Συγκέντρωση του ADNT στην ατμόσφαιρα (mg/cm^3)
CF_{air}	Συγκέντρωση του TAT στην ατμόσφαιρα (mg/cm^3)
k_{SOR}	Κινητική σταθερά προσρόφησης για το TNT (hr^{-1})
k_{SORI}	Κινητική σταθερά προσρόφησης για το ADNT (hr^{-1})
k_{SORF}	Κινητική σταθερά προσρόφησης για το TAT (hr^{-1})
K_{eq}	Σταθερά ισορροπίας μεταξύ της διαλυμένης φάσης και της προσροφημένης φάσης του TNT (cm^3/gr)
KI_{eq}	Σταθερά ισορροπίας μεταξύ της διαλυμένης φάσης και της

	προσροφημένης φάσης του ADNT (cm^3/gr)
KF _{eq}	Σταθερά ισορροπίας μεταξύ της διαλυμένης φάσης και της προσροφημένης φάσης του TAT (cm^3/gr)
V _{root}	Όγκος ρίζας (cm^3)
V _{stem}	Όγκος βλαστού (cm^3)
V _{leaf}	Όγκος φυλλώματος (cm^3)



Σχήμα 16: Διαμερισματοποίηση του φυτού και απεικόνιση βασικών διεργασιών που περιλαμβάνονται στο μοντέλο

Η διαμερισματοποίηση σε συνδυασμό με την υπόθεση της πλήρους ανάμιξης εντός των διαμερισμάτων απλουστεύει σημαντικά το μαθηματικό μοντέλο, καθώς το σύστημα των μερικών διαφορικών εξισώσεων (ως προς το χώρο και το χρόνο) απλοποιείται σε ένα σύστημα με συνήθεις διαφορικές εξισώσεις (μόνο ως προς το χρόνο).

Οι μαθηματικές εξισώσεις που απαρτίζουν το μοντέλο βασίζονται στην αρχή διατήρησης της μάζας. Έτσι, για κάθε ένα από τα 11 διαμερίσματα του μοντέλου, η γενική μορφή του ισοζυγίου μάζας (υγρή φάση) είναι:

$$\frac{dMl}{dt} = \frac{d(C \cdot Vl)}{dt} = \text{Ρυθμός εισροής μάζας} - \text{Ρυθμός εκροής μάζας} \pm \text{Ρυθμός αντιδράσεων} - \text{Ρυθμός μείωσης λόγω ρόφησης στα κυτταρικά τοιχώματα}$$

Το ισοζύγιο μάζας (στερεή φάση) είναι:

$$\frac{dMs}{dt} = \frac{d(S \cdot Vs)}{dt} = \text{Ρυθμός αύξησης λόγω ρόφησης στα κυτταρικά τοιχώματα}$$

Λαμβάνοντας υπόψη την ανάπτυξη του φυτού, οπότε ο όγκος V μεταβάλλεται με το χρόνο, ισχύει για την υγρή φάση:

$$Vl \frac{dC}{dt} = \frac{d(C \cdot Vl)}{dt} - C \frac{dVl}{dt}$$

και αντίστοιχα για τη στερεή φάση:

$$Vs \frac{dS}{dt} = \frac{d(S \cdot Vs)}{dt} - S \frac{dVs}{dt}$$

5.3.1 Εξισώσεις για τη ρίζα – Πρωτογενής ρύπος TNT

Ελεύθερος χώρος της ρίζας (root Apparent Free Space – AFS)

Υγρή Φάση:

$$Vl_0 \frac{dC_0}{dt} = \frac{D_0 A_0}{\Delta x_0} (C_{ss} - C_0) + Q_0 C_{ss} - \frac{D_1 A_1}{\Delta x_1} (C_0 - C_2) - Q_1 C_0 - Qf_{01} (C_0 - C_1) - k_1 C_0 Vl_0 - \text{SOR}_0 - C_0 \frac{dVl_0}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{S_0} \frac{dS_0}{dt} = SOR_0 - S_0 \frac{dV_{S_0}}{dt}$$

όπου

$$-SOR_0 = \left(C_0 - \frac{S_0}{K_{eq}} \right) V_{l_0} k_{SOR}$$

- $V_0 = p_0 \cdot V_{root}$, δηλαδή ο συνολικός όγκος του διαμερίσματος αυτού εκφράζεται ως ένα ποσοστό (p_0) του όγκου όλης της ρίζας V_{root}

- $V_{l_0} = 0.7 V_0$ ο όγκος της υγρής φάσης του Διαμερίσματος 0

- $V_{S_0} = 0.3 V_0$ ο όγκος της στερεής φάσης του Διαμερίσματος 0

Φλοιός ρίζας (root cortex)

Υγρή Φάση:

$$V_{l_1} \frac{dC_1}{dt} = Q_{f_{01}}(C_0 - C_1) - k_1 C_1 V_{l_1} - SOR_1 - C_1 \frac{dV_{l_1}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{S_1} \frac{dS_1}{dt} = SOR_1 - S_1 \frac{dV_{S_1}}{dt}$$

όπου

$$-SOR_1 = \left(C_1 - \frac{S_1}{K_{eq}} \right) V_{l_1} k_{SOR}$$

- $V_1 = p_1 \cdot V_{root}$

- $V_{l_1} = 0.7 V_1$ ο όγκος της υγρής φάσης του Διαμερίσματος 1

- $V_{S_1} = 0.3 V_1$ ο όγκος της στερεής φάσης του Διαμερίσματος 1

Ξύλωμα ρίζας (root xylem)

Υγρή Φάση:

$$V_{l_2} \frac{dC_2}{dt} = \frac{D_1 A_1}{\Delta x_1} (C_0 - C_2) + Q_1 C_0 - \frac{D_2 A_2}{\Delta x_2} (C_2 - C_5) - Q_2 C_2 - Q_{f_{234}} (C_2 - C_3) + \\ + \frac{D_4 A_4}{\Delta x_4} (C_4 - C_2) + Q_4 C_4 - k_1 C_2 V_{l_2} - SOR_2 - C_2 \frac{dV_{l_2}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{S_2} \frac{dS_2}{dt} = SOR_2 - S_2 \frac{dV_{S_2}}{dt}$$

όπου

$$-SOR_2 = \left(C_2 - \frac{S_2}{K_{eq}} \right) V_{l2} k_{SOR}$$

$$-V_2 = p_2 \cdot V_{root}$$

$$-V_{l2} = 0.7 V_2 \text{ ο όγκος της υγρής φάσης του Διαμερίσματος 2}$$

$$-V_{s2} = 0.3 V_2 \text{ ο όγκος της στερεής φάσης του Διαμερίσματος 2}$$

Λοιπός ιστός ρίζας (root tissue)

Υγρή Φάση:

$$V_{l3} \frac{dC_3}{dt} = -Qf_{234}(C_2 - C_3) + Qf_{234}(C_4 - C_3) - k_1 C_3 V_{l3} - SOR_3 - C_3 \frac{dV_{l3}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{s3} \frac{dS_3}{dt} = SOR_3 - S_3 \frac{dV_{s3}}{dt}$$

όπου

$$-SOR_3 = \left(C_3 - \frac{S_3}{K_{eq}} \right) V_{l3} k_{SOR}$$

$$-V_3 = p_3 \cdot V_{root}$$

$$-V_{l3} = 0.7 V_3 \text{ ο όγκος της υγρής φάσης του Διαμερίσματος 3}$$

$$-V_{s3} = 0.3 V_3 \text{ ο όγκος της στερεής φάσης του Διαμερίσματος 3}$$

Φλοίομα ρίζας (root phloem)

Υγρή Φάση:

$$V_{l4} \frac{dC_4}{dt} = -\frac{D_4 A_4}{\Delta x_4} (C_4 - C_2) - Q_4 C_4 - Qf_{234}(C_4 - C_3) + \frac{D_3 A_3}{\Delta x_3} (C_7 - C_4) + Q_3 C_7 - k_1 C_4 V_{l4} - SOR_4 - C_4 \frac{dV_{l4}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{s4} \frac{dS_4}{dt} = SOR_4 - S_4 \frac{dV_{s4}}{dt}$$

όπου

$$-SOR_4 = \left(C_4 - \frac{S_4}{K_{eq}} \right) V_{l_4} k_{SOR}$$

$$-V_4 = p_4 \cdot V_{root}$$

$$-V_{l_4} = 0.7 V_4 \text{ ο όγκος της υγρής φάσης του Διαμερίσματος 4}$$

$$-V_{s_4} = 0.3 V_4 \text{ ο όγκος της στερεής φάσης του Διαμερίσματος 4}$$

5.3.2 Εξισώσεις για το βλαστό – Πρωτογενής ρύπος TNT

Ξύλωμα βλαστού (stem xylem)

Υγρή Φάση:

$$V_{l_5} \frac{dC_5}{dt} = \frac{D_2 A_2}{\Delta x_2} (C_2 - C_5) + Q_2 C_2 - Q_{f_{567}} (C_5 - C_6) - \frac{D_5 A_5}{\Delta x_5} (C_5 - C_8) - Q_5 C_5 -$$

$$-k_1 C_5 V_{l_5} - SOR_5 - C_5 \frac{dV_{l_5}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{s_5} \frac{dS_5}{dt} = SOR_5 - S_5 \frac{dV_{s_5}}{dt}$$

όπου

$$-SOR_5 = \left(C_5 - \frac{S_5}{K_{eq}} \right) V_{l_5} k_{SOR}$$

$-V_5 = p_5 \cdot V_{stem}$, δηλαδή ο όγκος του διαμερίσματος αυτού εκφράζεται ως ένα ποσοστό του όγκου όλου του βλαστού

$$-V_{l_5} = 0.7 V_5 \text{ ο όγκος της υγρής φάσης του Διαμερίσματος 5}$$

$$-V_{s_5} = 0.3 V_5 \text{ ο όγκος της στερεής φάσης του Διαμερίσματος 5}$$

Λοιπός ιστός βλαστού (stem tissue)

Υγρή Φάση:

$$V_{l_6} \frac{dC_6}{dt} = Q_{f_{567}} (C_5 - C_6) + Q_{f_{567}} (C_7 - C_6) - k_1 C_6 V_{l_6} - SOR_6 - C_6 \frac{dV_{l_6}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{s_6} \frac{dS_6}{dt} = SOR_6 - S_6 \frac{dV_{s_6}}{dt}$$

όπου

$$-SOR_6 = \left(C_6 - \frac{S_6}{K_{eq}} \right) V_{l6} k_{SOR}$$

$$-V_6 = p_6 \cdot V_{stem}$$

$$-V_{l6} = 0.7 V_6 \text{ ο όγκος της υγρής φάσης του Διαμερίσματος 6}$$

$$-V_{s6} = 0.3 V_6 \text{ ο όγκος της στερεής φάσης του Διαμερίσματος 6}$$

Φλοίομα βλαστού (stem phloem)

Υγρή Φάση:

$$V_{l7} \frac{dC_7}{dt} = -\frac{D_3 A_3}{\Delta x_3} (C_7 - C_4) - Q_3 C_7 - Q_{f_{567}} (C_7 - C_6) + \frac{D_6 A_6}{\Delta x_6} (C_{10} - C_7) + Q_6 C_{10} - k_1 C_7 V_{l7} -$$

$$-SOR_7 - C_7 \frac{dV_{l7}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{s7} \frac{dS_7}{dt} = SOR_7 - S_7 \frac{dV_{s7}}{dt}$$

όπου

$$-SOR_7 = \left(C_7 - \frac{S_7}{K_{eq}} \right) V_{l7} k_{SOR}$$

$$-V_7 = p_7 \cdot V_{stem}$$

$$-V_{l7} = 0.7 V_7 \text{ ο όγκος της υγρής φάσης του Διαμερίσματος 7}$$

$$-V_{s7} = 0.3 V_7 \text{ ο όγκος της στερεής φάσης του Διαμερίσματος 7}$$

5.3.3 Εξισώσεις για το φύλλωμα – Πρωτογενής ρύπος TNT

Ξύλωμα φυλλώματος (leaves xylem)

Υγρή Φάση:

$$V_{l8} \frac{dC_8}{dt} = -Q_{f_{8910}} (C_8 - C_9) + \frac{D_5 A_5}{\Delta x_5} (C_5 - C_8) + Q_5 C_5 - \frac{D_7 A_7}{\Delta x_7} (C_8 - C_{10}) - Q_7 C_8 -$$

$$- \frac{D_8 A_8}{\Delta x_8} (H_c C_8 - C_{air}) - k_1 C_8 V_{l8} - SOR_8 - C_8 \frac{dV_{l8}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{s8} \frac{dS_8}{dt} = SOR_8 - S_8 \frac{dV_{s8}}{dt}$$

όπου

$$-SOR_8 = \left(C_8 - \frac{S_8}{K_{eq}} \right) V_{l_8} k_{SOR}$$

$-V_8 = p_8 \cdot V_{leaf}$, δηλαδή ο όγκος του διαμερίσματος αυτού εκφράζεται ως ένα ποσοστό (p_8) του όγκου όλου του φυλλώματος (V_{leaf})

$-V_{l_8} = 0.7 V_8$ ο όγκος της υγρής φάσης του Διαμερίσματος 8

$-V_{s_8} = 0.3 V_8$ ο όγκος της στερεής φάσης του Διαμερίσματος 8

Λοιπός ιστός φυλλώματος (leaves tissue)

Υγρή Φάση:

$$V_{l_9} \frac{dC_9}{dt} = Q_{f_{8910}} (C_{10} - C_9) + Q_{f_{8910}} (C_8 - C_9) - k_1 C_9 V_{l_9} - \left(C_9 - \frac{S_9}{K_{eq}} \right) V_{l_9} k_{SOR} - C_9 \frac{dV_{l_9}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{s_9} \frac{dS_9}{dt} = SOR_9 - S_9 \frac{dV_{s_9}}{dt}$$

όπου

$$-SOR_9 = \left(C_9 - \frac{S_9}{K_{eq}} \right) V_{l_9} k_{SOR}$$

$-V_9 = p_9 \cdot V_{leaf}$

$-V_{l_9} = 0.7 V_9$ ο όγκος της υγρής φάσης του Διαμερίσματος 9

$-V_{s_9} = 0.3 V_9$ ο όγκος της στερεής φάσης του Διαμερίσματος 9

Φλοίωμα φυλλώματος (leaves phloem)

Υγρή Φάση:

$$V_{l_{10}} \frac{dC_{10}}{dt} = -\frac{D_6 A_6}{\Delta x_6} (C_{10} - C_7) - Q_6 C_{10} - Q_{f_{8910}} (C_{10} - C_9) + \frac{D_7 A_7}{\Delta x_7} (C_8 - C_{10}) + Q_7 C_8 -$$

$$k_1 C_{10} V_{l_{10}} - SOR_{10} - C_{10} \frac{dV_{l_{10}}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{s_{10}} \frac{dS_{10}}{dt} = SOR_{10} - S_{10} \frac{dV_{s_{10}}}{dt}$$

όπου

$$-SOR_{10} = \left(C_{10} - \frac{S_{10}}{K_{eq}} \right) V_{10} k_{SOR}$$

$$-V_{10} = p_{10} \cdot V_{leaf}$$

$$-V_{I_{10}} = 0.7 V_{10} \text{ ο όγκος της υγρής φάσης του Διαμερίσματος 10}$$

$$-V_{S_{10}} = 0.3 V_{10} \text{ ο όγκος της στερεής φάσης του Διαμερίσματος 10}$$

5.3.4 Εξισώσεις για τη ρίζα – Ενδιάμεσο προϊόν φυτοαποικοδόμησης ADNT

Ελεύθερος χώρος της ρίζας (root Apparent Free Space – AFS)

Υγρή Φάση:

$$V_{I_0} \frac{dCI_0}{dt} = a \cdot k_1 C_0 V_{I_0} - k_2 CI_0 V_{I_0} - \frac{DI_1 A_1}{\Delta x_1} (CI_0 - CI_2) - Q_1 CI_0 - QIf_{01} (CI_0 - CI_1) -$$

$$- SORI_0 - CI_0 \frac{dV_{I_0}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{S_0} \frac{dSI_0}{dt} = SORI_0 - SI_0 \frac{dV_{S_0}}{dt}$$

όπου

$$-SORI_0 = \left(CI_0 - \frac{SI_0}{K_{eq}} \right) V_{I_0} k_{SORI}$$

Φλοιός ρίζας (root cortex)

Υγρή Φάση:

$$V_{I_1} \frac{dCI_1}{dt} = a \cdot k_1 C_1 V_{I_1} - k_2 CI_1 V_{I_1} + QIf_{01} (CI_0 - CI_1) - SORI_1 - CI_1 \frac{dV_{I_1}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{S_1} \frac{dSI_1}{dt} = SORI_1 - SI_1 \frac{dV_{S_1}}{dt}$$

όπου

$$-SORI_1 = \left(CI_1 - \frac{SI_1}{K_{eq}} \right) V_{I_1} k_{SORI}$$

Ξύλωμα ρίζας (root xylem)

Υγρή Φάση:

$$Vl_2 \frac{dCI_2}{dt} = a \cdot k_1 C_2 Vl_2 - k_2 CI_2 Vl_2 + \frac{DI_1 A_1}{\Delta x_1} (CI_0 - CI_2) + Q_1 CI_0 - \frac{DI_2 A_2}{\Delta x_2} (CI_2 - CI_5) - \\ - Q_2 CI_2 - QIf_{234} (CI_2 - CI_3) + \frac{DI_4 A_4}{\Delta x_4} (CI_4 - CI_2) + Q_4 CI_4 - SORI_2 - CI_2 \frac{dVl_2}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$Vs_2 \frac{dSI_2}{dt} = SORI_2 - SI_2 \frac{dVs_2}{dt}$$

όπου

$$-SORI_2 = \left(CI_2 - \frac{SI_2}{Keq} \right) Vl_2 k_{SORI}$$

Λοιπός ιστός ρίζας (root tissue)

Υγρή Φάση:

$$Vl_3 \frac{dCI_3}{dt} = a \cdot k_1 C_3 Vl_3 - k_2 CI_2 Vl_3 + QIf_{234} (CI_2 - CI_3) + QIf_{234} (CI_4 - CI_3) - \\ - SORI_3 - CI_3 \frac{dVl_3}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$Vs_3 \frac{dSI_3}{dt} = SORI_3 - SI_3 \frac{dVs_3}{dt}$$

όπου

$$-SORI_3 = \left(CI_3 - \frac{SI_3}{Keq} \right) Vl_3 k_{SORI}$$

Φλοίομα ρίζας (root phloem)

Υγρή Φάση:

$$Vl_4 \frac{dCI_4}{dt} = a \cdot k_1 C_4 Vl_4 - k_2 CI_4 Vl_4 - \frac{DI_4 A_4}{\Delta x_4} (CI_4 - CI_2) - Q_4 CI_4 - QIf_{234} (CI_4 - CI_3) + \\ + \frac{DI_3 A_3}{\Delta x_3} (CI_7 - CI_4) + Q_3 CI_7 - SORI_4 - CI_4 \frac{dVl_4}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{S_4} \frac{dSI_4}{dt} = SORI_4 - SI_4 \frac{dVs_4}{dt}$$

όπου

$$-SORI_4 = \left(CI_4 - \frac{SI_4}{K_{eq}} \right) V_{I_4} k_{SORI}$$

5.3.5 Εξισώσεις για το βλαστό – Ενδιάμεσο προϊόν φυτοαποικοδόμησης ADNT

Ξύλωμα βλαστού (stem xylem)

Υγρή Φάση:

$$V_{I_5} \frac{dCI_5}{dt} = a \cdot k_1 C_5 V_{I_5} - k_2 CI_5 V_{I_5} + \frac{DI_2 A_2}{\Delta x_2} (CI_2 - CI_5) + Q_2 CI_2 - QIf_{567} (CI_5 - CI_6) - \frac{DI_5 A_5}{\Delta x_5} (CI_5 - CI_8) - Q_5 CI_5 - SORI_5 - CI_5 \frac{dV_{I_5}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{S_5} \frac{dSI_5}{dt} = SORI_5 - SI_5 \frac{dVs_5}{dt}$$

όπου

$$-SORI_5 = \left(CI_5 - \frac{SI_5}{K_{eq}} \right) V_{I_5} k_{SORI}$$

Λοιπός ιστός βλαστού (stem tissue)

Υγρή Φάση:

$$V_{I_6} \frac{dCI_6}{dt} = a \cdot k_1 C_6 V_{I_6} - k_2 CI_6 V_{I_6} + QIf_{567} (CI_5 - CI_6) + QIf_{567} (CI_7 - CI_6) - SORI_6 - CI_6 \frac{dV_{I_6}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{S_6} \frac{dSI_6}{dt} = SORI_6 - SI_6 \frac{dVs_6}{dt}$$

όπου

$$-SORI_6 = \left(CI_6 - \frac{SI_6}{Keq} \right) VI_6 k_{SORI}$$

Φλοίομα βλαστού (stem phloem)

Υγρή Φάση:

$$VI_7 \frac{dCI_7}{dt} = a \cdot k_1 C_7 VI_7 - k_2 CI_7 VI_7 - \frac{DI_3 A_3}{\Delta x_3} (CI_7 - CI_4) - Q_3 CI_7 - QIf_{567} (CI_7 - CI_6) + \\ + \frac{DI_6 A_6}{\Delta x_6} (CI_{10} - CI_7) + Q_6 CI_{10} - SORI_7 - CI_7 \frac{dVI_7}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$VS_7 \frac{dSI_7}{dt} = SORI_7 - SI_7 \frac{dVS_7}{dt}$$

όπου

$$-SORI_7 = \left(CI_7 - \frac{SI_7}{Keq} \right) VI_7 k_{SORI}$$

5.3.6 Εξισώσεις για το φύλλωμα – Ενδιάμεσο προϊόν φυτοαποικοδόμησης ADNT

Ξύλωμα φυλλώματος (leaves xylem)

Υγρή Φάση:

$$VI_8 \frac{dCI_8}{dt} = a \cdot k_1 C_8 VI_8 - k_2 CI_8 VI_8 - QIf_{8910} (CI_8 - CI_9) + \frac{DI_5 A_5}{\Delta x_5} (CI_5 - CI_8) + Q_5 CI_5 - \\ - \frac{DI_7 A_7}{\Delta x_7} (CI_8 - CI_{10}) - Q_7 CI_8 - \frac{DI_8 A_8}{\Delta x_8} (HI_c CI_8 - CI_{air}) - \\ - SORI_8 - CI_8 \frac{dVI_8}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$VS_8 \frac{dSI_8}{dt} = SORI_8 - SI_8 \frac{dVS_8}{dt}$$

όπου

$$-SORI_8 = \left(CI_8 - \frac{SI_8}{Keq} \right) VI_8 k_{SORI}$$

Λοιπός ιστός φυλλώματος (leaves tissue)

Υγρή Φάση:

$$Vl_9 \frac{dCI_9}{dt} = a \cdot k_1 C_9 Vl_9 - k_2 CI_9 Vl_9 + QIf_{8910} (CI_{10} - CI_9) + QIf_{8910} (CI_8 - CI_9) - \\ - SORI_9 - CI_9 \frac{dVl_9}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$Vs_9 \frac{dSI_9}{dt} = SORI_9 - SI_9 \frac{dVs_9}{dt}$$

όπου

$$-SORI_9 = \left(CI_9 - \frac{SI_9}{Keq} \right) Vl_9 k_{SORI}$$

Φλοίομα φυλλώματος (leaves phloem)

Υγρή Φάση:

$$Vl_{10} \frac{dCI_{10}}{dt} = a \cdot k_1 C_{10} Vl_{10} - k_2 CI_{10} Vl_{10} - \frac{DI_6 A_6}{\Delta x_6} (CI_{10} - CI_7) - Q_6 CI_{10} - QIf_{8910} (CI_{10} - CI_9) + \\ + \frac{DI_7 A_7}{\Delta x_7} (CI_8 - CI_{10}) + Q_7 CI_8 - SORI_{10} - CI_{10} \frac{dVl_{10}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$Vs_{10} \frac{dSI_{10}}{dt} = SORI_{10} - SI_{10} \frac{dVs_{10}}{dt}$$

όπου

$$-SORI_{10} = \left(CI_{10} - \frac{SI_{10}}{Keq} \right) Vl_{10} k_{SORI}$$

5.3.7 Εξισώσεις για τη ρίζα – Τελικό προϊόν φυτοαποικοδόμησης TAT

Ελεύθερος χώρος της ρίζας (root Apparent Free Space – AFS)

Υγρή Φάση:

$$Vl_0 \frac{dCF_0}{dt} = b \cdot k_2 CI_0 Vl_0 - \frac{DF_1 A_1}{\Delta x_1} (CF_0 - CF_2) - Q_1 CF_0 - QFf_{01} (CF_0 - CF_1) -$$

$$- SORF_0 - CF_0 \frac{dVl_0}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$Vs_0 \frac{dSF_0}{dt} = SORF_0 - SF_0 \frac{dVs_0}{dt}$$

όπου

$$- SORF_0 = \left(CF_0 - \frac{SF_0}{K_{eq}} \right) Vl_0 k_{SORF}$$

Φλοιός ρίζας (root cortex)

Υγρή Φάση:

$$Vl_1 \frac{dCF_1}{dt} = b \cdot k_2 CI_1 Vl_1 + QFf_{01} (CF_0 - CF_1) - SORF_1 - CF_1 \frac{dVl_1}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$Vs_1 \frac{dSF_1}{dt} = SORF_1 - SF_1 \frac{dVs_1}{dt}$$

όπου

$$- SORF_1 = \left(CF_1 - \frac{SF_1}{K_{eq}} \right) Vl_1 k_{SORF}$$

Ξύλωμα ρίζας (root xylem)

Υγρή Φάση:

$$Vl_2 \frac{dCF_2}{dt} = b \cdot k_2 CI_2 Vl_2 + \frac{DF_1 A_1}{\Delta x_1} (CF_0 - CF_2) + Q_1 CF_0 - \frac{DF_2 A_2}{\Delta x_2} (CF_2 - CF_5) -$$

$$- Q_2 CF_2 - QFf_{234} (CF_2 - CF_3) + \frac{DF_4 A_4}{\Delta x_4} (CF_4 - CF_2) + Q_4 CF_4 - SORF_2 -$$

$$- CF_2 \frac{dVl_2}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$Vs_2 \frac{dSF_2}{dt} = SORF_2 - SF_2 \frac{dVs_2}{dt}$$

όπου

$$-SOLF_2 = \left(CF_2 - \frac{SF_2}{Keq} \right) V_{l_2} k_{SOLF}$$

Λοιπός ιστός ρίζας (root tissue)

Υγρή Φάση:

$$V_{l_3} \frac{dCF_3}{dt} = b \cdot k_2 CI_3 V_{l_3} + QFf_{234} (CF_2 - CF_3) + QFf_{234} (CF_4 - CF_3) -$$

$$-SOLF_3 - CF_3 \frac{dV_{l_3}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$Vs_3 \frac{dSF_3}{dt} = SOLF_3 - SF_3 \frac{dVs_3}{dt}$$

όπου

$$-SOLF_3 = \left(CF_3 - \frac{SF_3}{Keq} \right) V_{l_3} k_{SOLF}$$

Φλοίωμα ρίζας (root phloem)

Υγρή Φάση:

$$V_{l_4} \frac{dCF_4}{dt} = b \cdot k_2 CI_4 V_{l_4} - \frac{DF_4 A_4}{\Delta x_4} (CF_4 - CF_2) - Q_4 CF_4 - QFf_{234} (CF_4 - CF_3) +$$

$$+ \frac{DF_3 A_3}{\Delta x_3} (CF_7 - CF_4) + Q_3 CF_7 - SOLF_4 - CF_4 \frac{dV_{l_4}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$Vs_4 \frac{dSF_4}{dt} = SOLF_4 - SF_4 \frac{dVs_4}{dt}$$

όπου

$$-SOLF_4 = \left(CF_4 - \frac{SF_4}{Keq} \right) V_{l_4} k_{SOLF}$$

5.3.8 Εξισώσεις για το βλαστό – Τελικό προϊόν φυτοαποικοδόμησης TAT

Ξύλωμα βλαστού (stem xylem)

Υγρή Φάση:

$$V_{l_5} \frac{dCF_5}{dt} = b \cdot k_2 CI_5 V_{l_5} + \frac{DF_2 A_2}{\Delta x_2} (CF_2 - CF_5) + Q_2 CF_2 - QFf_{567} (CF_5 - CF_6) - \\ - \frac{DF_5 A_5}{\Delta x_5} (CF_5 - CF_8) - Q_5 CF_5 - SORF_5 - CF_5 \frac{dV_{l_5}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{s_5} \frac{dSF_5}{dt} = SORF_5 - SF_5 \frac{dV_{s_5}}{dt}$$

όπου

$$-SORF_5 = \left(CF_5 - \frac{SF_5}{K_{eq}} \right) V_{l_5} k_{SORF}$$

Λοιπός ιστός βλαστού (stem tissue)

Υγρή Φάση:

$$V_{l_6} \frac{dCF_6}{dt} = b \cdot k_2 CI_6 V_{l_6} + QFf_{567} (CF_5 - CF_6) + QFf_{567} (CF_7 - CF_6) - \\ - SORF_6 - CF_6 \frac{dV_{l_6}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{s_6} \frac{dSF_6}{dt} = SORF_6 - SF_6 \frac{dV_{s_6}}{dt}$$

όπου

$$-SORF_6 = \left(CF_6 - \frac{SF_6}{K_{eq}} \right) V_{l_6} k_{SORF}$$

Φλοίομα βλαστού (stem phloem)

Υγρή Φάση:

$$V_{l_7} \frac{dCF_7}{dt} = b \cdot k_2 CI_7 V_{l_7} - \frac{DF_3 A_3}{\Delta x_3} (CF_7 - CF_4) - Q_3 CF_7 - QFf_{567} (CF_7 - CF_6) + \\ + \frac{DF_6 A_6}{\Delta x_6} (CF_{10} - CF_7) + Q_6 CF_{10} - SORF_7 - CF_7 \frac{dV_{l_7}}{dt}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{S_7} \frac{dSF_7}{dt} = SORF_7 - SF_7 \frac{dV_{S_7}}{dt}$$

όπου

$$-SORF_7 = \left(CF_7 - \frac{SF_7}{K_{eq}} \right) V_{L_7} k_{SORF}$$

5.3.9 Εξισώσεις για το φύλλωμα – Τελικό προϊόν φυτοαποικοδόμησης TAT

Ξύλωμα φυλλώματος (leaves xylem)

Υγρή Φάση:

$$\begin{aligned} V_{L_8} \frac{dCF_8}{dt} = & b \cdot k_2 CI_8 V_{L_8} - QFf_{8910} (CF_8 - CF_9) + \frac{DF_5 A_5}{\Delta x_5} (CF_5 - CF_8) + Q_5 CF_5 - \\ & - \frac{DF_7 A_7}{\Delta x_7} (CF_8 - CF_{10}) - Q_7 CF_8 - \frac{DF_8 A_8}{\Delta x_8} (HF_c CF_8 - CF_{air}) - \\ & - SORF_8 - CF_8 \frac{dV_{L_8}}{dt} \end{aligned}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{S_8} \frac{dSF_8}{dt} = SORF_8 - SF_8 \frac{dV_{S_8}}{dt}$$

όπου

$$-SORF_8 = \left(CF_8 - \frac{SF_8}{K_{eq}} \right) V_{L_8} k_{SORF}$$

Λοιπός ιστός φυλλώματος (leaves tissue)

Υγρή Φάση:

$$\begin{aligned} V_{L_9} \frac{dCF_9}{dt} = & b \cdot k_2 CI_9 V_{L_9} + QFf_{8910} (CF_{10} - CF_9) + QFf_{8910} (CF_8 - CF_9) - \\ & - SORF_9 - CF_9 \frac{dV_{L_9}}{dt} \end{aligned}$$

Στερεή Φάση:

$$V_{S_9} \frac{dSF_9}{dt} = SORF_9 - SF_9 \frac{dV_{S_9}}{dt}$$

όπου

$$-SORF_9 = \left(CF_9 - \frac{SF_9}{K_{eq}} \right) V_{l_9} k_{SORF}$$

Φλοίομα φυλλώματος (leaves phloem)

Υγρή Φάση:

$$V_{l_{10}} \frac{dCF_{10}}{dt} = b \cdot k_2 CI_{10} V_{l_{10}} - \frac{DF_6 A_6}{\Delta x_6} (CF_{10} - CF_7) - Q_6 CF_{10} - QFf_{8910} (CF_{10} - CF_9) + \\ + \frac{DF_7 A_7}{\Delta x_7} (CF_8 - CF_{10}) + Q_7 CF_8 - SORF_{10} - CF_{10} \frac{dV_{l_{10}}}{dt}$$

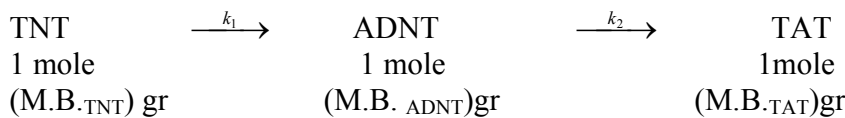
Στερεή Φάση:

$$V_{S_{10}} \frac{dSF_{10}}{dt} = SORF_{10} - SF_{10} \frac{dV_{S_{10}}}{dt}$$

όπου

$$-SORF_{10} = \left(CF_{10} - \frac{SF_{10}}{K_{eq}} \right) V_{l_{10}} k_{SORF}$$

Σημείωση: Οι συντελεστές *a* και *b* που εισήχθησαν στους όρους κινητικής των αντιδράσεων φυτοαποικοδόμησης είναι συντελεστές διόρθωσης/ αναγωγής μονάδων, δεδομένου ότι στους όρους αυτούς η συγκέντρωση εκφράζεται κανονικά ως μοριακή συγκέντρωση (Molarity) δηλαδή σε μονάδες mol/L³ ενώ στη συγκεκριμένη περίπτωση οι χρησιμοποιούμενες μονάδες συγκέντρωσης είναι M/L³. Εάν γραφόταν το ισοζύγιο moles και όχι μάζας για κάθε διαμέρισμα οι συντελεστές αυτοί δεν θα χρειαζόταν να εισαχθούν. Με βάση τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων θα είναι:



Επομένως, ισχύει:

$$a = \frac{M.B._{\text{ADNT}}}{M.B._{\text{TNT}}} \text{ ενώ } b = \frac{M.B._{\text{TAT}}}{M.B._{\text{ADNT}}}$$

5.3.10 Εξισώσεις ανάπτυξης του φυτού

Ανάπτυξη της ρίζας

$$\frac{dV_{root}}{dt} = k_{root} \cdot k_{tox} \cdot V_{root} \cdot \left(1 - \frac{V_{root}}{V_{root,max}}\right)$$

όπου

$$-k_{tox} = 1 - \frac{C_{root}^{TNT}}{C_{root,max}^{TNT}}$$

Για τα 5 διαμερίσματα της ρίζας θεωρήθηκε ότι:

$$V_0 = p_0 \cdot V_{root}$$

$$V_1 = p_1 \cdot V_{root}$$

$$V_2 = p_2 \cdot V_{root}$$

$$V_3 = p_3 \cdot V_{root}$$

$$V_4 = p_4 \cdot V_{root}$$

$$\text{όπου } p_0 + p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 1$$

Ανάπτυξη του βλαστού

$$\frac{dV_{stem}}{dt} = k_{stem} \cdot k_{tox} \cdot V_{stem} \cdot \left(1 - \frac{V_{stem}}{V_{stem,max}}\right)$$

όπου

$$-k_{tox} = 1 - \frac{C_{root}^{TNT}}{C_{root,max}^{TNT}}$$

Για τα τρία διαμερίσματα του βλαστού θεωρήθηκε ότι:

$$V_5 = p_5 \cdot V_{stem}$$

$$V_6 = p_6 \cdot V_{stem}$$

$$V_7 = p_7 \cdot V_{stem}$$

όπου $p_5 + p_6 + p_7 = 1$

Ανάπτυξη του φυλλώματος

$$\frac{dV_{leaf}}{dt} = k_{leaf} \cdot k_{tox} \cdot V_{leaf} \cdot \left(1 - \frac{V_{leaf}}{V_{leaf,max}}\right)$$

όπου

$$-k_{tox} = 1 - \frac{C_{root}^{TNT}}{C_{root,max}^{TNT}}$$

Για τα τρία διαμερίσματα του φυλλώματος θεωρήθηκε ότι:

$$V_8 = p_8 \cdot V_{leaf}$$

$$V_9 = p_9 \cdot V_{leaf}$$

$$V_{10} = p_{10} \cdot V_{leaf}$$

όπου $p_8 + p_9 + p_{10} = 1$

5.4 Δεδομένα εισόδου

- Η διαθέσιμη για πρόσληψη εντός του φυτού συγκέντρωση του εδαφικού διαλύματος (soil solution – ss) σε TNT θεωρήθηκε ίση με $C_{ss} = 10 \text{ mg/L} = 0.01 \text{ mg/cm}^3$
- Ο μέσος ρυθμός διαπνοής για ένα φυτό κοινής μηδικής είναι $\bar{Q}_{trans} = 6.6 \text{ cm}^3/\text{hr}$ (ITRC, 2001). Με βάση την τιμή αυτή, και θεωρώντας ότι το μέσο πάχος των φύλλων της κοινής μηδικής παραμένει σταθερό και ίσο με $(dx)_{leaf} = 0.02 \text{ cm}$ (προσωπική εκτίμηση), εκτιμήθηκε ότι $q_{trans} = 0.012 \text{ cm/hr}$, έτσι ώστε ο μέσος όρος του ρυθμού διαπνοής, ο οποίος μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια του χρόνου προσομοίωσης, να προσεγγίζει την τιμή της βιβλιογραφικής αναφοράς
- Η σταθερά F_{trans} θεωρήθηκε ότι έχει τιμή 0.2 (Lindstrom et al., 1991)
- Η σταθερά του Henry για τον πρωτογενή ρυπαντή είναι $H_c = 2.02 \times 10^{-5}$ (Sung et al., 2001). Για το ενδιάμεσο (Intermediate) προϊόν του μεταβολισμού ADNT και για το τελικό (Final) προϊόν του μεταβολισμού TAT λόγω έλλειψης στοιχείων και θεωρώντας ότι έχουν παραπλήσιες ιδιότητες με το TNT η σταθερά του Henry θεωρήθηκε ίση με αυτή για το TNT, δηλαδή $H_{Ic} = H_{Fc} = H_c = 2.02 \times 10^{-5}$

- Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης $\text{TNT} \xrightarrow{k_1} \text{ADNT}$ πρώτης τάξης υποτέθηκε ότι είναι $k_1=0.02 \text{ hr}^{-1}$ ενώ η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης $\text{ADNT} \xrightarrow{k_2} \text{TAT}$ υποτέθηκε ότι είναι $k_2=0.002 \text{ hr}^{-1}$
- Η σταθερά ισορροπίας μεταξύ της διαλυμένης φάσης και της προσροφημένης φάσης και για τις τρεις ουσίες θεωρήθηκε ότι είναι $K_{eq}=K_{Ieq}=K_{Feq}=30 \text{ cm}^3/\text{gr}$
- Η κινητική σταθερά προσρόφησης για όλες τις ουσίες υποτέθηκε ότι είναι $k_{\text{SOR}}=k_{\text{SORI}}=k_{\text{SORF}}=0.05 \text{ hr}^{-1}$
- Οι τιμές των μεγεθών στους όρους της διάχυσης παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα. Σε κάθε έναν από τους όρους διάχυσης λόγω της ανάπτυξης του φυτού, η επιφάνεια της μεμβράνης A και το πάχος της Δx μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου (αυξάνεται η τιμή τους). Εάν θεωρήσουμε ωστόσο ομοιόμορφη μεταβολή τους, σε κάθε χρονική στιγμή ο λόγος $\frac{A}{\Delta x}$ στο Νόμο του Fick θα

παραμένει σταθερός και ίσος με $\frac{A_{\text{average}}}{\Delta x_{\text{average}}}$. Θεωρώντας επομένως το A σταθερό

και ίσο με τη μέση τιμή του κατά τη διάρκεια του χρόνου προσομοίωσης και κατά όμοιο τρόπο θεωρώντας το Δx σταθερό και ίσο με τη μέση τιμή του κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, το σφάλμα απαλείφεται από την έκφραση του Νόμου του Fick δεδομένου ότι δεν ενδιαφέρουν τα μεγέθη A και Δx αυτά καθεαυτά (που κανονικά μεταβάλλονται με το χρόνο) αλλά ο λόγος τους ο οποίος παραμένει σταθερός.

Πίνακας 11: Τιμές μεγεθών στους όρους της διάχυσης

Δείκτης	Διαμερίσματα που συνδέονται	Μέση Επιφάνεια A μεμβράνης (cm^2)	Μέσο Πάχος μεμβράνης Δx (cm)	Συντελεστής διάχυσης TNT (cm^2/hr)	Συντελεστής διάχυσης ADNT (cm^2/hr)	Συντελεστής διάχυσης TAT (cm^2/hr)
0	Εδαφικό διάλυμα/ ελεύθερος χώρος ρίζας	6.35	0.004	0.004	-	-
1	ελεύθερος χώρος ρίζας/ ξύλωμα ρίζας	3.2	0.0001	2×10^{-7}	2.2×10^{-7}	2.4×10^{-7}
2	Ξύλωμα ρίζας/ ξύλωμα βλαστού	0.008	0.5	0.004	0.0044	0.0048
3	Φλοιώμα βλαστού/ φλοιώμα ρίζας	0.006	0.5	0.004	0.0044	0.0048
4	Φλοιώμα ρίζας/ ξύλωμα ρίζας	1.0	0.001	0.00004	0.000044	0.000048
5	Ξύλωμα βλαστού/	0.008	8.0	0.004	0.0044	0.0048

	ξύλωμα φυλλώματος					
6	Φλοίωμα βλαστού/ φλοίωμα φυλλώματος	0.006	8.0	0.004	0.0044	0.0048
7	Ξύλωμα φυλλώματος/ φλοίωμα φυλλώματος	2.0	0.001	0.00004	0.000044	0.000048
8	Ξύλωμα φυλλώματος/ ατμόσφαιρα	6.0	0.01	0.004	0.0044	0.0048

Οι συντελεστές διάχυσης για το TNT υποτέθηκαν λόγω έλλειψης πληροφοριών. Οι συντελεστές διάχυσης για το ADNT θεωρήθηκε ότι είναι 10% μεγαλύτεροι από του TNT λόγω του ότι το μόριο του ADNT είναι μικρότερο και επομένως πιο εύκολα θα διαχέεται η ουσία αυτή διαμέσου της ίδιας μεμβράνης από ότι το TNT. Οι συντελεστές διάχυσης για το TAT θεωρήθηκε ότι είναι 10% μεγαλύτεροι από του ADNT με βάση το ίδιο σκεπτικό.

Τυπικές τιμές για τις μέσες επιφάνειες A των μεμβρανών του φυτού και το μέσο πάχος τους Δx ελήφθησαν από τους Boersma et al. (Boersma et al., 1991).

- Όσον αφορά τη διάχυση από το φλοίωμα ή το ξύλωμα προς τον λοιπό ιστό, ισχύει επίσης ο Νόμος του Fick ο οποίος ωστόσο εκφράζεται στις εξισώσεις του μοντέλου με τη μορφή $Qf \Delta C$ (όπου πάλι $Qf = \frac{A}{\Delta x} D$). Οι όροι διάχυσης που

εκφράζονται με αυτή τη μορφή στις εξισώσεις του μοντέλου αναφέρονται σε φαινόμενα διάχυσης που λαμβάνουν χώρα χωρίς να υπάρχει ταυτόχρονα ροή ύδατος. Οι όροι διάχυσης που εκφράζονται με τη μορφή $\frac{AD}{\Delta x} \Delta C$ (Πίνακας 11)

αναφέρονται σε φαινόμενα διάχυσης που λαμβάνουν χώρα με ταυτόχρονη ροή ύδατος και για το λόγο αυτό οι δείκτες του Πίνακα 11 είναι αντίστοιχοι με αυτούς της ροής του ύδατος του Πίνακα 8.

Οι τιμές που δόθηκαν στους συντελεστές Qf υπολογίστηκαν θεωρώντας για A και Δx τυπικές τιμές από τους Boersma et al. (Boersma et al., 1991) και υποθέτοντας τον αντίστοιχο συντελεστή διάχυσης για το ρύπο. Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα. Κατά όμοιο τρόπο με προηγούμενα, θεωρήθηκε ότι τα μόρια του ADNT διαχέονται ευκολότερα από αυτά του TNT δια μέσου των βιομεμβρανών του φυτού, όπως και τα μόρια του TAT διαχέονται ευκολότερα από αυτά του ADNT.

Πίνακας 12: Εκτίμηση της παραμέτρου Qf

Σύμβολο	Διαμερίσματα που συνδέονται	Ουσία στην οποία αναφέρεται	Τιμή (cm ³ /hr)
Qf ₀₁	Ελεύθερος χώρος ρίζας/ φλοιός ρίζας	Πρωτογενής ρύπος TNT	0.20
Qf ₂₃₄	Εύλωμα ρίζας/ Λοιπός ιστός ρίζας και Φλοιώμα ρίζας/ Λοιπός ιστός ρίζας	Πρωτογενής ρύπος TNT	0.18
Qf ₅₆₇	Εύλωμα βλαστού/ Λοιπός ιστός βλαστού και Φλοιώμα ρίζας/ Λοιπός ιστός βλαστού	Πρωτογενής ρύπος TNT	0.07
Qf ₈₉₁₀	Εύλωμα φυλλώματος/ Λοιπός ιστός φυλλώματος και Φλοιώμα φυλλώματος/ Λοιπός ιστός φυλλώματος	Πρωτογενής ρύπος TNT	0.06
QIf ₀₁	Ελεύθερος χώρος ρίζας/ φλοιός ρίζας	Ενδιάμεσο προϊόν (Intermediate – I) ADNT	0.22
QIf ₂₃₄	Εύλωμα ρίζας/ Λοιπός ιστός ρίζας και Φλοιώμα ρίζας/ Λοιπός ιστός ρίζας	Ενδιάμεσο προϊόν (Intermediate – I) ADNT	0.20
QIf ₅₆₇	Εύλωμα βλαστού/ Λοιπός ιστός βλαστού και Φλοιώμα ρίζας/ Λοιπός ιστός βλαστού	Ενδιάμεσο προϊόν (Intermediate – I) ADNT	0.075
QIf ₈₉₁₀	Εύλωμα φυλλώματος/ Λοιπός ιστός φυλλώματος και Φλοιώμα φυλλώματος/ Λοιπός ιστός φυλλώματος	Ενδιάμεσο προϊόν (Intermediate – I) ADNT	0.065
QFf ₀₁	Ελεύθερος χώρος ρίζας/ φλοιός ρίζας	Τελικό προϊόν (Final – F) TAT	0.24
QFf ₂₃₄	Εύλωμα ρίζας/ Λοιπός ιστός ρίζας και Φλοιώμα ρίζας/ Λοιπός ιστός ρίζας	Τελικό προϊόν (Final – F) TAT	0.22
QFf ₅₆₇	Εύλωμα βλαστού/ Λοιπός ιστός βλαστού και Φλοιώμα ρίζας/ Λοιπός ιστός βλαστού	Τελικό προϊόν (Final – F) TAT	0.08
QFf ₈₉₁₀	Εύλωμα φυλλώματος/ Λοιπός ιστός φυλλώματος	Τελικό προϊόν (Final – F) TAT	0.07

	και Φλοίωμα φυλλώματος/ Λοιπός ιστός φυλλώματος		
--	---	--	--

- Η σταθερά ανάπτυξης του όγκου της ρίζας θεωρήθηκε ίση με $k_{\text{root}}=0.003 \text{ hr}^{-1}$ προκειμένου ο όγκος της στο τέλος της χρονικής διάρκειας της προσομοίωσης να έχει προσεγγίσει την τιμή $V_{\text{root,max}}=35 \text{ cm}^3$. Για το βλαστό θεωρήθηκε $k_{\text{stem}}=0.003 \text{ hr}^{-1}$ προκειμένου ο μέγιστος όγκος του να είναι $V_{\text{stem,max}}=10 \text{ cm}^3$. Για το φύλλωμα θεωρήθηκε $k_{\text{leaf}}=0.003 \text{ hr}^{-1}$ προκειμένου ο μέγιστος όγκος του να είναι $V_{\text{leaf,max}}=15 \text{ cm}^3$. Οι τιμές των όγκων αυτών τη χρονική στιγμή $t_0=0$ θεωρήθηκε ότι είναι $V_{\text{root}}(t_0)=7 \text{ cm}^3$, $V_{\text{stem}}(t_0)=2 \text{ cm}^3$ και $V_{\text{leaf}}(t_0)=3 \text{ cm}^3$. Ουσιαστικά, οι τιμές των παραμέτρων k_{root} , k_{stem} , k_{leaf} ρυθμίστηκαν έτσι ώστε με δεδομένους τους όγκους τη χρονική στιγμή $t_0=0$ (προσωπική εκτίμηση), οι όγκοι τη χρονική στιγμή $t=t_{\text{final}}$ να πενταπλασιαστούν, προσεγγίζοντας τις αντίστοιχες V_{max} τιμές.
- Για τις σταθερές p που εκφράζουν το ποσοστό του όγκου του κύριου διαμερίσματος που αντιστοιχεί στο κάθε υποδιαμέρισμα, οι τιμές είναι (Boersma et al., 1991): $p_0=0.1$, $p_1=0.5$, $p_2=0.1$; $p_3=0.2$, $p_4=0.1$, $p_5=0.2$, $p_6=0.6$, $p_7=0.2$, $p_8=0.2$, $p_9=0.6$, $p_{10}=0.2$
- Οι συντελεστές διόρθωσης a και b υπολογίστηκαν ως εξής:

$$a = \frac{M \cdot B_{\text{ADNT}}}{M \cdot B_{\text{TNT}}} = \frac{197}{227} = 0.87 \text{ και } b = \frac{M \cdot B_{\text{TAT}}}{M \cdot B_{\text{ADNT}}} = \frac{137}{197} = 0.7$$

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται πως λόγω έλλειψης στοιχείων, έγιναν υποθέσεις για τις τιμές αρκετών παραμέτρων του μοντέλου, ενώ ο υπολογισμός κάποιων άλλων βασίστηκε σε προσωπικές εκτιμήσεις. Με δεδομένη την έλλειψη στοιχείων, στόχος εξαρχής ήταν να εισαχθούν «λογικές» τιμές στις παραμέτρους του μοντέλου έτσι ώστε να μελετηθεί η δομή του και η γενικότερη απόκρισή του στις μεταβολές, που δεν εξαρτώνται από την ακρίβεια στην προσέγγιση των παραμέτρων. Εξάλλου, κατά τη δημιουργία των μηχανιστικών μοντέλων, εισάγονται συχνά παράμετροι που οι τιμές τους δεν είναι επαρκώς αποδεδειγμένες ή δεν εμφανίζονται στην βιβλιογραφία. Εκτός από την έλλειψη βιβλιογραφικών δεδομένων, λόγω έλλειψης πειραματικών δεδομένων δεν κατέστη δυνατή η βαθμονόμηση των παραμέτρων του μοντέλου.

5.5 Υποθέσεις/ παραδοχές του μοντέλου

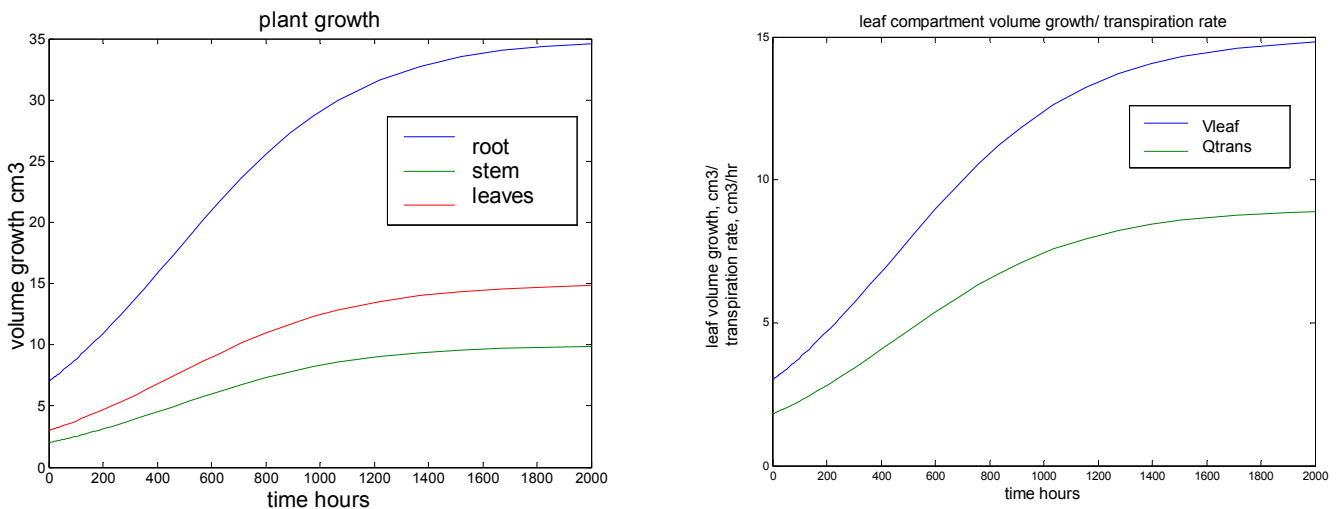
Η ανάπτυξη του μοντέλου στηρίχθηκε σε διάφορες υποθέσεις και απλοποιήσεις, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι:

- Τα διαμερίσματα από τα οποία αποτελείται το φυτό θεωρήθηκαν πλήρως αναμειγμένα
- Αγνοήθηκε ο μηχανισμός της ριζοαποικοδόμησης υπό την επίδραση των μικροοργανισμών της ριζόσφαιρας

- 1 gr φυτικής μάζας θεωρήθηκε ότι καταλαμβάνει όγκο ίσο με 1cm^3
- Οι συγκεντρώσεις των TNT, ADNT και TAT στην αέρια φάση θεωρήθηκε ότι δεν αυξάνονται από 0 που ήταν αρχικά, δεδομένου ότι αν και συμπεριλήφθηκε στο μοντέλο ο μηχανισμός διάχυσης των ουσιών από τη φυλλική επιφάνεια στην ατμόσφαιρα, ωστόσο ο όγκος του εξωτερικού αέρα είναι πολύ μεγάλος και επομένως οι συγκεντρώσεις σε αυτόν θεωρούνται μηδαμινές
- Το χρονικό διάστημα προσομοίωσης θεωρήθηκε ίσο με $2000\text{hr}=84\text{days}$. Τη χρονική στιγμή $t_0=0$ (αρχή της προσομοίωσης), θεωρήθηκε ότι το φυτό είναι επαρκώς ανεπτυγμένο ώστε να αρχίσει η διαδικασία της πρόσληψης και φυτομετατροπής του ρύπου
- Οι βιομεμβράνες του φυτού θεωρήθηκε ότι έχουν εκλεκτικότητα ίση με 0, δηλαδή ότι επιτρέπουν στον πρωτογενή ρύπο και στα μεταβολικά του προϊόντα να τις διαπεράσουν σε ποσοστό 100%. Στην πραγματικότητα, μέρος μόνο των ουσιών διαπερνά τις μεμβράνες αυτές, ειδικά προκειμένου να εισέλθουν οι ουσίες στην ενδοδερμίδα (δηλαδή εντός του Διαμερίσματος 2 της ρίζας), καθώς πρέπει να διαπεράσουν την λωρίδα Caspari προκειμένου να εισέλθουν στο εσωτερικό του φυτού

6. Παρουσίαση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης και σχολιασμός

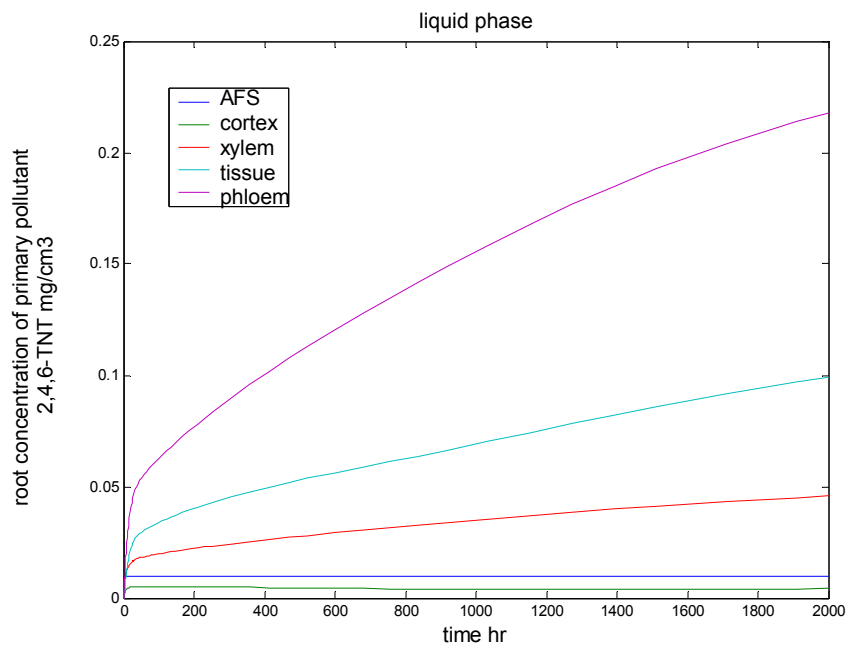
Η επίλυση του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων του μοντέλου έγινε με χρήση του λογισμικού πακέτου MATLAB (έκδοση 6.1), μέσω του οποίου κατασκευάστηκαν και τα σχετικά διαγράμματα, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω. Ο κώδικας παρατίθεται στο Παράρτημα.



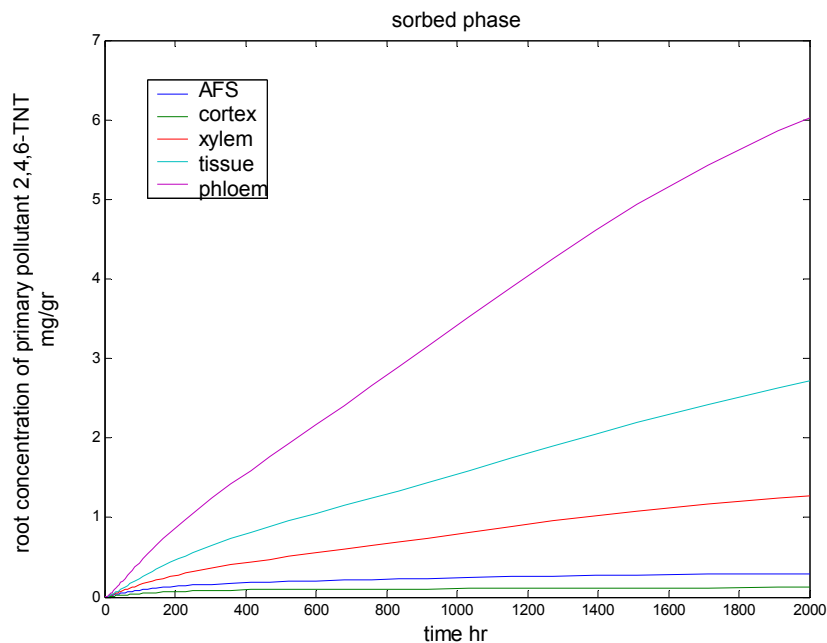
Διάγραμμα 1: I) Όγκοι των τριών κύριων διαμερισμάτων του φυτού: ρίζα (μπλε ίχνος), βλαστός (πράσινο ίχνος), φύλλωμα (κόκκινο ίχνος), II) Όγκος διαμερίσματος φυλλώματος (μπλε ίχνος) και ρυθμός διαπνοής φυτού (πράσινο ίχνος).

Στο Διάγραμμα 1.Ι παρουσιάζονται οι όγκοι των τριών κύριων διαμερισμάτων του φυτού - της ρίζας, του βλαστού και του φυλλώματος - οι οποίοι αυξάνονται κατά τη διάρκεια του χρόνου προσομοίωσης, δεδομένου ότι το μοντέλο λαμβάνει υπόψη την ανάπτυξη του φυτού. Οι καμπύλες ανάπτυξης για τα τρία κύρια διαμερίσματα είναι σιγμοειδούς μορφής. Από τα τρία διαμερίσματα, για το φυτό της κοινής μηδικής η ρίζα καταλαμβάνει το μεγαλύτερο όγκο ενώ ο βλαστός το μικρότερο όγκο. Θεωρήθηκε ότι κατά τη διάρκεια του χρόνου προσομοίωσης ($\Delta t=2000\text{hr} \approx 84\text{ days}$) το φυτό της κοινής μηδικής αναπτύσσεται πλήρως.

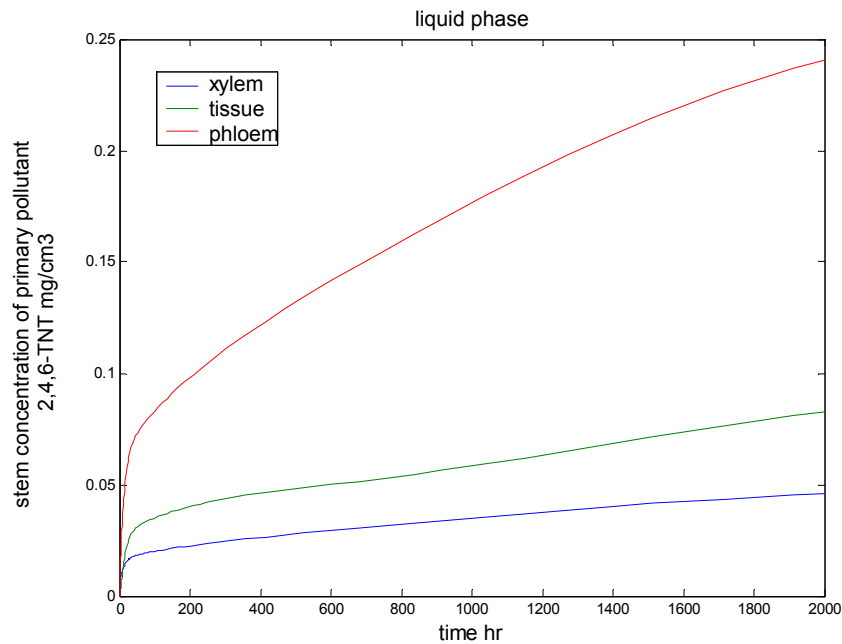
Στο Διάγραμμα 1.ΙΙ παρουσιάζεται ξανά ο όγκος του διαμερίσματος του φυλλώματος και ο ρυθμός διαπνοής για το φυτό της κοινής μηδικής. Υπενθυμίζεται ότι ο ρυθμός διαπνοής θεωρήθηκε ανάλογος της φυλλικής επιφάνειας. Υποθέτοντας επομένως σταθερό μέσο πάχος φύλλων, προέκυψε ότι ο ρυθμός διαπνοής είναι ανάλογος του όγκου του φυλλώματος, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα.



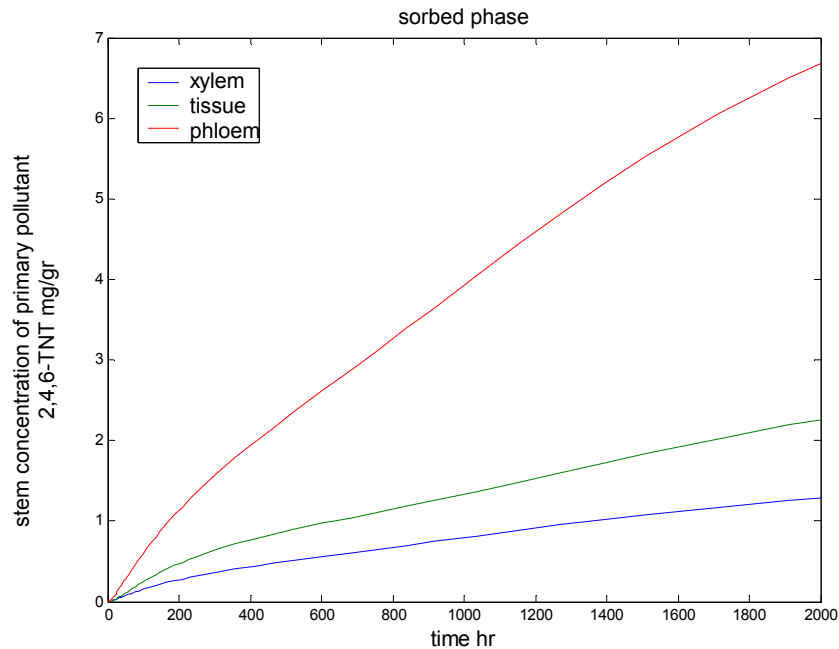
Διάγραμμα 2: Συγκέντρωση πρωτογενούς ρυπαντή TNT (υγρή φάση) στον ελεύθερο χώρο (μπλε ίχνος), στο φλοιό (πράσινο ίχνος), στο ξύλωμα (κόκκινο ίχνος), στο φλοιόωμα (μωβ ίχνος) και στο λοιπό ιστό (γαλάζιο ίχνος) της ρίζας.



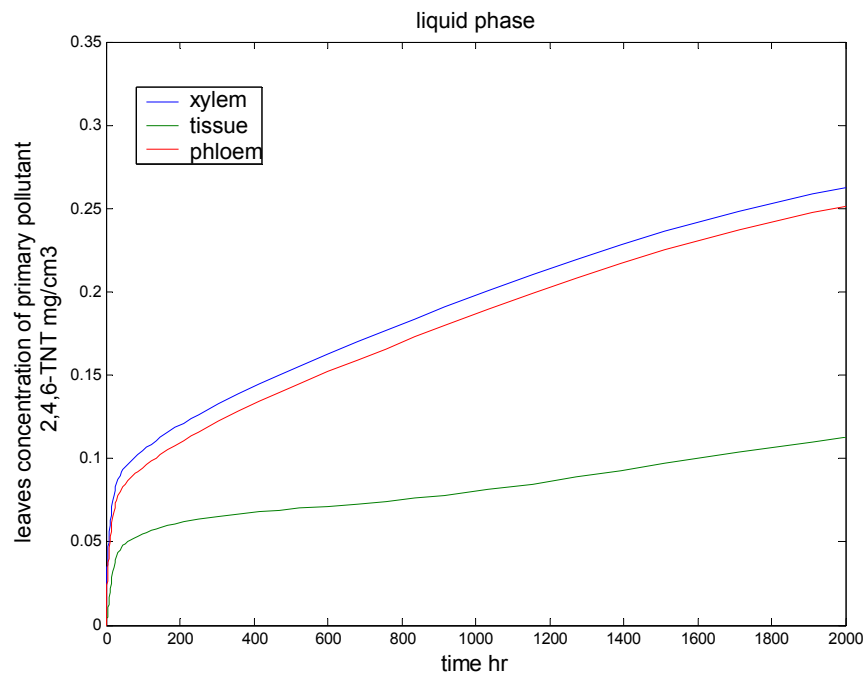
Διάγραμμα 3: Συγκέντρωση πρωτογενούς ρυπαντή TNT (στερεή φάση) στον ελεύθερο χώρο (μπλε ίχνος), στο φλοιό (πράσινο ίχνος), στο ξύλωμα (κόκκινο ίχνος), στο φλοιόωμα (μωβ ίχνος) και στο λοιπό ιστό (γαλάζιο ίχνος) της ρίζας.



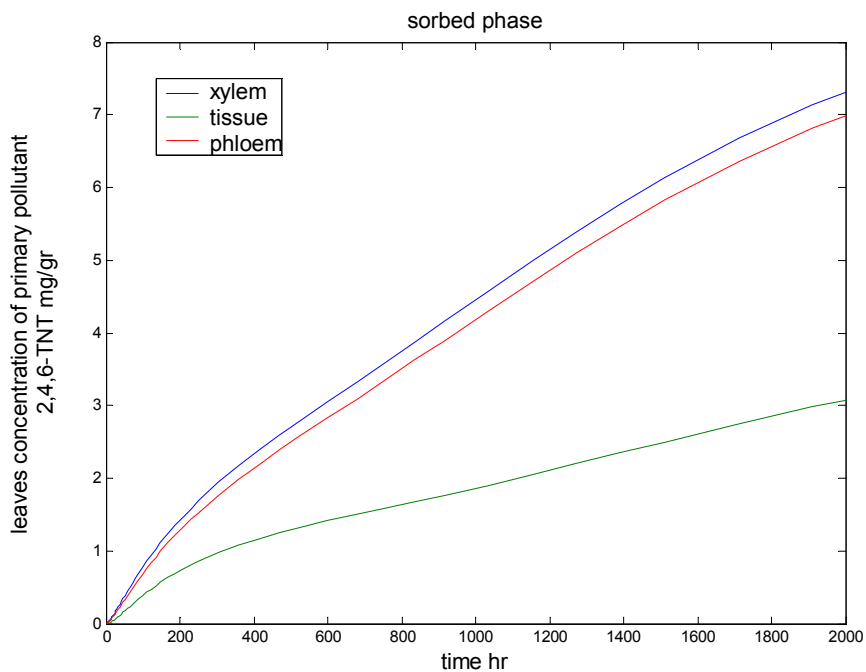
Διάγραμμα 4: Συγκέντρωση πρωτογενούς ρυπαντή TNT (υγρή φάση) στο ξύλωμα (μπλε ίχνος), στο φλοιώμα (κόκκινο ίχνος) και στο λοιπό ιστό (πράσινο ίχνος) του βλαστού.



Διάγραμμα 5: Συγκέντρωση πρωτογενούς ρυπαντή TNT (στερεή φάση) στο ξύλωμα (μπλε ίχνος), στο φλοιώμα (κόκκινο ίχνος) και στο λοιπό ιστό (πράσινο ίχνος) του βλαστού.



Διάγραμμα 6: Συγκέντρωση πρωτογενούς ρυπαντή TNT (υγρή φάση) στο ξύλωμα (μπλε ίχνος), στο φλοιώμα (κόκκινο ίχνος) και στο λοιπό ιστό (πράσινο ίχνος) του φυλλώματος.



Διάγραμμα 7: Συγκέντρωση πρωτογενούς ρυπαντή TNT (στερεή φάση) στο ξύλωμα (μπλε ίχνος), στο φλοιώμα (κόκκινο ίχνος) και στο λοιπό ιστό (πράσινο ίχνος) του φυλλώματος.

Στο Διάγραμμα 2 απεικονίζεται η συγκέντρωση του πρωτογενούς ρυπαντή TNT (υγρή φάση) σε κάθε ένα από τα πέντε διαμερίσματα της ρίζας του φυτού. Στα δύο πρώτα διαμερίσματα της ρίζας, δηλαδή στον ελεύθερο χώρο της ρίζας (μπλε καμπύλη) και στο φλοιό της ρίζας (πράσινη καμπύλη), η συγκέντρωση του ρύπου (σε κάθε ένα από αυτά) είναι συγκριτικά μικρή και επέρχεται πολύ γρήγορα μόνιμη κατάσταση (steady state), οπότε και δεν λαμβάνουν χώρα μεταβολές της συγκέντρωσης με την πάροδο του χρόνου. Τα δύο αυτά διαμερίσματα επομένως, αν και είναι τα πρώτα στα οποία εισέρχεται η μάζα του ρύπου, τον διανέμουν στα επόμενα διαμερίσματα χωρίς να πραγματοποιείται σε αυτά σημαντική συσσώρευση. Στα υπόλοιπα τρία διαμερίσματα της ρίζας (ξύλωμα, φλοιώμα, υπόλοιπος ιστός της ρίζας), όπου οι τρεις καμπύλες της συγκέντρωσης παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, παρατηρείται αρχικά μια απότομη αύξηση της συγκέντρωσης λόγω της πρόσληψης του ρύπου στην ενδοδερμίδα. Αυτή την απότομη αρχική αύξηση διαδέχεται μια ηπιότερη αύξηση της συγκέντρωσης, η οποία συνεχίζεται μέχρι το τέλος του χρόνου προσομοίωσης. Το γεγονός ότι η συσσωρευμένη στα τρία διαμερίσματα συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται συνεχώς καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου προσομοίωσης, οφείλεται πιθανά στο ότι αν και υπάρχει αραίωση της συγκέντρωσης λόγω ανάπτυξης του φυτού, ωστόσο ακριβώς λόγω αυτής της ανάπτυξης αυξάνεται και ο ρυθμός διαπνοής του φυτού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, με την πάροδο του χρόνου να εισρέει στα τμήματα του φυτού περισσότερη ποσότητα ρύπου με το μηχανισμό της συμμεταφοράς με το ρεύμα της διαπνοής. Το γεγονός ωστόσο ότι την απότομη αρχική αύξηση της συγκέντρωσης διαδέχεται μια ηπιότερη αύξησή της, οφείλεται στην αποικοδόμηση του ρύπου εντός των φυτικών διαμερισμάτων, στην ρόφησή του στα κυτταρικά τοιχώματα και στην αραίωση λόγω της ανάπτυξης του φυτού. Από τα τρία διαμερίσματα, στο φλοιώμα παρουσιάζεται η υψηλότερη συγκέντρωση του ρύπου, ενώ ακολουθεί ο ιστός και το ξύλωμα.

Στο Διάγραμμα 3 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του πρωτογενούς ρυπαντή που έχει προσροφηθεί στα κυτταρικά τοιχώματα των πέντε διαμερισμάτων της ρίζας του φυτού. Οι καμπύλες ακολουθούν τη μορφή των αντίστοιχων καμπυλών της υγρής φάσης του Διαγράμματος 2, με τη διαφορά ότι εδώ οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι σημαντικά υψηλότερες.

Στο Διάγραμμα 4 παριστάνεται η συγκέντρωση του πρωτογενούς ρυπαντή (υγρή φάση) σε κάθε ένα από τα τρία διαμερίσματα του βλαστού του φυτού. Οι τρεις καμπύλες της συγκέντρωσης (μπλε για το ξύλωμα, κόκκινη για το φλοιώμα και πράσινη για τον λοιπό ιστό), παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Παρατηρείται αρχικά μια απότομη αύξηση της συγκέντρωσης και στα τρία διαμερίσματα, η οποία ακολουθείται από μία ηπιότερη αύξηση μέχρι το τέλος του χρόνου προσομοίωσης. Η αιτιολογία για αυτή τη μορφή των καμπυλών της συγκέντρωσης στο βλαστό είναι αντίστοιχη με την αιτιολογία για την (παρόμοια) μορφή των καμπυλών της συγκέντρωσης στη ρίζα. Από τα τρία διαμερίσματα, στο φλοιώμα παρουσιάζεται η υψηλότερη συγκέντρωση, ενώ ακολουθεί ο ιστός και το ξύλωμα.

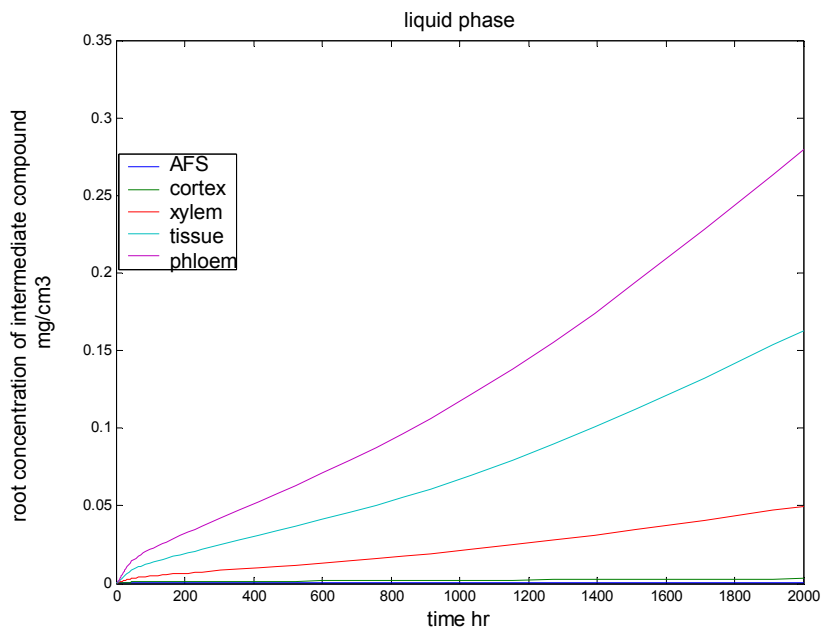
Στο Διάγραμμα 5 παριστάνεται η συγκέντρωση του πρωτογενούς ρυπαντή (στερεή φάση) σε κάθε ένα από τα διαμερίσματα του βλαστού του φυτού. Οι καμπύλες

ακολουθούν τη μορφή των αντίστοιχων καμπυλών της υγρής φάσης του Διαγράμματος 4, αν και εδώ οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι υψηλότερες.

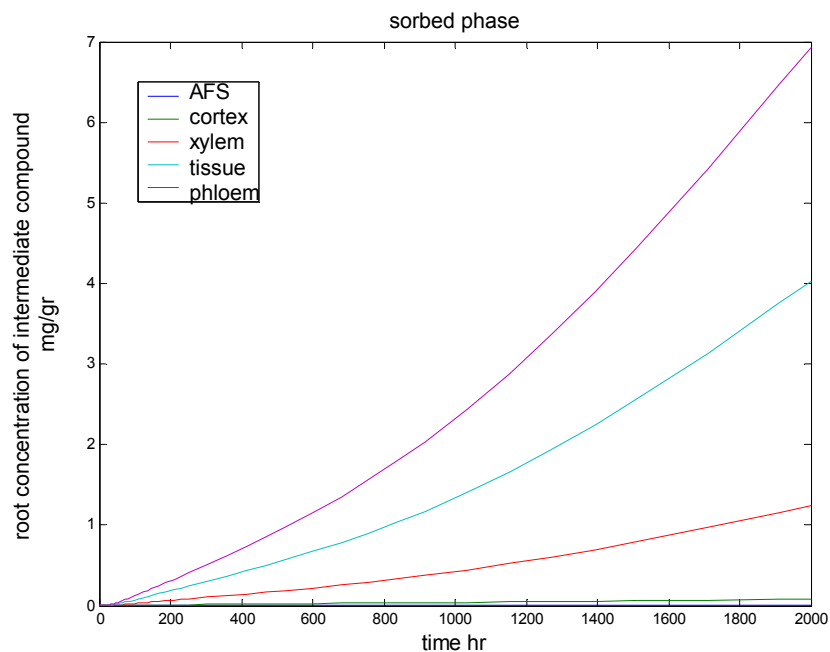
Στο Διάγραμμα 6 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του πρωτογενούς ρυπαντή (υγρή φάση) σε κάθε ένα από τα τρία διαμερίσματα του φυλλώματος του φυτού. Πάλι, οι τρεις καμπύλες έχουν παρόμοια μορφή, με μία αρχική απότομη αύξηση της συγκέντρωσης να συνοδεύεται από μια ηπιότερη αύξηση μέχρι το τέλος του χρόνου προσομοίωσης. Η διαφοροποίηση ωστόσο στο φύλλωμα, είναι ότι η συγκέντρωση του ρύπου στο φλοιώμα και στο ξύλωμα είναι σχεδόν ίδια σε κάθε χρονική στιγμή και σημαντικά υψηλότερη από τη συγκέντρωση στον υπόλοιπο ιστό. Στη ρίζα και στο βλαστό η συγκέντρωση στο φλοιώμα ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή του ξυλώματος ενώ η συγκέντρωση στον ιστό είχε ενδιάμεσες τιμές.

Στο Διάγραμμα 7 απεικονίζεται η συγκέντρωση του πρωτογενούς ρυπαντή (στερεή φάση) σε κάθε ένα από τα διαμερίσματα του φυλλώματος του φυτού. Οι καμπύλες ακολουθούν τη μορφή των αντίστοιχων καμπυλών της υγρής φάσης του Διαγράμματος 6, αν και εδώ οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι σημαντικά υψηλότερες.

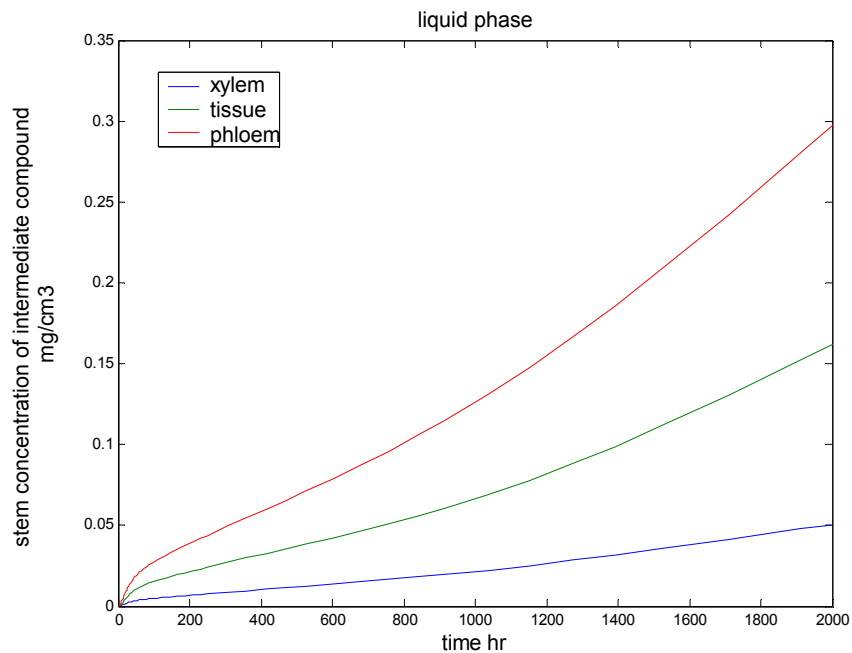
Συγκρίνοντας τις τιμές των συγκεντρώσεων του πρωτογενούς ρυπαντή TNT (υγρή φάση) στα διάφορα φυτικά τμήματα, συμπεραίνεται ότι οι συγκεντρώσεις στη ρίζα είναι σχεδόν ίδιες με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στο βλαστό για τα διαμερίσματα του ξυλώματος, του φλοιώματος και του λοιπού ιστού σε κάθε χρονική στιγμή. Στο φύλλωμα, οι συγκεντρώσεις των τριών διαμερισμάτων είναι μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις των αντίστοιχων διαμερισμάτων της ρίζας και του βλαστού. Για τις συγκεντρώσεις του πρωτογενούς ρυπαντή της στερεής φάσης στα διάφορα φυτικά τμήματα, ισχύουν παρόμοιες συσχετίσεις.



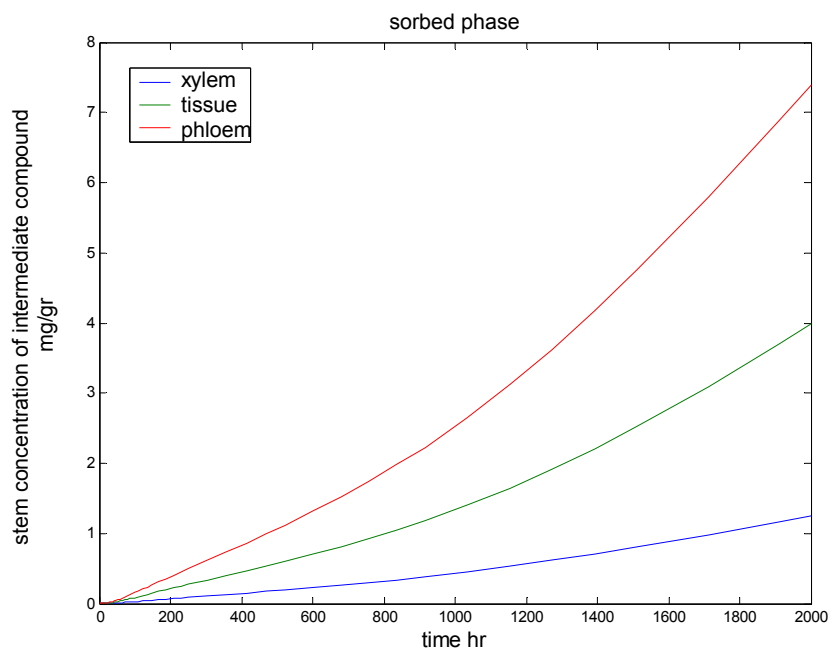
Διάγραμμα 8: Συγκέντρωση ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (υγρή φάση) στον ελεύθερο χώρο (μπλε ίχνος), στο φλοιό (πράσινο ίχνος), στο ξύλωμα (κόκκινο ίχνος), στο φλοιόωμα (μωβ ίχνος) και στο λοιπό ιστό (γαλάζιο ίχνος) της ρίζας.



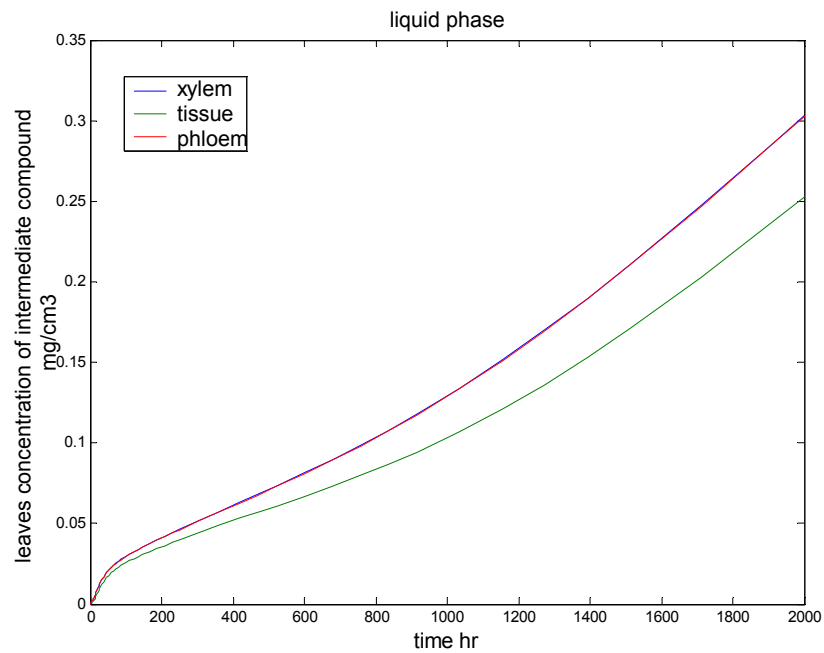
Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (στερεή φάση) στον ελεύθερο χώρο (μπλε ίχνος), στο φλοιό (πράσινο ίχνος), στο ξύλωμα (κόκκινο ίχνος), στο φλοιόωμα (μωβ ίχνος) και στο λοιπό ιστό (γαλάζιο ίχνος) της ρίζας.



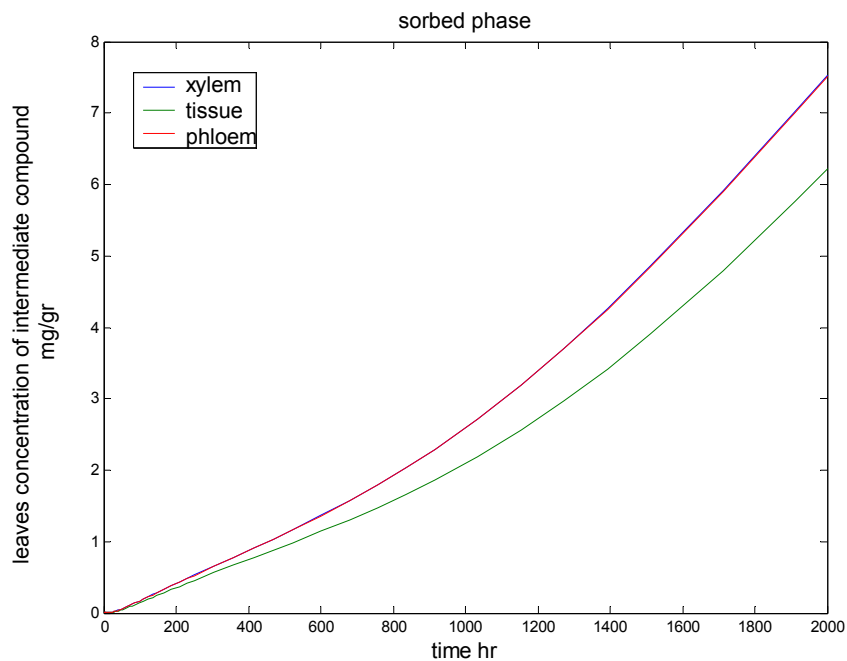
Διάγραμμα 10: Συγκέντρωση ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (υγρή φάση) στο ξύλωμα (μπλε ίχνος), στο φλοίωμα (κόκκινο ίχνος) και στο λοιπό ιστό (πράσινο ίχνος) του βλαστού.



Διάγραμμα 11: Συγκέντρωση ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (στερεή φάση) στο ξύλωμα (μπλε ίχνος), στο φλοίωμα (κόκκινο ίχνος) και στο λοιπό ιστό (πράσινο ίχνος) του βλαστού.



Διάγραμμα 12: Συγκέντρωση ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (υγρή φάση) στο ξύλωμα (μπλε ίχνος), στο φλοίομα (κόκκινο ίχνος) και στο λοιπό ιστό (πράσινο ίχνος) του φυλλώματος.



Διάγραμμα 13: Συγκέντρωση ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (στερεή φάση) στο ξύλωμα (μπλε ίχνος), στο φλοίομα (κόκκινο ίχνος) και στο λοιπό ιστό (πράσινο ίχνος) του φυλλώματος.

Στο Διάγραμμα 8 απεικονίζεται η συγκέντρωση του ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (υγρή φάση) σε κάθε ένα από τα πέντε διαμερίσματα της ρίζας του φυτού. Στα δύο πρώτα διαμερίσματα της ρίζας, δηλαδή στον ελεύθερο χώρο της ρίζας (μπλε καμπύλη) και στο φλοιό της ρίζας (πράσινη καμπύλη), η συγκέντρωση της ουσίας είναι μηδαμινή. Στα υπόλοιπα τρία διαμερίσματα της ρίζας (ξύλωμα, φλοιώμα, υπόλοιπος ιστός της ρίζας), οι τρεις καμπύλες της συγκέντρωσης παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, με αυξητική τάση καθόλη τη διάρκεια του χρόνου προσομοίωσης. Από τα τρία διαμερίσματα, στο φλοιώμα παρουσιάζεται η υψηλότερη συγκέντρωση, ενώ ακολουθεί ο ιστός και το ξύλωμα.

Στο Διάγραμμα 9 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (στερεή φάση) στα πέντε διαμερίσματα της ρίζας του φυτού. Στα δύο πρώτα διαμερίσματα της ρίζας, δηλαδή στον ελεύθερο χώρο της ρίζας (μπλε καμπύλη) και στο φλοιό της ρίζας (πράσινη καμπύλη), η συγκέντρωση είναι μηδαμινή. Στα υπόλοιπα τρία διαμερίσματα οι καμπύλες παρουσιάζουν αυξητική τάση και, σε αντιστοιχία με το Διάγραμμα 8, η συγκέντρωση στο φλοιώμα είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του ιστού, ενώ η συγκέντρωση στον ιστό είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του ξυλώματος.

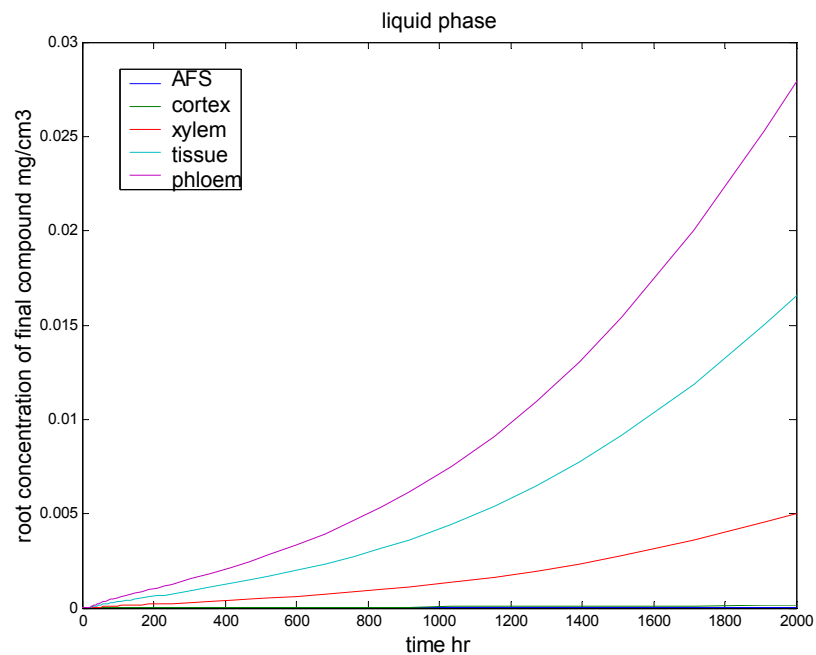
Στο Διάγραμμα 10 παριστάνεται η συγκέντρωση του ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (υγρή φάση) σε κάθε ένα από τα τρία διαμερίσματα του βλαστού του φυτού. Οι τρεις καμπύλες της συγκέντρωσης παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, με αυξητική τάση καθόλη τη διάρκεια του χρόνου προσομοίωσης. Από τα τρία διαμερίσματα, στο φλοιώμα παρουσιάζεται η υψηλότερη συγκέντρωση, ενώ ακολουθεί ο ιστός και το ξύλωμα.

Στο Διάγραμμα 11 παριστάνεται η συγκέντρωση του ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (στερεή φάση) σε κάθε ένα από τα τρία διαμερίσματα του βλαστού του φυτού. Οι καμπύλες, σε αντιστοιχία με το Διάγραμμα 10, παρουσιάζουν αυξητική τάση και η συγκέντρωση στο φλοιώμα είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του ιστού, ενώ η συγκέντρωση στον ιστό είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του ξυλώματος.

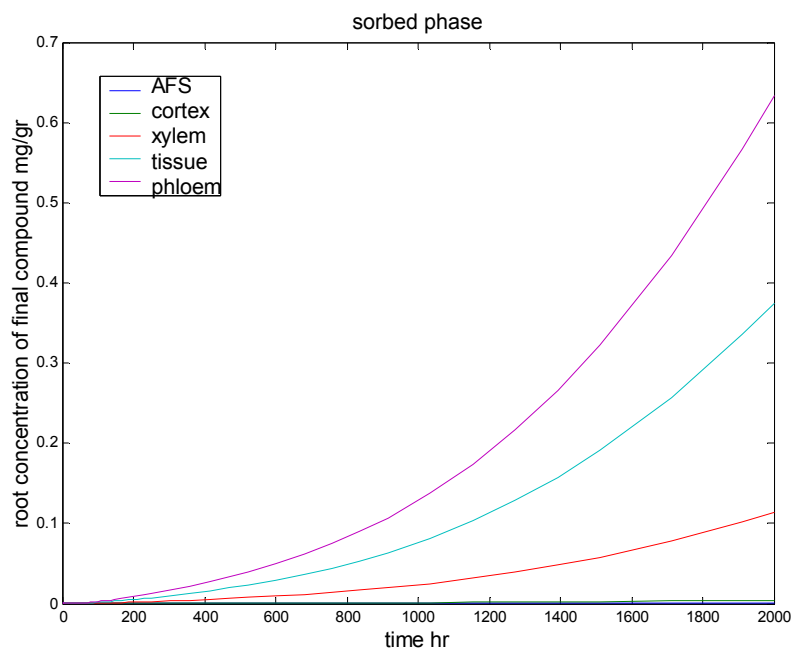
Στο Διάγραμμα 12 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (υγρή φάση) σε κάθε ένα από τα τρία διαμερίσματα του φυλλώματος του φυτού. Πάλι, οι τρεις καμπύλες έχουν παρόμοια μορφή, με αυξητική τάση καθόλη τη διάρκεια του χρόνου προσομοίωσης. Η διαφοροποίηση ωστόσο στο φύλλωμα, είναι ότι η συγκέντρωση του ρύπου στο φλοιώμα και το ξύλωμα είναι ίδια σε κάθε χρονική στιγμή και ελαφρώς υψηλότερη της συγκέντρωσης του ιστού, ενώ στη ρίζα και στο βλαστό η συγκέντρωση στο φλοιώμα ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή του ξυλώματος και η συγκέντρωση στον ιστό έπαιρνε ενδιάμεσες τιμές.

Στο Διάγραμμα 13 απεικονίζεται η συγκέντρωση του ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (στερεή φάση) σε κάθε ένα από τα διαμερίσματα του φυλλώματος του φυτού. Οι καμπύλες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τις

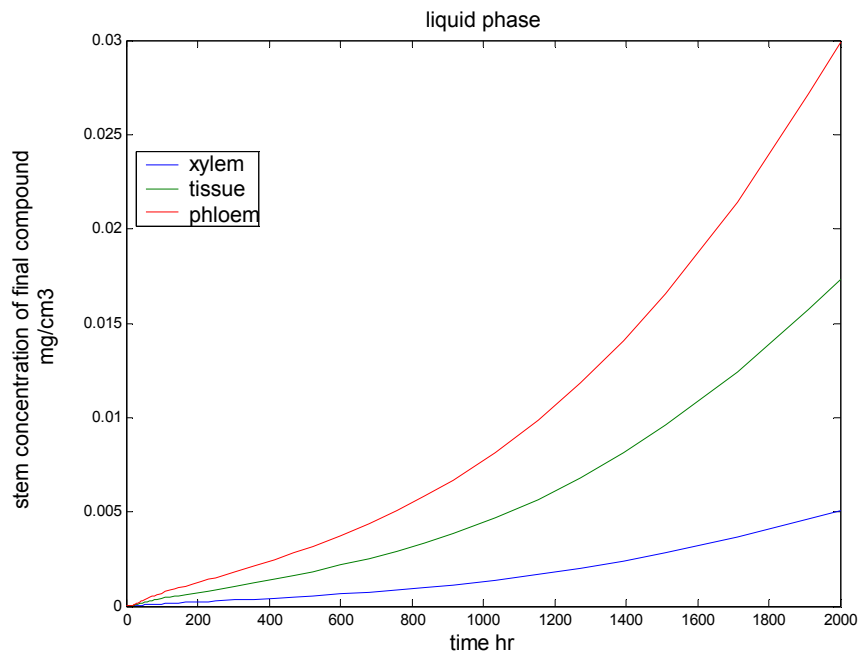
αντίστοιχες καμπύλες του Διαγράμματος 12, αν και εδώ οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι σημαντικά υψηλότερες.



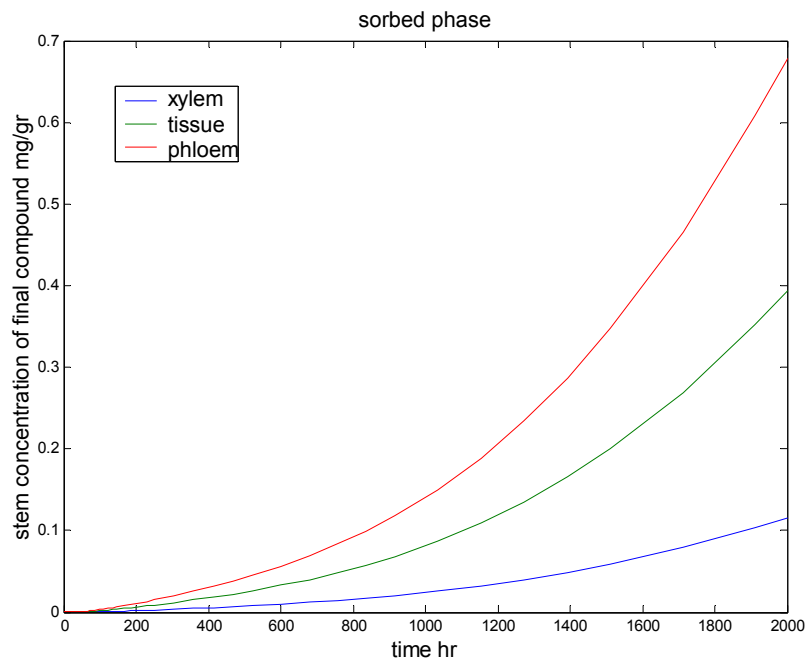
Διάγραμμα 14: Συγκέντρωση τελικού προϊόντος φυτοαποικοδόμησης TAT (υγρή φάση) στον ελεύθερο χώρο (μπλε ίχνος), στο φλοιό (πράσινο ίχνος), στο ξύλωμα (κόκκινο ίχνος), στο φλοίομα (μωβ ίχνος) και στο λοιπό ιστό (γαλάζιο ίχνος) της ρίζας.



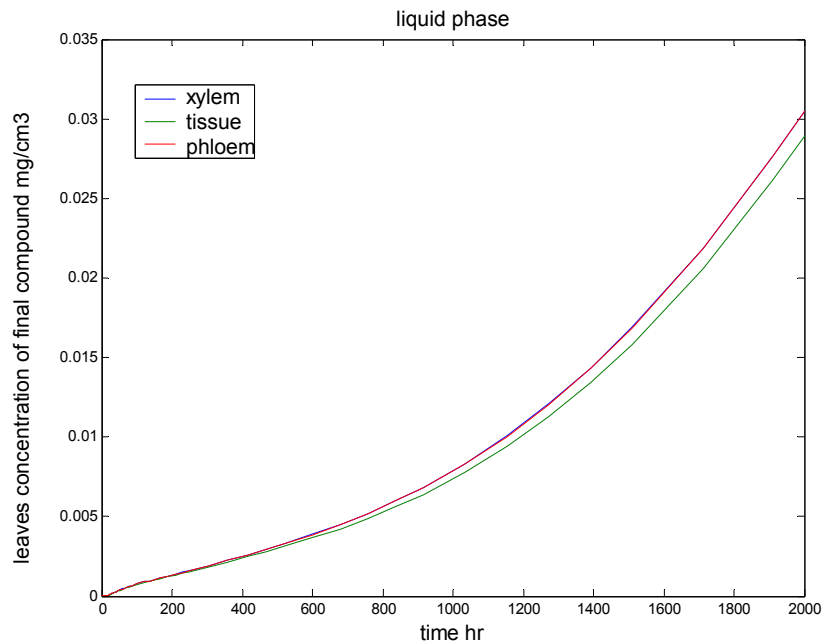
Διάγραμμα 15: Συγκέντρωση τελικού προϊόντος φυτοαποικοδόμησης TAT (στερεή φάση) στον ελεύθερο χώρο (μπλε ίχνος), στο φλοιό (πράσινο ίχνος), στο ξύλωμα (κόκκινο ίχνος), στο φλοίομα (μωβ ίχνος) και στο λοιπό ιστό (γαλάζιο ίχνος) της ρίζας.



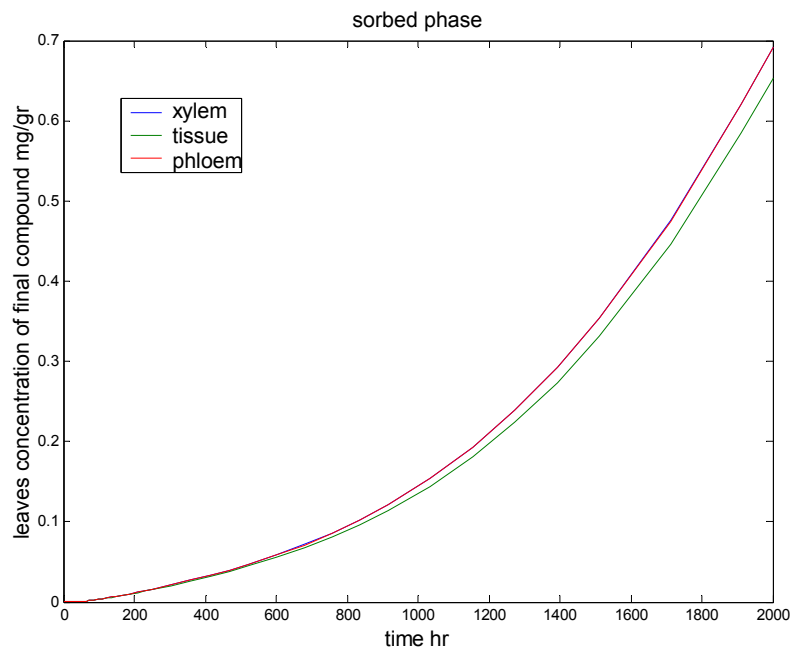
Διάγραμμα 16: Συγκέντρωση τελικού προϊόντος φυτοαποικοδόμησης TAT (υγρή φάση) στο ξύλωμα (μπλε ίχνος), στο φλοιώμα (κόκκινο ίχνος) και στο λοιπό ιστό (πράσινο ίχνος) του βλαστού.



Διάγραμμα 17: Συγκέντρωση τελικού προϊόντος φυτοαποικοδόμησης TAT (στερεή φάση) στο ξύλωμα (μπλε ίχνος), στο φλοιώμα (κόκκινο ίχνος) και στο λοιπό ιστό (πράσινο ίχνος) του βλαστού.



Διάγραμμα 18: Συγκέντρωση τελικού προϊόντος φυτοαποικοδόμησης TAT (υγρή φάση) στο ξύλωμα (μπλε ίχνος), στο φλοίωμα (κόκκινο ίχνος) και στο λοιπό ιστό (πράσινο ίχνος) του φυλλώματος.



Διάγραμμα 19: Συγκέντρωση τελικού προϊόντος φυτοαποικοδόμησης TAT (στερεή φάση) στο ξύλωμα (μπλε ίχνος), στο φλοίωμα (κόκκινο ίχνος) και στο λοιπό ιστό (πράσινο ίχνος) του φυλλώματος.

Στο Διάγραμμα 14 απεικονίζεται η συγκέντρωση του τελικού προϊόντος φυτοαποικοδόμησης TAT (υγρή φάση) σε κάθε ένα από τα πέντε διαμερίσματα της ρίζας του φυτού. Στα δύο πρώτα διαμερίσματα της ρίζας, δηλαδή στον ελεύθερο χώρο της ρίζας (μπλε καμπύλη) και στο φλοιό της ρίζας (πράσινη καμπύλη), η συγκέντρωση της ουσίας είναι μηδαμινή. Στα υπόλοιπα τρία διαμερίσματα της ρίζας (ξύλωμα, φλοιώμα, υπόλοιπος ιστός της ρίζας), οι τρεις καμπύλες της συγκέντρωσης παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Ακολουθούν αυξητική τάση καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου προσομοίωσης, με τη συγκέντρωση στο φλοιώμα να είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του ιστού, και τη συγκέντρωση του ιστού να είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του ξυλώματος.

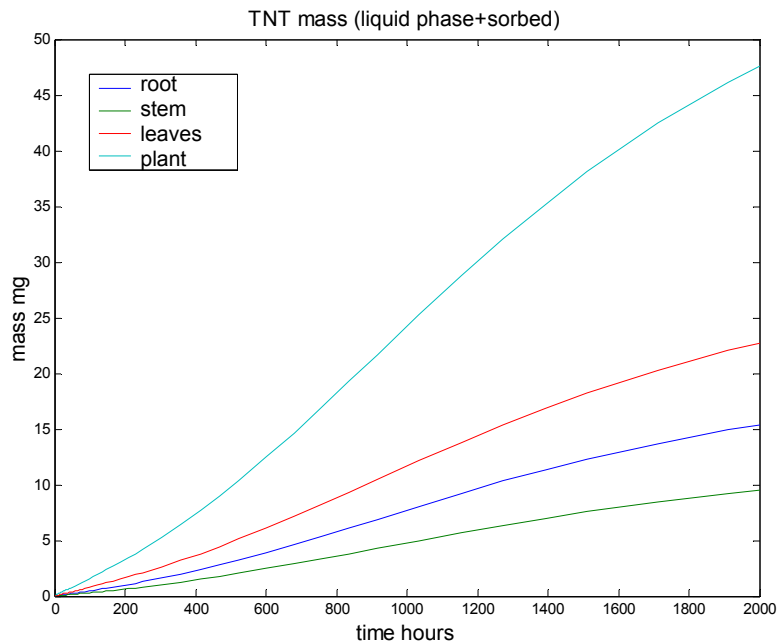
Στο Διάγραμμα 15 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του τελικού προϊόντος φυτοαποικοδόμησης TAT (στερεή φάση) στα πέντε διαμερίσματα της ρίζας του φυτού. Στα δύο πρώτα διαμερίσματα της ρίζας, δηλαδή στον ελεύθερο χώρο της ρίζας (μπλε καμπύλη) και στον φλοιό της ρίζας (πράσινη καμπύλη), η συγκέντρωση είναι μηδαμινή. Στα υπόλοιπα τρία διαμερίσματα οι καμπύλες έχουν τη μορφή των αντίστοιχων καμπυλών του Διαγράμματος 14 και επομένως, σε αντιστοιχία με το διάγραμμα αυτό, η συγκέντρωση στο φλοιώμα είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του ιστού, ενώ η συγκέντρωση στον ιστό είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του ξυλώματος.

Στο Διάγραμμα 16 παριστάνεται η συγκέντρωση του ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης (υγρή φάση) σε κάθε ένα από τα τρία διαμερίσματα του βλαστού του φυτού. Οι τρεις καμπύλες της συγκέντρωσης παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, ακολουθώντας αυξητική τάση καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου προσομοίωσης. Από τα τρία διαμερίσματα, στο φλοιώμα παρουσιάζεται η υψηλότερη συγκέντρωση, ενώ ακολουθεί ο ιστός και το ξύλωμα.

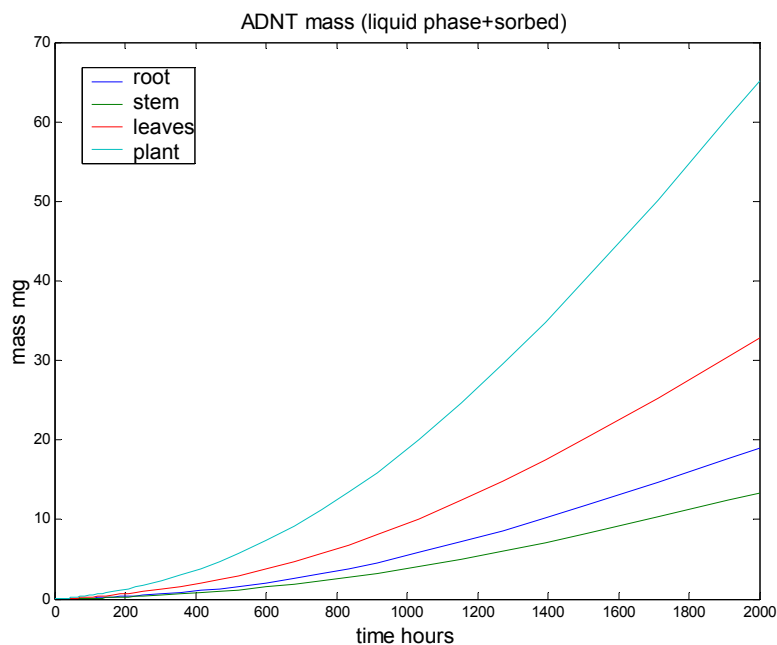
Στο Διάγραμμα 17 παριστάνεται η συγκέντρωση του ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης (στερεή φάση) σε κάθε ένα από τα τρία διαμερίσματα του βλαστού του φυτού. Οι καμπύλες έχουν τη μορφή των αντίστοιχων καμπυλών του Διαγράμματος 16 και επομένως, σε αντιστοιχία με το διάγραμμα αυτό, η συγκέντρωση στο φλοιώμα είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του ιστού, ενώ η συγκέντρωση στον ιστό είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του ξυλώματος.

Στο Διάγραμμα 18 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης (υγρή φάση) σε κάθε ένα από τα τρία διαμερίσματα του φυλλώματος του φυτού. Οι τρεις καμπύλες της συγκέντρωσης σχεδόν ταυτίζονται, ακολουθώντας την ίδια αυξητική τάση καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου προσομοίωσης.

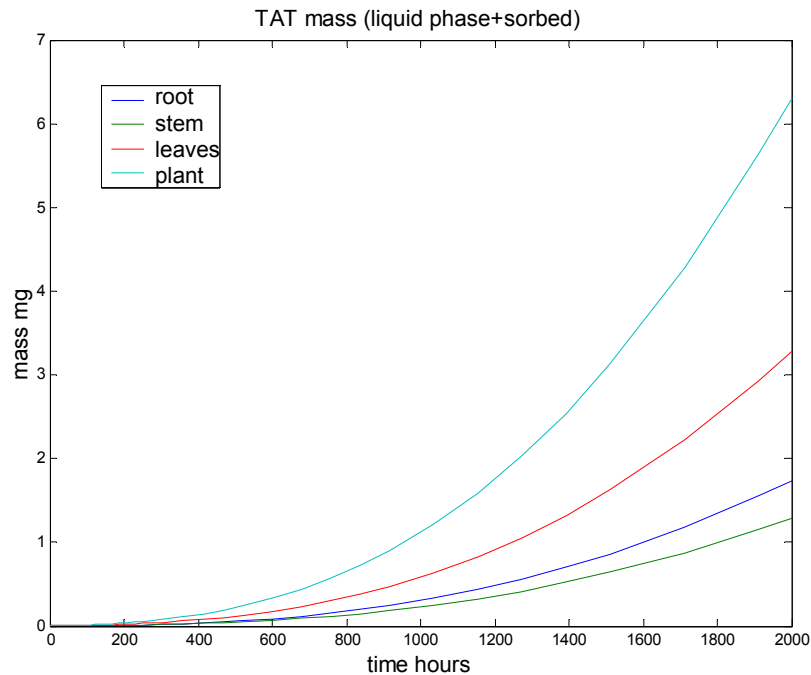
Στο Διάγραμμα 19 απεικονίζεται η συγκέντρωση του πρωτογενούς ρυπαντή (στερεή φάση) σε κάθε ένα από τα διαμερίσματα του φυλλώματος του φυτού. Οι καμπύλες έχουν τη μορφή των αντίστοιχων καμπυλών του Διαγράμματος 18 και επομένως, σε αντιστοιχία με το διάγραμμα αυτό, οι τρεις καμπύλες της συγκέντρωσης σχεδόν ταυτίζονται.



Διάγραμμα 20: Μάζα (υγρή + στερεή φάση) του πρωτογενούς ρυπαντή TNT στη ρίζα (μπλε ίχνος), στο βλαστό (πράσινο ίχνος), στο φύλλωμα (κόκκινο ίχνος) και συνολικά σε όλο το φυτό (γαλάζιο ίχνος).



Διάγραμμα 21: Μάζα (υγρή + στερεή φάση) του ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT στη ρίζα (μπλε ίχνος), στο βλαστό (πράσινο ίχνος), στο φύλλωμα (κόκκινο ίχνος) και συνολικά σε όλο το φυτό (γαλάζιο ίχνος).

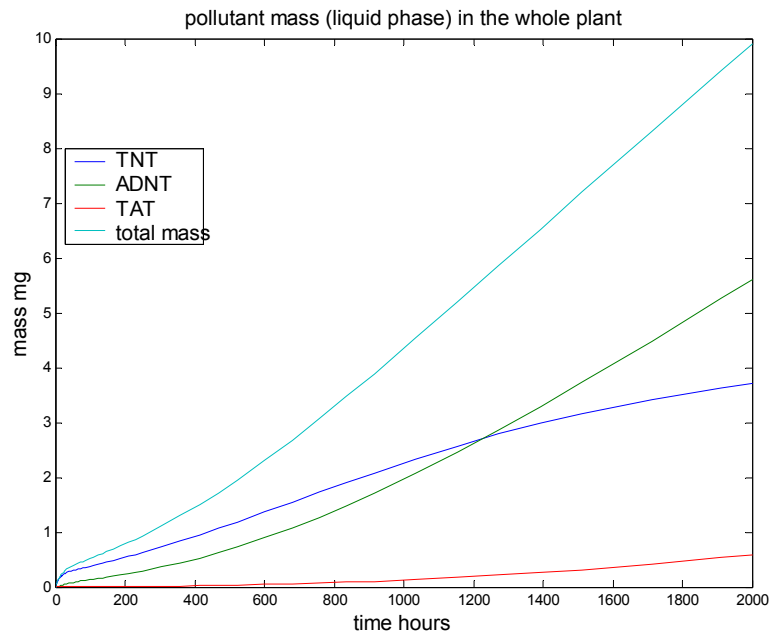


Διάγραμμα 22: Μάζα (υγρή + στερεή φάση) του τελικού προϊόντος φυτοαποικοδόμησης TAT στη ρίζα (μπλε ίχνος), στο βλαστό (πράσινο ίχνος), στο φύλλωμα (κόκκινο ίχνος) και συνολικά σε όλο το φυτό (γαλάζιο ίχνος).

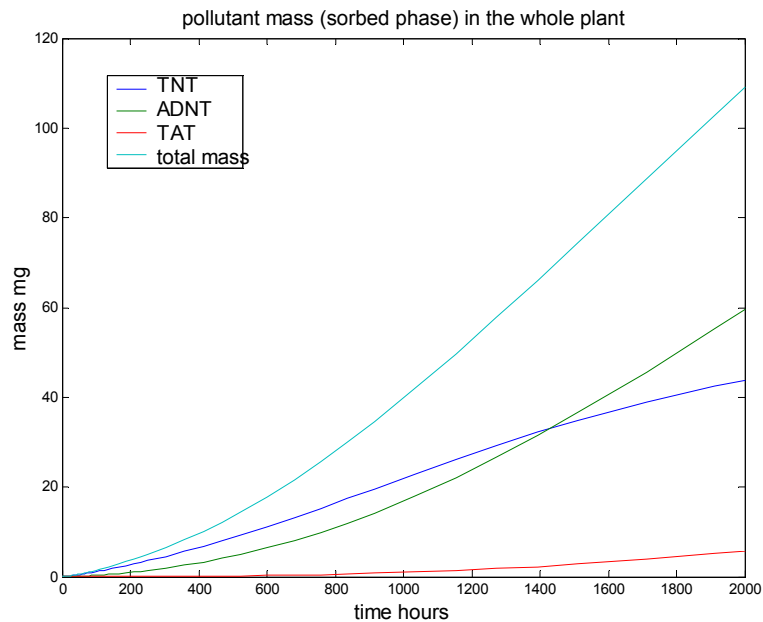
Στο Διάγραμμα 20 παρουσιάζεται η συνολική μάζα του πρωτογενούς ρυπαντή TNT (διαλυμένη+προσροφημένη) στα τρία κύρια διαμερίσματα του φυτού και σε όλο το φυτό συνολικά. Διαπιστώνεται από το διάγραμμα αυτό, ότι περισσότερη μάζα της ουσίας συσσωρεύεται στα φύλλα, και ακολουθούν η ρίζα και ο βλαστός.

Στο Διάγραμμα 21 απεικονίζεται η συνολική μάζα του ενδιάμεσου προϊόντος της φυτοαποικοδόμησης ADNT (διαλυμένη+προσροφημένη) στα τρία κύρια διαμερίσματα του φυτού και σε όλο το φυτό συνολικά. Διαπιστώνεται από το διάγραμμα αυτό, ότι περισσότερη μάζα της ουσίας συσσωρεύεται στα φύλλα, και ακολουθούν η ρίζα και ο βλαστός.

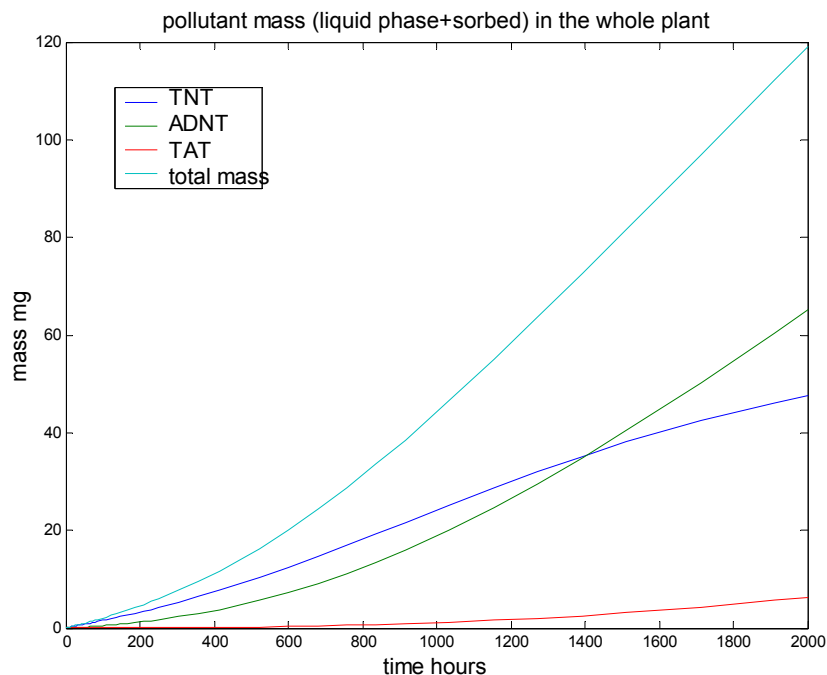
Στο Διάγραμμα 22 απεικονίζεται η συνολική μάζα του τελικού προϊόντος της φυτοαποικοδόμησης TAT (διαλυμένη+προσροφημένη) στα τρία κύρια διαμερίσματα του φυτού και σε όλο το φυτό συνολικά. Διαπιστώνεται από το διάγραμμα αυτό, ότι περισσότερη μάζα της ουσίας συσσωρεύεται στα φύλλα, και ακολουθούν τα διαμερίσματα της ρίζας και του βλαστού.



Διάγραμμα 23: Μάζα (υγρή φάση) του πρωτογενούς ρυπαντή TNT (μπλε ίχνος), του ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (πράσινο ίχνος), του τελικού προϊόντος φυτοαποικοδόμησης TAT (κόκκινο ίχνος) και συνολική μάζα των ουσιών (γαλάζιο ίχνος) σε όλο το φυτό.



Διάγραμμα 24: Μάζα (στερεή φάση) του πρωτογενούς ρυπαντή TNT (μπλε ίχνος), του ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (πράσινο ίχνος), του τελικού προϊόντος φυτοαποικοδόμησης TAT (κόκκινο ίχνος) και συνολική μάζα των ουσιών (γαλάζιο ίχνος) σε όλο το φυτό.



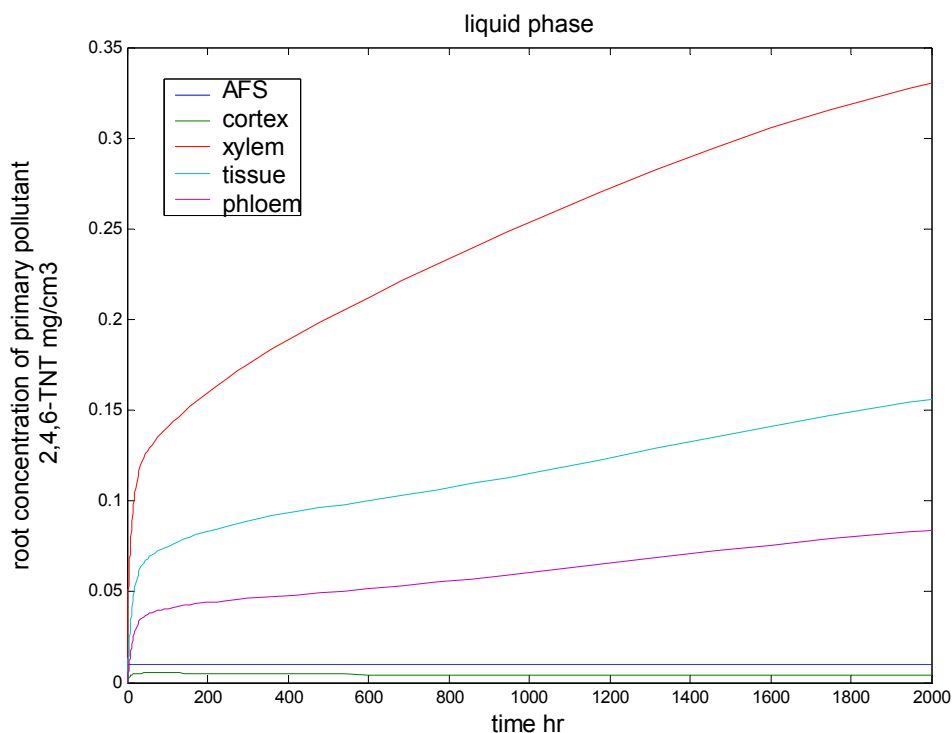
Διάγραμμα 25: Μάζα (υγρή + στερεή φάση) του πρωτογενούς ρυπαντή TNT (μπλε ίχνος), του ενδιάμεσου προϊόντος φυτοαποικοδόμησης ADNT (πράσινο ίχνος), του τελικού προϊόντος φυτοαποικοδόμησης TAT (κόκκινο ίχνος) και συνολική μάζα των ουσιών σε όλο το φυτό.

Στο Διάγραμμα 23 αναπαρίστανται οι μάζες των τριών ουσιών (υγρή φάση) σε όλο το φυτό. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του MATLAB, η μάζα του TNT που έχει συσσωρευτεί στο φυτό στο τέλος του χρόνου προσομοίωσης είναι 3.7mg. Η μάζα του ADNT είναι 5.6mg, ενώ η μάζα του TAT είναι 0.6mg. Η συνολική μάζα των τριών ουσιών είναι 9.9mg \approx 10mg.

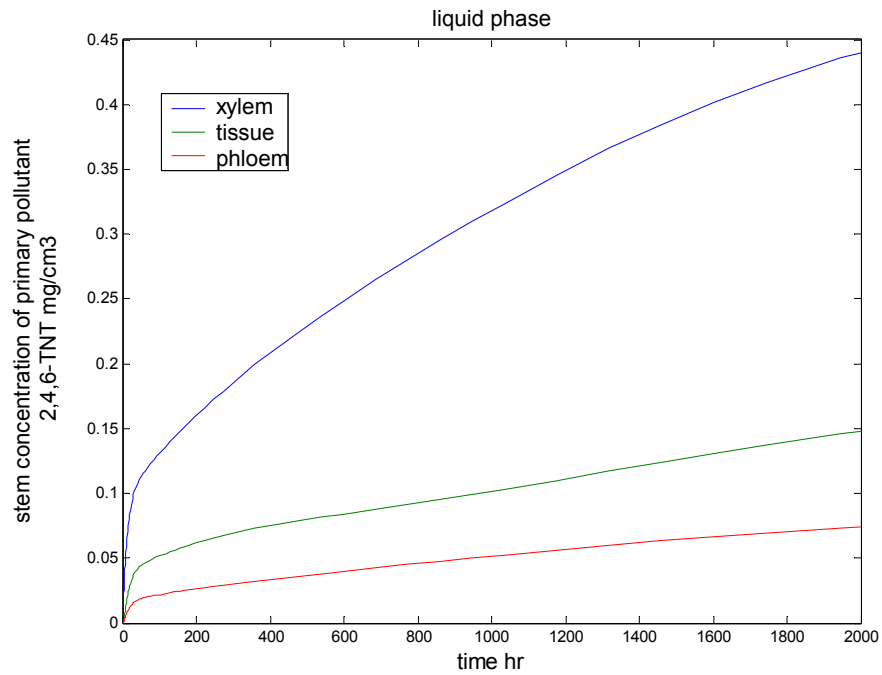
Στο Διάγραμμα 24 παρουσιάζονται οι μάζες των τριών ουσιών (στερεή φάση) σε όλο το φυτό. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του MATLAB, η μάζα του TNT που έχει συσσωρευτεί στο φυτό στο τέλος του χρόνου προσομοίωσης είναι 43.9 mg. Η μάζα του ADNT είναι 59.5mg, ενώ η μάζα του TAT είναι 5.7mg. Η συνολική μάζα των τριών ουσιών είναι 109.1mg \approx 109mg.

Στο Διάγραμμα 25 παρουσιάζονται οι μάζες των τριών ουσιών (υγρή+στερεή φάση) σε όλο το φυτό. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του MATLAB, η μάζα του TNT που έχει συσσωρευτεί στο φυτό στο τέλος του χρόνου προσομοίωσης είναι 47.6mg. Η μάζα του ADNT είναι 65.1mg, ενώ η μάζα του TAT είναι 6.3mg. Η συνολική μάζα των τριών ουσιών είναι 119.0mg.

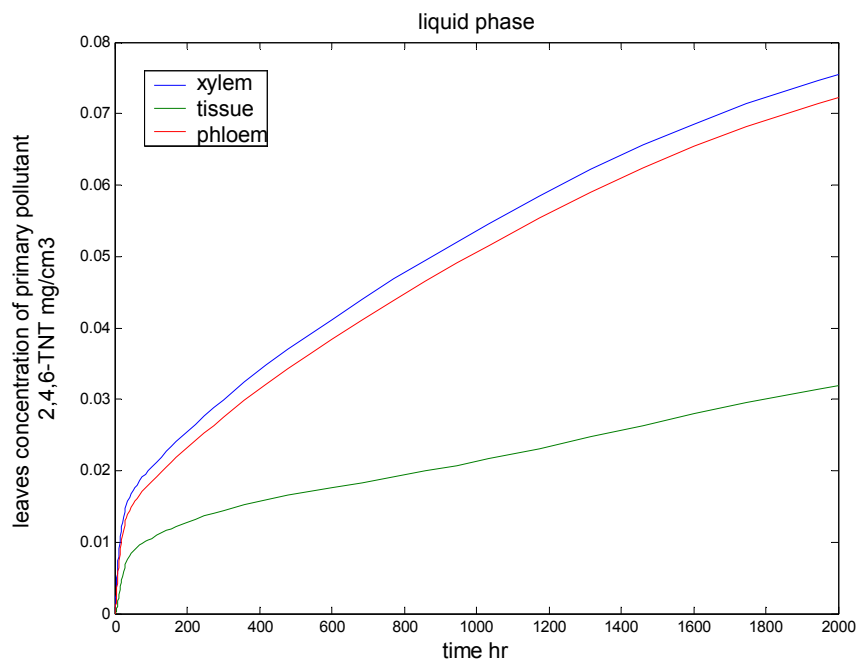
Τροποποίηση: Στην πραγματικότητα, οι βιομεμβράνες του φυτού δεν είναι 100% διαπερατές για τις τρεις ουσίες TNT, ADNT και TAT, όπως θεωρήθηκε στο μοντέλο. Η εκλεκτικότητα των μεμβρανών επιλέχθηκε να ληφθεί υπόψη στο μοντέλο σε ένα δοκιμαστικό σενάριο, εισάγοντας στους όρους της συμμεταφοράς QC έναν αδιάστατο συντελεστή R ($0 < R \leq 1$) που εκφράζει τη δυσκολία της συμμεταφοράς της ουσίας με το ρεύμα διαπνοής από τη συγκεκριμένη μεμβράνη, δηλαδή ο όρος γίνεται QRC . Αυτό έγινε δοκιμαστικά, θεωρώντας εκλεκτικότητα των διεπιφανειών ξυλώματος ρίζας/ ξυλώματος βλαστού και ξυλώματος βλαστού/ ξυλώματος φυλλώματος στη συμμεταφορά του ρύπου. Ενδεικτικά παρουσιάζονται ορισμένα από τα διαγράμματα που προέκυψαν καθώς και οι τιμές των συσσωρευμένων μαζών σε όλο το φυτό στο τέλος του χρόνου προσομοίωσης. Διαπιστώνεται ότι ενώ η συσσωρευμένη ρυπαντική μάζα εντός του φυτού παραμένει ουσιαστικά η ίδια με αυτή που προέκυψε στο κανονικό σενάριο, παρόλα αυτά κατανέμεται τώρα με διαφορετικό τρόπο στα διάφορα φυτικά τμήματα, δηλαδή ισχύει Μάζα στη ρίζα > Μάζα στο βλαστό > Μάζα στο φύλλωμα, γεγονός που συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά στοιχεία για το συγκεκριμένο ρύπο. Τέλος, το διαμέρισμα του ξυλώματος είναι που παρουσιάζει τώρα τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και όχι αυτό του φλοιώματος.



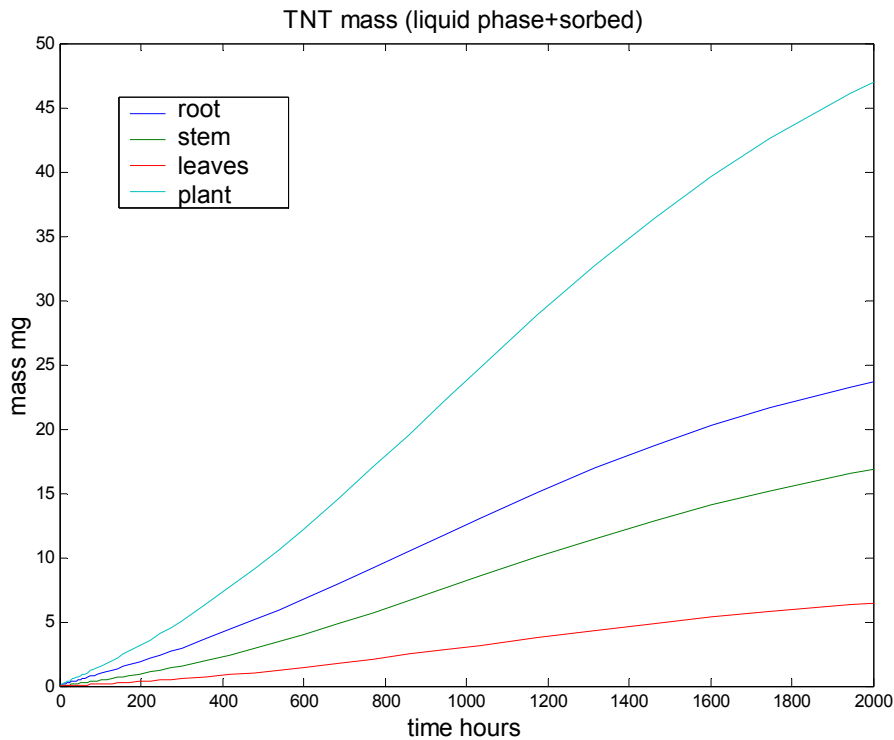
Διάγραμμα 26: Συγκέντρωση πρωτογενούς ρυπαντή TNT (υγρή φάση) στον ελεύθερο χώρο (μπλε ίχνος), στο φλοιό (πράσινο ίχνος), στο ξύλωμα (κόκκινο ίχνος), στο φλοιόωμα (μωβ ίχνος) και στο λοιπό ιστό (γαλάζιο ίχνος) της ρίζας (δοκιμαστικό σενάριο).



Διάγραμμα 27: Συγκέντρωση πρωτογενούς ρυπαντή TNT (υγρή φάση) στο ξύλωμα (μπλε ίχνος), στο φλοιώμα (κόκκινο ίχνος) και στο λοιπό ιστό (πράσινο ίχνος) του βλαστού (δοκιμαστικό σενάριο).



Διάγραμμα 28: Συγκέντρωση πρωτογενούς ρυπαντή TNT (υγρή φάση) στο ξύλωμα (μπλε ίχνος), στο φλοιώμα (κόκκινο ίχνος) και στο λοιπό ιστό (πράσινο ίχνος) του φυλλώματος.



Διάγραμμα 29: Μάζα (υγρή + στερεή φάση) του πρωτογενούς ρυπαντή TNT στη ρίζα (μπλε ίχνος), στο βλαστό (πράσινο ίχνος), στο φύλλωμα (κόκκινο ίχνος) και συνολικά σε όλο το φυτό (γαλάζιο ίχνος) (δοκιμαστικό σενάριο).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του MATLAB για το δοκιμαστικό σενάριο, η μάζα του TNT (υγρή φάση) που έχει συσσωρευτεί στο φυτό στο τέλος του χρόνου προσομοίωσης είναι 3.7mg. Η μάζα του ADNT (υγρή φάση) είναι 5.5mg, ενώ η μάζα του TAT (υγρή φάση) είναι 0.6mg. Η συνολική μάζα των τριών ουσιών (υγρή φάση) είναι 9.8mg

Η μάζα του TNT (στερεή φάση) που έχει συσσωρευτεί στο φυτό στο τέλος του χρόνου προσομοίωσης είναι 43.3mg. Η μάζα του ADNT (στερεή φάση) είναι 58.7mg, ενώ η μάζα του TAT (στερεή φάση) είναι 5.6mg. Η συνολική μάζα των τριών ουσιών (στερεή φάση) είναι 107.6mg.

Η μάζα του TNT (υγρή+στερεή φάση) που έχει συσσωρευτεί στο φυτό στο τέλος του χρόνου προσομοίωσης είναι 46.9mg. Η μάζα του ADNT (υγρή+στερεή φάση) είναι 64.2mg, ενώ η μάζα του TAT (υγρή+στερεή φάση) είναι 6.2mg. Η συνολική μάζα των τριών ουσιών (υγρή+στερεή φάση) είναι 117.4mg \approx 117mg

7. Ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου σε μεταβολές ορισμένων βασικών παραμέτρων εισόδου

Η ανάλυση ευαισθησίας, όπως έχει ήδη αναφερθεί, προσδιορίζει την επίδραση μικρών διακυμάνσεων των τιμών των ανεξάρτητων μεταβλητών στο τελικό αποτέλεσμα του μοντέλου. Παρ' όλα αυτά, για ορισμένες τιμές που εισήχθησαν στο μαθηματικό μοντέλο υπάρχει σημαντική αβεβαιότητα, καθώς βασίστηκαν σε προσωπικές εκτιμήσεις ή υποτέθηκαν λόγω έλλειψης στοιχείων (έγινε δηλαδή προσπάθεια εισαγωγής στο μοντέλο «λογικών» τιμών για τις παραμέτρους αυτές). Για ορισμένα από τα μεγέθη αυτά, επλέχθηκε να εξεταστεί η επίδραση της μεταβολής τους κατά μια τάξη μεγέθους στα αποτελέσματα που δίνει το μοντέλο, οπότε και προέκυψαν οι Πίνακες 14 και 15. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί πως η ανάλυση ευαισθησίας πραγματοποιήθηκε για το κανονικό σενάριο.

Πίνακας 13: Ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου σε μεταβολές των παραμέτρων q_{trans} , F_{trans} , k_{leaf} , k_{stem} και k_{root}

Παράμετρος	Μεταβολή τιμής	Μεταβολή	Μεταβολή	Μεταβολή	Μεταβολή	Μεταβολή	Μεταβολή	Μεταβολή	Μεταβολή	Μεταβολή	Μεταβολή	Μεταβολή
		μάζας TNT (υγρή φάση) %	μάζας TNT (στερεή φάση) %	μάζας TNT (υγρή+στερεή φάση) %	μάζας ADNT (υγρή φάση) %	μάζας ADNT (στερεή φάση) %	μάζας ADNT (υγρή+στερεή φάση) %	μάζας TAT (υγρή φάση) %	μάζας TAT (στερεή φάση) %	μάζας TAT (υγρή+στερεή φάση) %	Μεταβολή συνολικής μάζας ουσιών (υγρή+στερεή φάση) %	
q_{trans}	+10%	9,89	9,82	9,82	9,76	9,75	9,75	9,71	9,70	9,70	9,78	
	-10%	-9,88	-9,81	-9,81	-9,77	-9,75	-9,75	-9,73	-46,17	-9,71	-9,78	
	+10%	-0,03	-0,01	-0,01	-0,02	-0,02	-0,02	-0,03	-0,02	-0,02	-0,02	
F_{trans}	-10%	-0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
	+10%	1,70	2,32	2,27	3,30	3,70	3,67	4,11	4,37	4,35	3,15	
	-10%	-2,33	-2,98	-2,93	-3,91	-4,31	-4,28	-4,65	-4,88	-4,85	-3,77	
k_{stem}	+10%	-0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	
	-10%	0,00	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01	-0,01	
	+10%	-0,12	0,02	0,01	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,03	
k_{root}	-10%	-0,07	-0,03	-0,03	-0,04	-0,05	-0,05	-0,07	-0,06	-0,06	-0,04	

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση ευαισθησίας του ρυθμού διαπνοής ανά μονάδα φυλλικής επιφάνειας q_{trans} , του συντελεστή επανακυκλοφορίας ύδατος F_{trans} και των σταθερών ειδικού ρυθμού ανάπτυξης του φυλλώματος, του βλαστού και της ρίζας k_{leaf} , k_{stem} και k_{root} αντίστοιχα. Επειδή για τις παραμέτρους αυτές υπήρχαν δεδομένα και επομένως η αβεβαιότητα είναι μικρότερη, έγιναν μικρές μεταβολές στην τιμή τους και εξετάστηκε η συμπεριφορά του μοντέλου στις μεταβολές αυτές. Όπως διαπιστώνεται από τα στοιχεία του πίνακα, μικρές μεταβολές της παραμέτρου q_{trans} επηρεάζουν σημαντικά τα αποτελέσματα του μοντέλου, ενώ μικρές μεταβολές της παραμέτρου F_{trans} έχουν πολύ μικρή επίδραση. Συμπεραίνεται επομένως πως η συμπεριφορά με το ρεύμα διαπνοής είναι σημαντικός μηχανισμός, καθώς μικρές μεταβολές του q_{trans} επηρεάζουν σημαντικά τα αποτελέσματα του μοντέλου. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση ευαισθησίας της παραμέτρου k_{leaf} που σχετίζεται με τη φυλλική επιφάνεια μέσω της οποίας γίνεται η διαπνοή, καθώς μικρές μεταβολές της επηρεάζουν σημαντικά τα τελικά αποτελέσματα. Αντίθετα, η ευαισθησία του μοντέλου σε μεταβολές της παραμέτρου k_{stem} είναι μηδαμινή, και πολύ μικρή για μικρές μεταβολές της παραμέτρου k_{root} .

Πίνακας 14: Ανάλυση ευαισθησίας για τις παραμέτρους κινητικής του μοντέλου.

Παράμετρος	Μεταβολή τιμής	Μεταβολή μάζας TNT (υγρή φάση) %	Μεταβολή μάζας TNT (στερεή φάση) %	Μεταβολή μάζας TNT (υγρή+στερεή φάση) %	Μεταβολή μάζας ADNT (υγρή φάση) %	Μεταβολή μάζας ADNT (στερεή φάση) %	Μεταβολή μάζας ADNT (υγρή+στερεή φάση) %	Μεταβολή μάζας TAT (στερεή φάση) %	Μεταβολή μάζας TAT (υγρή+στερεή φάση) %	Μεταβολή συνολικής μάζας ουσιών (υγρή+στερεή φάση) %
k ₁	x10	-87,71	-87,00	-87,06	46,24	52,13	51,62	62,07	67,73	-2,99
	/10	154,44	138,14	139,40	-78,22	-79,13	-79,05	-80,15	-80,76	8,19
k ₂	x10	0,02	0,01	0,01	-57,35	-54,97	-55,18	382,60	400,15	-9,06
	/10	0,03	0,00	0,00	13,32	12,22	12,31	-88,90	-88,97	2,02
k _{SOR} (=k _{SORI} =k _{SORF})	x10	2,12	10,10	9,48	-16,39	-0,87	-2,20	-42,77	-27,00	1,07
	/10	5,05	-53,49	-48,93	117,82	-8,89	2,03	612,73	168,74	-7,30

Όπως διαπιστώνεται από τον παραπάνω πίνακα, μεταβολή των παραμέτρων κινητικής κατά μία τάξη μεγέθους προς τα πάνω ή προς τα κάτω, έχει σημαντική επίδραση στα αποτελέσματα που δίνει το μοντέλο, γεγονός που ήταν αναμενόμενο.

Πίνακας 15: Ανάλυση ευαισθησίας για τους συντελεστές διάχυσης του πρωτογενούς ρυπαντή TNT.

Παράμετρος	Μεταβολή τιμής	Μεταβολή μάζας TNT (υγρή φάση) %	Μεταβολή μάζας TNT (στερεή φάση) %	Μεταβολή μάζας TNT (υγρή+στερεή φάση) %	Μεταβολή μάζας ADNT (υγρή φάση) %	Μεταβολή μάζας ADNT (στερεή φάση) %	Μεταβολή μάζας ADNT (υγρή+στερεή φάση) %	Μεταβολή μάζας TAT (υγρή φάση) %	Μεταβολή μάζας TAT (στερεή φάση) %	Μεταβολή μάζας TAT (υγρή+στερεή φάση) %	Μεταβολή συνολικής μάζας ουσιών (υγρή+στερεή φάση) %
D ₀	x10	0,77	0,83	0,82	0,91	0,93	0,93	0,97	1,00	1,00	0,89
	/10	-0,66	-0,72	-0,71	-0,90	-0,96	-0,96	-1,10	-1,16	-1,16	-0,87
D ₁	x10	-0,93	-0,91	-0,91	-0,96	-0,98	-0,97	-1,04	-1,05	-1,05	-0,95
	/10	0,10	0,09	0,09	0,10	-34,20	0,10	0,10	0,11	0,11	0,10
D ₂	x10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	/10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
D ₃	x10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	/10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
D ₄	x10	-0,04	0,04	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05
	/10	-0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,02	-0,01	-0,01	0,00
D ₅	x10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	/10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
D ₆	x10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	/10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
D ₇	x10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	/10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
D ₈	x10	-0,12	-0,12	-0,12	-0,12	-0,13	-0,13	-0,14	-0,13	-0,13	-0,12
	/10	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01

Από τον παραπάνω πίνακα συμπεραίνεται πως οι συντελεστές διάχυσης του πρωτογενούς ρυπαντή δια μέσου των φυτικών μεμβρανών δεν επηρεάζουν σημαντικά τα αποτελέσματα που δίνει το μοντέλο, καθώς σημαντικές μεταβολές στην τιμή τους έχουν μηδαμινή επίδραση στις τιμές των συσσωρευμένων εντός του φυτού μαζών. Εξάφρεση αποτελούν οι D_0 (συντελεστής διάχυσης διαμέσου της διεπιφάνειας ρίζας/ εδάφους), D_1 (συντελεστής διάχυσης δια μέσου της διεπιφάνειας ελεύθερου χώρου ρίζας/ ξυλώματος ρίζας) και D_8 (συντελεστής διάχυσης προς την ατμόσφαιρα δια μέσου της φυλλικής επιφάνειας).

Βιβλιογραφία και άλλες πηγές πληροφοριών

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), US Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1995. Toxicological profile for 2,4,5 – trinitrotoluene (update)

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (ATSDR), Atlanta, GA, 1994. Hazardous substances release health effects Database (HAZDAT)

Anderson T.A., Guthrie E.A., Walton B.T., 1993. Bioremediation in the rhizosphere. In *Environmental Science and technology*, 27:2630 – 2636

Bhadra R., Spanggord R.J., Wayment D.G., Hughes J.B and Shanks J.V., 1999a. Characterization of oxidation products of TNT metabolism in aquatic phytoremediation systems of *Myriophyllum Aquaticum*. In *Environ. Sci. Technol.* 33:3354 – 3361

Bhadra R., Wayment D.G., Hudges J.B and Shanks J.V., 1999b. Confirmation of conjugation processes during TNT metabolism by axenic plant roots. In *Environ. Sci. Technol.* 33: 446 – 452

Boersma L., McFarlane C., Lindstrom F.T., 1991. Mathematical model of plant uptake and translocations of organic chemicals: Application to experiments. In *J. Environ. Quality*, 20: 137 – 146

Braedt M., Horseljiau H., Jacobs H. and Knolle F., 1999. Die Sprengstoffabrik ‘Tanne’ in Clausthal - Zellerfeld - Geschichte und Perspektive einer Harzen Rustungsalftlast, 2. Auflage, Clausthal – Zellerfeld: Papierflieger

Briggs G.G, Bromilow R.H. and Evans A.A., 1982. Relationship between lipophilicity and root uptake and translocation of non - ionized chemicals by barley. In *pesticide science*, 13: 495 – 504

Burken J.C., Shanks J.V., Thompson P.L., 2000. Phytoremediation and plant metabolism of explosives and nitroaromatic compounds. Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives, pp 239 – 276. Spain J.C., Hudges J.B.and Knackmuss H., editors, CRC Press, Boca Raton, Florida

Coleman J.O.D., Blakekalff M.M.A. and Davies T. G.E., 1997. Detoxification of xenobiotics by plants: chemical modification and vacuolar compartmentation. In *Trends in plant Science* 2:144 – 151

Cornish J.E., Goldberg W.C., Levine R.S., Benemann J.R., 1995. Phytoremediation of soils contaminated with toxic elements and radionuclides. In *Bioremediation of inorganics*, Battelle press, Columbus, OH, ed.: Hinchee R.E., Means J.L., Burris D.R

Cunningham S. D., Berti W. R., 1993, Remediation of contaminated soils with green plants: An overview, *In vitro cell. Devel. Biol.* 29P, 207 – 212

Cunningham S.D., Anderson T.A., Schwab A.P and Hsu F.C., 1996. Phytoremediation of soil contaminated with organic pollutants. In *advances in Agronomy*, 56 : 55 – 114

Daun G., Lenke H. and Knackmuss H., 1998. Biological treatment of TNT contaminated soil. Anaerobic cometabolic reduction and interaction of TNT and metabolites with soil components. In *Environmental Science and technology*, 32: 1956 – 1963

Donnelly P.K. and Fletcher J.S., 1994. Potential use of mycorrhizal fungi as bioremediation agents. In *Bioremediation through rhizosphere technology*. T.A. Anderson and J.R. Coats (eds), American Chemical society, Washington, DC.

Fiorenza S., Balshaw K., Lowe D.F., Ward C.H., 1998. Innovative bioremediation technologies: The DOD/AATDE contribution. In *Global Environmental Biotechnology*, D. L. Wise ed., Kluwer Academic Publishers, pp 365 - 376

Funk S.B, Roberts D.J., Crawford D.L and Crawford R.L., 1993. Initial – phase optimization for bioremediation of munition compound contaminated soils. In *Appl. Environ. Microbiol.*, 59:2171 – 2177

Glass D., 1998. The 1998 United States market for phytoremediation. D. Glass Associates, Inc., Needham, MA.

Glass D., US and international markets for Phytoremediation, 1999 – 2000. D. Glass Associates Inc., Needham, MA.

Gorge E., Brandt S. and Werner D., 1994. Uptake and metabolism of 2,4,6- trinitrotoluene in higher plants. In *Environ. Sci. Pollut.* 4:229 – 233

GWRTAC (Groundwater Remediation Technologies Analysis Center), March 2002. Phytoremediation of soil and groundwater

Hampton M.L., Sisk W.E., 1997. Emerging technologies in hazardous waste management. Vol. 9: 252 – 257. American Chemical Society, Washington D.C.

Hannink N. K., Rosser S. J. and Bruce N. C., 2002. Phytoremediation of explosives, In *Critical reviews in plant sciences*, 21(5):511-538

Harvey D., 1969. *Explanation in Geography* (London: Edward Arnold)

Harvey S.D., Fellows R.J., cataldo D.A. and Bean R.M., 1990. Analysis of 2,4,6-Trinitrotoluene and its transformation products in soils and plant tissue by high – performance liquid chromatography. In *J.Chromatogr.* 518:361 – 374

Hazardous substances release health effects Database (HAZDAT), 1994. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Atlanta, GA

Hooker B.S. and Skeen R.S., 1999. Transgenic Phytoremediation blasts onto the scene. In Nat. Biotechnol. 17: 428.

Hopkins G.W., 1995. Introduction to plant Physiology. John Wiley & Sons, Inc.

Hudges J.B., Shanks J., Vanderford M., Lauritzen J. and Bhadra R, 1997. Transformation of TNT by aquatic plants and plant tissue cultures. In Environ. Sci. technol. 31: 266 – 271

Interstate Technology & Regulatory Cooperation Work Group and the Phytotechnologies Work Team, April 2001. Phytotechnology Technical and Regulatory Guidance Document

ITRC and the Phytoremediation Work Team, 1999. Phytoremediation Decision tree Document

Komou D., Langerbartels C., Sandermann H. Jnr, 1995. Model for uptake of xenobiotics into plants. In: Plant contamination: Modeling and simulation of organic chemical processes, pp.69-84, Editors: Trapp S., Mackfarlane J.C., CRC Press, Boca Raton, FL.

Larson S.L., 1997. Fate of explosive contaminants in plants .Ann. NY Acad. Sci. 829: 195 – 201

Levsen K., Mussmann E., Berger – Preiss E., Preiss A., Volmer D. and Wunsch G., 1993. Analysis of nitroaromatics and nitramines in ammunition wastewater and in aqueous samples from former ammunition plants and other military sites. In Acta Hydrochim. Hydrobiolog. 21: 153-156

Lindstrom F.T., Boersma L., McFarlane C., 1991. Mathematical model of plant uptake and translocation of organic chemicals: development of the model. In J. Environ. Qual. 20:129 – 136

Macek T., 2003. Προσωπική επικοινωνία στα πλαίσια του 2^{ου} Ευρωπαϊκού Συνεδρίου Βιοεξυγίανσης που διεξήχθη στα Χανιά

Macek T., Mackova M., Kas J., 2000. Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation. In Biotechnology Advances 18 pp 23 – 34

Meadows D. H., 1980. The unavoidable ‘A Priori’. In: Randers J. (Ed.), Elements of the system dynamics method. Productivity Press, Cambridge, MA pp. 23 – 57

Medina V.F. and McCutcheon S.C., 1996. Phytoremediation: Modeling removal of TNT

and its breakdown products. In Remediation 6: 31 – 45

NDCEE, 1995. NDCEE Pink water Treatment options: National Defense Center for Environmental Excellence Pink Water Treatment options, Technical report

Palazzo A.J. and Legget D.C., 1986. Effect and disposition of TNT in a terrestrial plant. In Environ. Quality 15:49 – 52

Paterson S., Mackay D., Tam D., Shiu W.Y., 1990. Uptake of organic chemicals by plants: A review of processes, correlations and models. In Chemosphere 21: 297 – 331

Pavlostathis S.G., Comstock K.K., Jacobson M.E. and Saunders F.M., 1998. Transformation of 2,4,6 – trinitrotoluene by the aquatic plant *Myriophyllum spicatum*. In Environ. Toxicol. Chem., 17: 2266 – 2273

Peterson M.M., Horst G.L., Shea P.J. and Comfort S.D., 1998. Germination and seedling development of switchgrass and smooth brome grass exposed to 2,4,6 – TNT. In Environ. Pollution 93:53 – 59

Rock S.A. and Sayre P., 1999. Phytoremediation of Hazardous wastes: Potential regulatory acceptability. In Environmental Regulations and Permitting, volume 8 (3): 33 – 42, John Wiley & Sons Inc, NY

Rodgers J.D. and Bunce N.J., 2001. Treatment methods for the remediation of nitroaromatic explosives. In Wat. Res. Vol. 35, No 9: 2101 – 2111

Samiullah Yusaf, 1990. Prediction of the environmental fate of chemicals, Elsevier applied science

Scheidemann P., Klunk A., Sens C. and Werner D., 1998. Species dependent uptake and tolerance of nitroaromatic compounds by higher plants. In J. Plant Physiol. 152: 242 – 247

Schmelling D.C., Gray K.A. and Kamat P.V. 1996. Role of reduction in the photocatalytic degradation of TNT. In Environ. Sci. technol. 30: 2547 – 2555

Schneider K., Oltmanns J., Radenberg T., Schneider T. and Pauly Mundegar D., 1996. Uptake of nitroaromatic compounds in plants – implications for risk assessment of ammunition sites. In Environ. Sci. Pollut. 3:135 – 138

Schnoor J. L., 1996. Environmental Modeling: Fate and transport of pollutants in water, air and soil, a Wiley – Interscience publication, John Wiley and Sons, Inc.

Schnoor J.L., Light L.A., McCutcheon S.C., Wolfe N.L., Carrier L.H., 1995. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. In Environmental Science and Technology, 29 : 318 – 323

Schwitzguebel Jean Paul, 2002. Hype or hope: The potential of phytoremediation as an emerging green technology. In Federal facilities Environmental Journal

Sun W.H., Horst G.L., Drijber R.A. and Elthon T.E., 2000. Fate of 2,4,6 – trinitrotoluene in axenic sand culture systems containing smooth brome grass. In Environ. Toxicol. Chem 19:2038 – 2046

Sung K., Corapcioglu M. Y., Drew M.C., Munster C.L., 2001. Plant Contamination by organic pollutants in Phytoremediation. In Journal of Environmental Quality, 30: 2081 – 2090

Susarla S., Medina V., McCutcheon S., 2002. Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination. In Ecological Engineering 18: 647 – 658

Taiz L., Zeiger E., Plant Physiology, second edition, Sinauer Associates Inc., publishers, July 1998

Tompson P.L., Ramer L.A. and Schnoor J.L., 1998a. Uptake and transformation of TNT by hybrid poplar trees. In Envir. Sci. Technol. 32:975 – 980

Tompson P.L., Ramer L.A., Guffey A.P. and Schnoor J.L., 1998b. Decreased transpiration in poplar trees exposed to 2,4,6 – trinitrotoluene. In Environ. Toxicol. Chem.. 17:902 – 906

Trapp S, 2003. Plant uptake and transport models for neutral and ionic chemicals, review article, not yet published

Trapp S. and Matthies M., 1998. Chemodynamics and environmental modeling, an introduction, Springer

U.S. Environmental Protection Agency, EPA/540/S-01/500, Office of Solid Waste and Emergency Response, Office of Research and Development February 2001. Ground Water Issue

US EPA, 1998. A citizen's guide to Phytoremediation

U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, February 2000. Introduction to Phytoremediation

United Nations Environment Programme (UNEP), Division of technology, Industry and Economics, September 1999. Insight on Phytoremediation

USA Naval Facilities Engineering Service Center, TechData Sheet, September 1998

USA Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, 1999

Watanabe M.E. 1997. Phytoremediation on the brink of commercialization. In Env Sci Technol, 31: 182A – 186A

Wayment D.G., Bhadra R., Lauritzen J., Hudges J.B. and Shanks J., 1999. A transient study of formation of conjugates during TNT metabolism by plant tissues. In J. Phytorem. 1:227 – 239

Αϊβατζίδης Αλέξανδρος, Ξάνθη 2000. Περιβαλλοντική Μικροβιολογία, Πανεπιστημιακό Σύγγραμμα

Βαρδαβάκης Μανώλης, Θεσσαλονίκη 1996. Μορφολογία και ανατομία των φυτών

Γιδαράκος Ευάγγελος, 2002. Σημειώσεις του μαθήματος ‘Διαχείριση Τοξικών και Επικινδύνων αποβλήτων’, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Δαλιάνης Κ., 1983. Μηδική και τριφύλλια

Καλογεράκης Νίκος, 2003. Προσωπική επικοινωνία

Καλογεράκης Νίκος, 2001. Σημειώσεις του μαθήματος ‘Βιολογική Εξυγίανση Περιβάλλοντος’, Τμήμα μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

Καρατζάς Γεώργιος, 2002. Σημειώσεις του μαθήματος ‘Ροή υπογείων υδάτων και μεταφορά ρύπων’, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

Τριανταφυλλίδης Φίλιππος, γεωπόνος, 2003. Προσωπική επικοινωνία

Ψαράς Γεώργιος, 1998. Άτλας ανατομίας φυτών, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλη

Παράρτημα

Script Matlab File

Function Matlab File

```
%SCRIPT M FILE
echo on
%the process data are set as global variables

%-----
global kr Vmax ks Vmax kl Vlmax Crootmax
global A0 A1 A2 A3 A4 A5 A6 A7 A8 DX0 DX1 DX2 DX3 DX4 DX5 DX6 DX7 ...
      DX8 D0 D1 D2 D3 D4 D5 D6 D7 D8 DI1 DI2 DI3 DI4 DI5 DI6 DI7 DI8
global DF1 DF2 DF3 DF4 DF5 DF6 DF7 DF8
global Qf01 Qf234 Qf567 Qf8910 QIf01 QIf234 QIf567...
      QIf8910
global QFf01 QFf234 QFf567 QFf8910
global k1 k2 a b Hc HIc HFc Cair CIair CFair
global p0 p1 p2 p3 p4 p5 p6 p7 p8 p9 p10
global Keq ksor KLeq ksorI KFeq ksorF
global qtrans DXleaf Ftrans
global m n

%input variable values

kr=0.003;Vmax=35;ks=0.003;Vmax=10;kl=0.003;Vlmax=15;

A0=6.35;A1=3.2;A2=0.008;A3=0.006;A4=1.0;A5=0.008;A6=0.006;A7=2.0;
A8=6.0;DX0=0.004;DX1=0.0001;DX2=0.5;DX3=0.5;DX4=0.001;DX5=8.0;DX6=8.0;
DX7=0.001;DX8=0.01;
D0=0.004;D1=0.0000002;D2=0.004;D3=0.004;D4=0.00004;D5=0.004;D6=0.004;D7=0.
00004;D8=0.004;
DI1=0.00000022;DI2=0.0044;DI3=0.0044;DI4=0.000044;DI5=0.0044;DI6=0.0044;DI7
=0.000044;
DI8=0.0044;DF1=0.00000024;DF2=0.0048;DF3=0.0048;DF4=0.000048;DF5=0.0048;D
F6=0.0048;
DF7=0.000048;DF8=0.0048;
Qf01=0.2;Qf234=0.18;Qf567=0.07;Qf8910=0.06;
QIf01=0.22;QIf234=0.20;QIf567=0.075;QIf8910=0.065;
QFf01=0.24;QFf234=0.22;QFf567=0.08;QFf8910=0.07;
k1=0.02;k2=0.002;a=0.87;b=0.70;Hc=0.0000202;HIc=0.0000202;HFc=0.0000202;
Cair=0;CIair=0;CFair=0;
p0=0.1;p1=0.5;p2=0.1;p3=0.2;p4=0.1;p5=0.2;p6=0.6;p7=0.2;p8=0.2;p9=0.6;p10=0.2;
Keq=30; ksor=0.05; KLeq=30; ksorI=0.05; KFeq=30; ksorF=0.05;
qtrans=0.012;DXleaf=0.02;Ftrans=0.2;
Qtrans0=1.8;
Crootmax=10;
m=0.7; n=0.3;
```

%To solve the ODEs defined in the function file over the
%interval 0<t<2000 hours, I invoke ODE15s:

```
t0=0;
tfinal=2000;
tspan=[t0 tfinal];
Cinit=[0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0.01 ...
       0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 ...
       0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 ...
       7 2 3 0 0 0 0 0 ...
       0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 ...
       0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 ...
       0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 ...
       0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 ...
       0 0 0 0 0 0 0 0 ...
       0 0 0 0 ...
       0 0 0 0 ...
       0 0 0 0 ...
       0 0 0 0 ...
       Qtrans0]';%define initial conditions
```

```
[t,c]=ode15s('phytoremediation',tspan,Cinit);
```

%-----Plotting results-----

```
figure(figure);
plot(t,c(:,37),t,c(:,38),t,c(:,39)),title('plant growth'),xlabel('time hours'),...
     ylabel('volume growth cm3'),legend('root','stem','leaves')
```

```
pause
figure(figure);
plot(t,c(:,39),t,c(:,102)),title('leaf compartment volume growth/ transpiration
rate'),xlabel('time hours'),...
     ylabel('leaf volume growth, cm3/ transpiration rate, cm3/hr'),legend('Vleaf','Qtrans')
pause
```

```
figure(figure);
plot(t,c(:,1),t,c(:,2),t,c(:,3),t,c(:,4),t,c(:,5)),title('liquid phase'),...
     xlabel('time hr'),ylabel('root concentration of primary pollutant 2,4,6-TNT mg/cm3'),
     legend('AFS','cortex','xylem','tissue','phloem')
```

```
pause
figure(figure);
plot(t,c(:,6),t,c(:,7),t,c(:,8)),title('liquid phase'),...
     xlabel('time hr'),ylabel('stem concentration of primary pollutant 2,4,6-TNT mg/cm3'),
     legend('xylem','tissue','phloem')
```

```
pause
figure(figure);
plot(t,c(:,9),t,c(:,10),t,c(:,11)),title('liquid phase'),...
```



```

    xlabel('time hr'),ylabel('leaves concentration of primary pollutant 2,4,6-TNT mg/cm3'),
    legend('xylem', 'tissue', 'phloem')
pause

figure(figure);
plot(t,c(:,14),t,c(:,15),t,c(:,16),t,c(:,17),t,c(:,18)),title('liquid phase'),...
    xlabel('time hr'),ylabel('root concentration of intermediate compound mg/cm3'),
    legend('AFS', 'cortex', 'xylem', 'tissue', 'phloem')
pause
figure(figure);
plot(t,c(:,19),t,c(:,20),t,c(:,21)),title('liquid phase'),...
    xlabel('time hr'),ylabel('stem concentration of intermediate compound mg/cm3'),
    legend('xylem', 'tissue', 'phloem')
pause
figure(figure);
plot(t,c(:,22),t,c(:,23),t,c(:,24)),title('liquid phase'),...
    %xlabel('time hr'),ylabel('leaves concentration of intermediate compound mg/cm3'),
    %legend('xylem', 'tissue', 'phloem')
%pause

%figure(figure);
%plot(t,c(:,26),t,c(:,27),t,c(:,28),t,c(:,29),t,c(:,30)),title('liquid phase'),...
    %xlabel('time hr'),ylabel('root concentration of final compound mg/cm3'),
    %legend('AFS', 'cortex', 'xylem', 'tissue', 'phloem')
%pause
%(figure);
%plot(t,c(:,31),t,c(:,32),t,c(:,33)),title('liquid phase'),...
    %xlabel('time hr'),ylabel('stem concentration of final compound mg/cm3'),
    %legend('xylem', 'tissue', 'phloem')
%pause
%figure(figure);
%plot(t,c(:,34),t,c(:,35),t,c(:,36)),title('liquid phase'),...
    %xlabel('time hr'),ylabel('leaves concentration of final compound mg/cm3'),
    %legend('xylem', 'tissue', 'phloem')
%pause

%figure(figure);
%plot(t,c(:,45),t,c(:,46), t,c(:,47),t,c(:,48),t,c(:,49)), title('sorbed phase'),
%xlabel('time hr'),ylabel('root concentration of primary pollutant 2,4,6-TNT mg/gr'),
    %legend('AFS', 'cortex', 'xylem', 'tissue', 'phloem')
%pause
%figure(figure);
%plot(t,c(:,50),t,c(:,51),t,c(:,52)),title('sorbed phase'),...
    %xlabel('time hr'),ylabel('stem concentration of primary pollutant 2,4,6-TNT mg/gr'),
    %legend('xylem', 'tissue', 'phloem')
%pause

```

```
%figure(figure);
%plot(t,c(:,53),t,c(:,54),t,c(:,55)),title('sorbed phase'),...
    %xlabel('time hr'),ylabel('leaves concentration of primary pollutant 2,4,6-TNT mg/gr'),
    %legend('xylem', 'tissue', 'phloem')
%pause

%figure(figure);
%plot(t,c(:,56),t,c(:,57), t,c(:,58),t,c(:,59),t,c(:,60)), title('sorbed phase'),
%xlabel('time hr'),ylabel('root concentration of intermediate compound mg/gr'),
    %legend('AFS', 'cortex', 'xylem', 'tissue', 'phloem')
%pause
%figure(figure);
%plot(t,c(:,61),t,c(:,62),t,c(:,63)),title('sorbed phase'),...
    %xlabel('time hr'),ylabel('stem concentration of intermediate compound mg/gr'),
    %legend('xylem', 'tissue', 'phloem')
%pause
%figure(figure);
%plot(t,c(:,64),t,c(:,65),t,c(:,66)),title('sorbed phase'),...
    %xlabel('time hr'),ylabel('leaves concentration of intermediate compound mg/gr'),
    %legend('xylem', 'tissue', 'phloem')
%pause

%figure(figure);
%plot(t,c(:,67),t,c(:,68), t,c(:,69),t,c(:,70),t,c(:,71)), title('sorbed phase'),
%xlabel('time hr'),ylabel('root concentration of final compound mg/gr'),
    %legend('AFS', 'cortex', 'xylem', 'tissue', 'phloem')
%pause
%figure(figure);
%plot(t,c(:,72),t,c(:,73),t,c(:,74)),title('sorbed phase'),...
    %xlabel('time hr'),ylabel('stem concentration of final compound mg/gr'),
    %legend('xylem', 'tissue', 'phloem')
%pause
%figure(figure);
%plot(t,c(:,75),t,c(:,76),t,c(:,77)),title('sorbed phase'),...
    %xlabel('time hr'),ylabel('leaves concentration of final compound mg/gr'),
    %legend('xylem', 'tissue', 'phloem')
%pause

%figure(figure);
%plot(t,c(:,78),t,c(:,79),t,c(:,80),t,c(:,81)),title('pollutant mass (liquid phase) in the whole
plant'),xlabel('time hours'),...
    %ylabel('mass mg'),legend('TNT', 'ADNT', 'TAT','total mass: TNT+ADNT+TAT')
%pause

%figure(figure);
```

```
%plot(t,c(:,82),t,c(:,83),t,c(:,84),t,c(:,85)),title('pollutant mass (sorbed phase) in the whole
plant'),xlabel('time hours'),...
    %ylabel('mass mg'),legend('TNT', 'ADNT', 'TAT','total mass: TNT+ADNT+TAT')
%pause

%figure(figure);
%plot(t,c(:,40),t,c(:,41),t,c(:,42),t,c(:,43),t,c(:,44)),title('pollutant mass (liquid
phase+sorbed) in the whole plant'),...
    %xlabel('time hours'),ylabel('mass mg'),legend('TNT', 'ADNT', 'TAT','total mass:
TNT+ADNT+TAT', 'TNT mass if TNT was not reduced')
pause

figure(figure);
plot(t,c(:,86),t,c(:,87),t,c(:,88),t,c(:,89)),title('pollutant mass (liquid phase+sorbed) in the
whole plant'),...
    xlabel('time hours'),ylabel('mass mg'),legend('TNT', 'ADNT', 'TAT', 'total mass')pause

figure(figure);
plot(t,c(:,90),t,c(:,91),t,c(:,92),t,c(:,93)),title('TNT mass (liquid phase+sorbed) '),...
    xlabel('time hours'),ylabel('mass mg'),legend('root', 'stem', 'leaves', 'whole plant')
pause

%figure(figure);
%plot(t,c(:,94),t,c(:,95),t,c(:,96),t,c(:,97)),title('ADNT mass (liquid phase+sorbed) '),...
    %xlabel('time hours'),ylabel('mass mg'),legend('root', 'stem', 'leaves', 'whole plant')
%pause

figure(figure);
plot(t,c(:,98),t,c(:,99),t,c(:,100),t,c(:,101)),title('TAT mass (liquid phase+sorbed) '),...
    xlabel('time hours'),ylabel('mass mg'),legend('root', 'stem', 'leaves', 'whole plant')
pause

-----computing masses at the end of simulation period-----
max(c(:,78))    %TNT mass in liquid phase in the whole plant (mg)

max(c(:,79))    %ADNT mass in liquid phase in the whole plant (mg)

max(c(:,80))    %TAT mass in liquid phase in the whole plant (mg)

max(c(:,81))    %total pollutant mass in liquid phase in the whole plant (mg)

max(c(:,82))    %TNT mass in sorbed phase in the whole plant (mg)

max(c(:,83))    %ADNT mass in sorbed phase in the whole plant (mg)

max(c(:,84))    %TAT mass sorbed phase in the whole plant (mg)
```

```
max(c(:,85))  %total pollutant mass in sorbed phase in the whole plant (mg)
max(c(:,40))  %TNT mass (liquid+sorbed phase) in the whole plant (mg)
max(c(:,41))  %ADNT mass (liquid+sorbed phase) in the whole plant (mg)
max(c(:,42))  %TAT mass (liquid+sorbed phase) in the whole plant (mg)
max(c(:,43))  %total pollutant mass (liquid+sorbed phase) in the whole plant (mg)
%end of script file
```

%FUNCTION M FILE

function dCdt=phytoremediation(t,c);

global kr Vmax ks Vsmx kl VImax Crootmax
global A0 A1 A2 A3 A4 A5 A6 A7 A8 DX0 DX1 DX2 DX3 DX4 DX5 DX6 DX7 ...
DX8 D0 D1 D2 D3 D4 D5 D6 D7 D8 DI1 DI2 DI3 DI4 DI5 DI6 DI7 DI8
global DF1 DF2 DF3 DF4 DF5 DF6 DF7 DF8
global Qf01 Qf234 Qf567 Qf8910 QIf01 QIf234 ...
QIf567 QIf8910
global QFf01 QFf234 QFf567 QFf8910
global k1 k2 a b Hc HIc HFc Cair Clair CFair
global p0 p1 p2 p3 p4 p5 p6 p7 p8 p9 p10
global Keq ksor KIeq ksorI KFeq ksorF
global qtrans DXleaf Ftrans
global m n

C0=c(1); C1=c(2); C2=c(3); C3=c(4); C4=c(5); C5=c(6); C6=c(7); C7=c(8);
C8=c(9);C9=c(10);C10=c(11);C11=c(12);C12=c(13);C13=c(14);C14=c(15);
C15=c(16);C16=c(17);C17=c(18);C18=c(19);C19=c(20);C20=c(21);C21=c(22);
C22=c(23);C23=c(24);C24=c(25);C25=c(26);C26=c(27);C27=c(28);C28=c(29);
C29=c(30);C30=c(31);C31=c(32);C32=c(33);C33=c(34);C34=c(35);C35=c(36);

Vr=c(37);Vs=c(38);Vl=c(39);

M1=c(40);M2=c(41);M3=c(42);M4=c(43);M5=c(44);

S0=c(45);S1=c(46);S2=c(47);S3=c(48);S4=c(49);S5=c(50);S6=c(51);S7=c(52);
S8=c(53);S9=c(54);S10=c(55);
S13=c(56);S14=c(57);S15=c(58);S16=c(59);S17=c(60);S18=c(61);S19=c(62);
S20=c(63);S21=c(64);S22=c(65);S23=c(66);
S25=c(67);S26=c(68);S27=c(69);S28=c(70);S29=c(71);S30=c(72);S31=c(73);
S32=c(74);S33=c(75);S34=c(76);S35=c(77);

M6=c(78);M7=c(79);M8=c(80);M9=c(81);M10=c(82);M11=c(83);M12=c(84);M13=c(85);
M14=c(86); M15=c(87); M16=c(88); M17=c(89);

M18=c(90); M19=c(91); M20=c(92); M21=c(93);
M22=c(94); M23=c(95); M24=c(96); M25=c(97);
M26=c(98); M27=c(99); M28=c(100); M29=c(101);

Qtrans=c(102);

%introducing problem's differential equations

%-----plant growth using the logistic equation-----

$k_{tox}=1-(M18/V_r)/C_{rootmax};$

%root volume growth

$dV_{rdt}=V_r*k_r*k_{tox}*(1-V_r/V_{rmax});$

%stem volume growth

$dV_{sdt}=V_s*k_s*k_{tox}*(1-V_s/V_{smax});$

%leaves volume growth

$dV_{ldt}=V_l*k_l*k_{tox}*(1-V_l/V_{lmax});$

%-----Q calculations (water balance inside the plant)-----

$Q_0=Q_{trans};$

$Q_1=Q_{trans};$

$Q_2=(1+F_{trans})*Q_{trans};$

$Q_3=F_{trans}*Q_{trans};$

$Q_4=F_{trans}*Q_{trans};$

$Q_5=(1+F_{trans})*Q_{trans};$

$Q_6=F_{trans}*Q_{trans};$

$Q_7=F_{trans}*Q_{trans};$

$Q_8=Q_{trans};$

$dQ_{transdt} = (q_{trans}/DX_{leaf})*dV_{ldt};$ %-----transpiration rate is proportional to leaf area

%-----primary pollutant 2,4,6-TNT concentrations (liquid phase - C in mg/cm³)-----

$dC_0dt=D_0*A_0*(C_{11}-C_0) / (DX_0*m*p_0*V_r) + Q_0*C_{11} / (m*p_0*V_r) - D_1*A_1*(C_0-C_2) / (DX_1*m*p_0*V_r)-...$

$Q_1*C_0/(m*p_0*V_r)- Q_{f01}*(C_0-C_1)/(m*p_0*V_r) - k_1*C_0 -(C_0-(S_0/K_{eq}))*k_{sor}-C_0*dV_{rdt}/V_r;$

$dC_1dt=Q_{f01}*(C_0-C_1)/(m*p_1*V_r)-k_1*C_1-(C_1-(S_1/K_{eq}))*k_{sor}-C_1*dV_{rdt}/V_r;$

$dC_2dt=(D_1*A_1/(DX_1*m*p_2*V_r))*(C_0-C_2)+Q_1*C_0/(m*p_2*V_r)-$
 $(D_2*A_2/(DX_2*m*p_2*V_r))*(C_2-C_5)-...$

$Q_2*C_2/(m*p_2*V_r)-Q_{f234}*(C_2-C_3)/(m*p_2*V_r)+(D_4*A_4/(DX_4*m*p_2*V_r))*(C_4-C_2)...$
 $+Q_4*C_4/(m*p_2*V_r)-k_1*C_2-(C_2-(S_2/K_{eq}))*k_{sor}-C_2*dV_{rdt}/V_r;$

$dC_3dt=Q_{f234}*(C_2-C_3)/(m*p_3*V_r)+Q_{f234}*(C_4-C_3)/(m*p_3*V_r)-k_1*C_3-(C_3-(S_3/K_{eq}))*k_{sor}-C_3*dV_{rdt}/V_r;$

$$dC4dt = -(D4 \cdot A4 / (DX4 \cdot m \cdot p4 \cdot Vr)) \cdot (C4 - C2) - Q4 \cdot C4 / (m \cdot p4 \cdot Vr) - Qf234 \cdot (C4 - C3) / (m \cdot p4 \cdot Vr) + \dots$$

$$(D3 \cdot A3 / (DX3 \cdot m \cdot p4 \cdot Vr)) \cdot (C7 - C4) + Q3 \cdot C7 / (m \cdot p4 \cdot Vr) - k1 \cdot C4 - (C4 - (S4 / Keq)) \cdot ksor - C4 \cdot dVrdt / Vr;$$

$$dC5dt = (D2 \cdot A2 / (DX2 \cdot m \cdot p5 \cdot Vs)) \cdot (C2 - C5) + Q2 \cdot C2 / (m \cdot p5 \cdot Vs) - Qf567 \cdot (C5 - C6) / (m \cdot p5 \cdot Vs) + \dots$$

$$-(D5 \cdot A5 / (DX5 \cdot m \cdot p5 \cdot Vs)) \cdot (C5 - C8) - Q5 \cdot C5 / (m \cdot p5 \cdot Vs) - k1 \cdot C5 - (C5 - (S5 / Keq)) \cdot ksor - C5 \cdot dVsdt / Vs;$$

$$dC6dt = Qf567 \cdot (C5 - C6) / (m \cdot p6 \cdot Vs) + Qf567 \cdot (C7 - C6) / (m \cdot p6 \cdot Vs) - k1 \cdot C6 - (C6 - (S6 / Keq)) \cdot ksor - C6 \cdot dVsdt / Vs;$$

$$dC7dt = -(D3 \cdot A3 / (DX3 \cdot m \cdot p7 \cdot Vs)) \cdot (C7 - C4) - Q3 \cdot C7 / (m \cdot p7 \cdot Vs) - Qf567 \cdot (C7 - C6) / (m \cdot p7 \cdot Vs) + \dots$$

$$(D6 \cdot A6 / (DX6 \cdot m \cdot p7 \cdot Vs)) \cdot (C10 - C7) + Q6 \cdot C10 / (m \cdot p7 \cdot Vs) - k1 \cdot C7 - (C7 - (S7 / Keq)) \cdot ksor - C7 \cdot dVsdt / Vs;$$

$$dC8dt = -Qf8910 \cdot (C8 - C9) / (m \cdot p8 \cdot Vl) + (D5 \cdot A5 / (DX5 \cdot m \cdot p8 \cdot Vl)) \cdot (C5 - C8) + Q5 \cdot C5 / (m \cdot p8 \cdot Vl) - \dots$$

$$(D7 \cdot A7 / (DX7 \cdot m \cdot p8 \cdot Vl)) \cdot (C8 - C10) - Q7 \cdot C8 / (m \cdot p8 \cdot Vl) - (D8 \cdot A8 / (DX8 \cdot m \cdot p8 \cdot Vl)) \cdot (Hc \cdot C8 - Cair) - \dots$$

$$(C8 - (S8 / Keq)) \cdot ksor - k1 \cdot C8 - C8 \cdot dVldt / Vl;$$

$$dC9dt = Qf8910 \cdot (C8 - C9) / (m \cdot p9 \cdot Vl) + Qf8910 \cdot (C10 - C9) / (m \cdot p9 \cdot Vl) - k1 \cdot C9 - (C9 - (S9 / Keq)) \cdot ksor - C9 \cdot dVldt / Vl;$$

$$dC10dt = -(D6 \cdot A6 / (DX6 \cdot m \cdot p10 \cdot Vl)) \cdot (C10 - C7) - Q6 \cdot C10 / (m \cdot p10 \cdot Vl) - \dots$$

$$Qf8910 \cdot (C10 - C9) / (m \cdot p10 \cdot Vl) + (D7 \cdot A7 / (DX7 \cdot m \cdot p10 \cdot Vl)) \cdot (C8 - C10) + Q7 \cdot C8 / (m \cdot p10 \cdot Vl) - \dots$$

$$(C10 - (S10 / Keq)) \cdot ksor - k1 \cdot C10 - C10 \cdot dVldt / Vl;$$

$$dC11dt = 0; \text{ \%concentration in the soil solution compartment is considered constant}$$

$$\text{\%-----intermediate compound concentrations (liquid phase - C in mg/cm3)-----}$$

$$dC12dt = 0; \text{ \%concentration in the soil solution compartment is considered constant}$$

$$dC13dt = a \cdot k1 \cdot C0 - k2 \cdot C13 - DI1 \cdot A1 \cdot (C13 - C15) / (DX1 \cdot m \cdot p0 \cdot Vr) - \dots$$

$$Q1 \cdot C13 / (m \cdot p0 \cdot Vr) - QIf01 \cdot (C13 - C14) / (m \cdot p0 \cdot Vr) - (C13 - (S13 / KIeq)) \cdot ksorI - C13 \cdot dVrdt / Vr;$$

$$dC14dt = a \cdot k1 \cdot C1 - k2 \cdot C14 + QIf01 \cdot (C13 - C14) / (m \cdot p1 \cdot Vr) - (C14 - (S14 / KIeq)) \cdot ksorI - C14 \cdot dVrdt / Vr;$$

$$dC15dt = a \cdot k1 \cdot C2 - k2 \cdot C15 + (DI1 \cdot A1 / (DX1 \cdot m \cdot p2 \cdot Vr)) \cdot (C13 - C15) + Q1 \cdot C13 / (m \cdot p2 \cdot Vr) - (DI2 \cdot A2 / (DX2 \cdot m \cdot p2 \cdot Vr)) \cdot (C15 - C18) - \dots$$

$$Q2 \cdot C15 / (m \cdot p2 \cdot Vr) - QIf234 \cdot (C15 - C16) / (m \cdot p2 \cdot Vr) + (DI4 \cdot A4 / (DX4 \cdot m \cdot p2 \cdot Vr)) \cdot (C17 - C15) \dots \\ + Q4 \cdot C17 / (m \cdot p2 \cdot Vr) - (C15 - (S15 / KIeq)) \cdot k_{sorI} \cdot C15 \cdot dVrdt / Vr;$$

$$dC16dt = a \cdot k1 \cdot C3 - k2 \cdot C16 + QIf234 \cdot (C15 - C16) / (m \cdot p3 \cdot Vr) + QIf234 \cdot (C17 - C16) / (m \cdot p3 \cdot Vr) - (C16 - (S16 / KIeq)) \cdot k_{sorI} \cdot C16 \cdot dVrdt / Vr;$$

$$dC17dt = a \cdot k1 \cdot C4 - k2 \cdot C17 - (DI4 \cdot A4 / (DX4 \cdot m \cdot p4 \cdot Vr)) \cdot (C17 - C15) - Q4 \cdot C17 / (m \cdot p4 \cdot Vr) - \\ QIf234 \cdot (C17 - C16) / (m \cdot p4 \cdot Vr) + \dots \\ (DI3 \cdot A3 / (DX3 \cdot m \cdot p4 \cdot Vr)) \cdot (C20 - C17) + Q3 \cdot C20 / (m \cdot p4 \cdot Vr) - (C17 - (S17 / KIeq)) \cdot k_{sorI} \cdot C17 \cdot dVrdt / Vr;$$

$$dC18dt = a \cdot k1 \cdot C5 - k2 \cdot C18 + (DI2 \cdot A2 / (DX2 \cdot m \cdot p5 \cdot Vs)) \cdot (C15 - C18) + Q2 \cdot C15 / (m \cdot p5 \cdot Vs) - QIf567 \cdot (C18 - C19) / (m \cdot p5 \cdot Vs) \dots \\ - (DI5 \cdot A5 / (DX5 \cdot m \cdot p5 \cdot Vs)) \cdot (C18 - C21) - Q5 \cdot C18 / (m \cdot p5 \cdot Vs) - (C18 - (S18 / KIeq)) \cdot k_{sorI} \cdot C18 \cdot dVsdt / Vs;$$

$$dC19dt = a \cdot k1 \cdot C6 - k2 \cdot C19 + QIf567 \cdot (C18 - C19) / (m \cdot p6 \cdot Vs) + QIf567 \cdot (C20 - C19) / (m \cdot p6 \cdot Vs) - (C19 - (S19 / KIeq)) \cdot k_{sorI} \cdot C19 \cdot dVsdt / Vs;$$

$$dC20dt = a \cdot k1 \cdot C7 - k2 \cdot C20 - (DI3 \cdot A3 / (DX3 \cdot m \cdot p7 \cdot Vs)) \cdot (C20 - C17) - Q3 \cdot C20 / (m \cdot p7 \cdot Vs) - \\ QIf567 \cdot (C20 - C19) / (m \cdot p7 \cdot Vs) + \dots \\ (DI6 \cdot A6 / (DX6 \cdot m \cdot p7 \cdot Vs)) \cdot (C23 - C20) + Q6 \cdot C23 / (m \cdot p7 \cdot Vs) - (C20 - (S20 / KIeq)) \cdot k_{sorI} \cdot C20 \cdot dVsdt / Vs;$$

$$dC21dt = a \cdot k1 \cdot C8 - k2 \cdot C21 - QIf8910 \cdot (C21 - C22) / (m \cdot p8 \cdot Vl) + (DI5 \cdot A5 / (DX5 \cdot m \cdot p8 \cdot Vl)) \cdot (C18 - C21) + Q5 \cdot C18 / (m \cdot p8 \cdot Vl) - \dots \\ (DI7 \cdot A7 / (DX7 \cdot m \cdot p8 \cdot Vl)) \cdot (C21 - C23) - Q7 \cdot C21 / (m \cdot p8 \cdot Vl) - \\ (DI8 \cdot A8 / (DX8 \cdot m \cdot p8 \cdot Vl)) \cdot (Hlc \cdot C21 - Clair) - (C21 - (S21 / KIeq)) \cdot k_{sorI} \cdot C21 \cdot dVldt / Vl;$$

$$dC22dt = a \cdot k1 \cdot C9 - k2 \cdot C22 + QIf8910 \cdot (C21 - C22) / (m \cdot p9 \cdot Vl) + QIf8910 \cdot (C23 - C22) / (m \cdot p9 \cdot Vl) - (C22 - (S22 / KIeq)) \cdot k_{sorI} \cdot C22 \cdot dVldt / Vl;$$

$$dC23dt = a \cdot k1 \cdot C10 - k2 \cdot C23 - (DI6 \cdot A6 / (DX6 \cdot m \cdot p10 \cdot Vl)) \cdot (C23 - C20) - \\ Q6 \cdot C23 / (m \cdot p10 \cdot Vl) - \dots \\ QIf8910 \cdot (C23 - C22) / (m \cdot p10 \cdot Vl) + (DI7 \cdot A7 / (DX7 \cdot m \cdot p10 \cdot Vl)) \cdot (C21 - C23) + Q7 \cdot C21 / (m \cdot p10 \cdot Vl) - (C23 - (S23 / KIeq)) \cdot k_{sorI} \cdot C23 \cdot dVldt / Vl;$$

%-----final compound concentrations (liquid phase - C in mg/cm³)-----
 $dC24dt = 0;$ %concentration in the soil solution compartment is considered constant

$$dC25dt = b \cdot k2 \cdot C13 - DF1 \cdot A1 \cdot (C25 - C27) / (DX1 \cdot m \cdot p0 \cdot Vr) - \dots \\ Q1 \cdot C25 / (m \cdot p0 \cdot Vr) - QFf01 \cdot (C25 - C26) / (m \cdot p0 \cdot Vr) - (C25 - (S25 / KFeq)) \cdot k_{sorF} \cdot C25 \cdot dVrdt / Vr;$$

$$dC26dt=b*k2*C14+QFf01*(C25-C26)/(m*p1*Vr)-(C26-(S26/KFeq))*ksorF-C26*dVrdt/Vr;$$

$$dC27dt=b*k2*C15+(DF1*A1/(DX1*m*p2*Vr))*(C25-C27)+Q1*C25/(m*p2*Vr)-(DF2*A2/(DX2*m*p2*Vr))*(C27-C30)-... \\ Q2*C27/(m*p2*Vr)-QFf234*(C27-C28)/(m*p2*Vr)+(DF4*A4/(DX4*m*p2*Vr))*(C29-C27)... \\ +Q4*C29/(m*p2*Vr)-(C27-(S27/KFeq))*ksorF-C27*dVrdt/Vr;$$

$$dC28dt=b*k2*C16+QFf234*(C27-C28)/(m*p3*Vr)+QFf234*(C29-C28)/(m*p3*Vr)-(C28-(S28/KFeq))*ksorF-C28*dVrdt/Vr;$$

$$dC29dt=b*k2*C17-(DF4*A4/(DX4*m*p4*Vr))*(C29-C27)-Q4*C29/(m*p4*Vr)-QFf234*(C29-C28)/(m*p4*Vr)+... \\ (DF3*A3/(DX3*m*p4*Vr))*(C32-C29)+Q3*C32/(m*p4*Vr)-(C29-(S29/KFeq))*ksorF-C29*dVrdt/Vr;$$

$$dC30dt=b*k2*C18+(DF2*A2/(DX2*m*p5*Vs))*(C27-C30)+Q2*C27/(m*p5*Vs)-QFf567*(C30-C31)/(m*p5*Vs)... \\ -(DF5*A5/(DX5*m*p5*Vs))*(C30-C33)-Q5*C30/(m*p5*Vs)-(C30-(S30/KFeq))*ksorF-C30*dVsdt/Vs;$$

$$dC31dt=b*k2*C19+QFf567*(C30-C31)/(m*p6*Vs)+QFf567*(C32-C31)/(m*p6*Vs)-(C31-(S31/KFeq))*ksorF-C31*dVsdt/Vs;$$

$$dC32dt=b*k2*C20-(DF3*A3/(DX3*m*p7*Vs))*(C32-C29)-Q3*C32/(m*p7*Vs)-QFf567*(C32-C31)/(m*p7*Vs)+... \\ (DF6*A6/(DX6*m*p7*Vs))*(C35-C32)+Q6*C35/(m*p7*Vs)-(C32-(S32/KFeq))*ksorF-C32*dVsdt/Vs;$$

$$dC33dt=b*k2*C21-QFf8910*(C33-C34)/(m*p8*Vl)+(DF5*A5/(DX5*m*p8*Vl))*(C30-C33)+Q5*C30/(m*p8*Vl)-... \\ (DF7*A7/(DX7*m*p8*Vl))*(C33-C35)-Q7*C33/(m*p8*Vl)- \\ (DF8*A8/(DX8*m*p8*Vl))*(HFc*C33-CFair)-(C33-(S33/KFeq))*ksorF-C33*dVldt/Vl;$$

$$dC34dt=b*k2*C22+QFf8910*(C33-C34)/(m*p9*Vl)+QFf8910*(C35-C34)/(m*p9*Vl)-(C34-(S34/KFeq))*ksorF-C34*dVldt/Vl;$$

$$dC35dt=b*k2*C23-(DF6*A6/(DX6*m*p10*Vl))*(C35-C32)-Q6*C35/(m*p10*Vl)-... \\ QFf8910*(C35-C34)/(m*p10*Vl)+(DF7*A7/(DX7*m*p10*Vl))*(C33-C35)+Q7*C33/(m*p10*Vl)-(C35-(S35/KFeq))*ksorF-C35*dVldt/Vl;$$

%-----primary pollutant 2,4,6-TNT concentrations (sorbed phase - S in mg/gr)-----

$$dS0dt=(C0-(S0/Keq))*ksor*(m/n)-S0*dVrdt/Vr;$$

$$dS1dt=(C1-(S1/Keq))*ksor*(m/n)-S1*dVrdt/Vr;$$

$$dS2dt=(C2-(S2/Keq))*ksor*(m/n)-S2*dVrdt/Vr;$$

$dS3dt=(C3-(S3/Keq))*ksor*(m/n)-S3*dVrdt/Vr;$
 $dS4dt=(C4-(S4/Keq))*ksor*(m/n)-S4*dVrdt/Vr;$
 $dS5dt=(C5-(S5/Keq))*ksor*(m/n)-S5*dVsdt/Vs;$
 $dS6dt=(C6-(S6/Keq))*ksor*(m/n)-S6*dVsdt/Vs;$
 $dS7dt=(C7-(S7/Keq))*ksor*(m/n)-S7*dVsdt/Vs;$
 $dS8dt=(C8-(S8/Keq))*ksor*(m/n)-S8*dVldt/Vl;$
 $dS9dt=(C9-(S9/Keq))*ksor*(m/n)-S9*dVldt/Vl;$
 $dS10dt=(C10-(S10/Keq))*ksor*(m/n)-S10*dVldt/Vl;$

%-----intermediate compound concentrations (sorbed phase - S in mg/gr)-----

$dS13dt=(C13-(S13/KIeq))*ksorI*(m/n)-S13*dVrdt/Vr;$
 $dS14dt=(C14-(S14/KIeq))*ksorI*(m/n)-S14*dVrdt/Vr;$
 $dS15dt=(C15-(S15/KIeq))*ksorI*(m/n)-S15*dVrdt/Vr;$
 $dS16dt=(C16-(S16/KIeq))*ksorI*(m/n)-S16*dVrdt/Vr;$
 $dS17dt=(C17-(S17/KIeq))*ksorI*(m/n)-S17*dVrdt/Vr;$
 $dS18dt=(C18-(S18/KIeq))*ksorI*(m/n)-S18*dVsdt/Vs;$
 $dS19dt=(C19-(S19/KIeq))*ksorI*(m/n)-S19*dVsdt/Vs;$
 $dS20dt=(C20-(S20/KIeq))*ksorI*(m/n)-S20*dVsdt/Vs;$
 $dS21dt=(C21-(S21/KIeq))*ksorI*(m/n)-S21*dVldt/Vl;$
 $dS22dt=(C22-(S22/KIeq))*ksorI*(m/n)-S22*dVldt/Vl;$
 $dS23dt=(C23-(S23/KIeq))*ksorI*(m/n)-S23*dVldt/Vl;$

%-----final compound concentrations (sorbed phase - S in mg/gr)-----

$dS25dt=(C25-(S25/KFeq))*ksorF*(m/n)-S25*dVrdt/Vr;$
 $dS26dt=(C26-(S26/KFeq))*ksorF*(m/n)-S26*dVrdt/Vr;$
 $dS27dt=(C27-(S27/KFeq))*ksorF*(m/n)-S27*dVrdt/Vr;$
 $dS28dt=(C28-(S28/KFeq))*ksorF*(m/n)-S28*dVrdt/Vr;$
 $dS29dt=(C29-(S29/KFeq))*ksorF*(m/n)-S29*dVrdt/Vr;$
 $dS30dt=(C30-(S30/KFeq))*ksorF*(m/n)-S30*dVsdt/Vs;$
 $dS31dt=(C31-(S31/KFeq))*ksorF*(m/n)-S31*dVsdt/Vs;$
 $dS32dt=(C32-(S32/KFeq))*ksorF*(m/n)-S32*dVsdt/Vs;$
 $dS33dt=(C33-(S33/KFeq))*ksorF*(m/n)-S33*dVldt/Vl;$
 $dS34dt=(C34-(S34/KFeq))*ksorF*(m/n)-S34*dVldt/Vl;$
 $dS35dt=(C35-(S35/KFeq))*ksorF*(m/n)-S35*dVldt/Vl;$

%-----total mass (liquid phase + sorbed) in the whole plant-----

%primary pollutant mass M1

$dM1dt=D0*A0*(C11-C0)/DX0+Q0*C11-(D8*A8/DX8)*(Hc*C8-Cair)-$
 $k1*C0*m*p0*Vr-k1*C1*m*p1*Vr-k1*C2*m*p2*Vr-k1*C3*m*p3*Vr-...$
 $k1*C4*m*p4*Vr-k1*C5*m*p5*Vs-k1*C6*m*p6*Vs-k1*C7*m*p7*Vs-$
 $k1*C8*m*p8*Vl-k1*C9*m*p9*Vl-k1*C10*m*p10*Vl;$

%intermediate compound mass M2

$$dM2dt = a * k1 * C0 * m * p0 * Vr + a * k1 * C1 * m * p1 * Vr + a * k1 * C2 * m * p2 * Vr + a * k1 * C3 * m * p3 * Vr + a * k1 * C4 * m * p4 * Vr + a * k1 * C5 * m * p5 * Vs + a * k1 * C6 * m * p6 * Vs + a * k1 * C7 * m * p7 * Vs..$$

$$+ a * k1 * C8 * m * p8 * Vl + a * k1 * C9 * m * p9 * Vl + a * k1 * C10 * m * p10 * Vl - k2 * C13 * m * p0 * Vr - k2 * C14 * m * p1 * Vr - k2 * C15 * m * p2 * Vr - k2 * C16 * m * p3 * Vr - k2 * C17 * m * p4 * Vr... - k2 * C18 * m * p5 * Vs - k2 * C19 * m * p6 * Vs - k2 * C20 * m * p7 * Vs - k2 * C21 * m * p8 * Vl - k2 * C22 * m * p9 * Vl - k2 * C23 * m * p10 * Vl - (DI8 * A8 / DX8) * (Hlc * C21 - Clair);$$

%final compound mass M3

$$dM3dt = b * k2 * C13 * m * p0 * Vr + b * k2 * C14 * m * p1 * Vr + b * k2 * C15 * m * p2 * Vr + b * k2 * C16 * m * p3 * Vr + b * k2 * C17 * m * p4 * Vr...$$

$$+ b * k2 * C18 * m * p5 * Vs + b * k2 * C19 * m * p6 * Vs + b * k2 * C20 * m * p7 * Vs + b * k2 * C21 * m * p8 * Vl + b * k2 * C22 * m * p9 * Vl + b * k2 * C23 * m * p10 * Vl - (DF8 * A8 / DX8) * (HFc * C33 - CFair);$$

%total pollutant mass M4

$$dM4dt = dM1dt + dM2dt + dM3dt;$$

%If TNT was not reduced, then its mass would be:

$$dM5dt = D0 * A0 * (C11 - C0) / DX0 + Q0 * C11 - (D8 * A8 / DX8) * (Hc * C8 - Cair) - (DI8 * A8 / DX8) * (Hlc * C21 - Clair) - (DF8 * A8 / DX8) * (HFc * C33 - CFair);$$

%-----pollutant mass (liquid phase) in the whole plant-----

%primary pollutant mass M6

$$dM6dt = D0 * A0 * (C11 - C0) / DX0 + Q0 * C11 - (D8 * A8 / DX8) * (Hc * C8 - Cair) - k1 * C0 * m * p0 * Vr - k1 * C1 * m * p1 * Vr - k1 * C2 * m * p2 * Vr - k1 * C3 * m * p3 * Vr... - k1 * C4 * m * p4 * Vr - k1 * C5 * m * p5 * Vs - k1 * C6 * m * p6 * Vs - k1 * C7 * m * p7 * Vs - k1 * C8 * m * p8 * Vl - k1 * C9 * m * p9 * Vl - k1 * C10 * m * p10 * Vl - (C0 - (S0 / Keq)) * ksor * m * p0 * Vr...$$

$$- (C1 - (S1 / Keq)) * ksor * m * p1 * Vr - (C2 - (S2 / Keq)) * ksor * m * p2 * Vr - (C3 - (S3 / Keq)) * ksor * m * p3 * Vr - (C4 - (S4 / Keq)) * ksor * m * p4 * Vr... - (C5 - (S5 / Keq)) * ksor * m * p5 * Vs - (C6 - (S6 / Keq)) * ksor * m * p6 * Vs - (C7 - (S7 / Keq)) * ksor * m * p7 * Vs - (C8 - (S8 / Keq)) * ksor * m * p8 * Vl... - (C9 - (S9 / Keq)) * ksor * m * p9 * Vl - (C10 - (S10 / Keq)) * ksor * m * p10 * Vl;$$

%intermediate compound mass M7

$$dM7dt = a * k1 * C0 * m * p0 * Vr + a * k1 * C1 * m * p1 * Vr + a * k1 * C2 * m * p2 * Vr + a * k1 * C3 * m * p3 * Vr + a * k1 * C4 * m * p4 * Vr + a * k1 * C5 * m * p5 * Vs + a * k1 * C6 * m * p6 * Vs + a * k1 * C7 * m * p7 * Vs..$$

$$+ a * k1 * C8 * m * p8 * Vl + a * k1 * C9 * m * p9 * Vl + a * k1 * C10 * m * p10 * Vl - k2 * C13 * m * p0 * Vr - k2 * C14 * m * p1 * Vr - k2 * C15 * m * p2 * Vr - k2 * C16 * m * p3 * Vr - k2 * C17 * m * p4 * Vr... - k2 * C18 * m * p5 * Vs - k2 * C19 * m * p6 * Vs - k2 * C20 * m * p7 * Vs - k2 * C21 * m * p8 * Vl - k2 * C22 * m * p9 * Vl - k2 * C23 * m * p10 * Vl - (DI8 * A8 / DX8) * (Hlc * C21 - Clair)... - (C13 - (S13 / K1eq)) * ksorI * m * p0 * Vr - (C14 - (S14 / K1eq)) * ksorI * m * p1 * Vr - (C15 - (S15 / K1eq)) * ksorI * m * p2 * Vr - (C16 - (S16 / K1eq)) * ksorI * m * p3 * Vr...$$

$(C17-(S17/KIeq))*ksorI*m*p4*Vr-(C18-(S18/KIeq))*ksorI*m*p5*Vs-(C19-(S19/KIeq))*ksorI*m*p6*Vs-(C20-(S20/KIeq))*ksorI*m*p7*Vs-...$
 $(C21-(S21/KIeq))*ksorI*m*p8*Vl-(C22-(S22/KIeq))*ksorI*m*p9*Vl-(C23-(S23/KIeq))*ksorI*m*p10*Vl;$

%final compound mass M8

$dM8dt=b*k2*C13*m*p0*Vr+b*k2*C14*m*p1*Vr+b*k2*C15*m*p2*Vr+b*k2*C16*m*p3*Vr+b*k2*C17*m*p4*Vr...$

$+b*k2*C18*m*p5*Vs+b*k2*C19*m*p6*Vs+b*k2*C20*m*p7*Vs+b*k2*C21*m*p8*Vl+b*k2*C22*m*p9*Vl+b*k2*C23*m*p10*Vl-(DF8*A8/DX8)*(HFc*C33-CFair)...$
 $-(C25-(S25/KFeq))*ksorF*m*p0*Vr-(C26-(S26/KFeq))*ksorF*m*p1*Vr-(C27-(S27/KFeq))*ksorF*m*p2*Vr-(C28-(S28/KFeq))*ksorF*m*p3*Vr-...$
 $(C29-(S29/KFeq))*ksorF*m*p4*Vr-(C30-(S30/KFeq))*ksorF*m*p5*Vs-(C31-(S31/KFeq))*ksorF*m*p6*Vs-(C32-(S32/KFeq))*ksorF*m*p7*Vs...$
 $-(C33-(S33/KFeq))*ksorF*m*p8*Vl-(C34-(S34/KFeq))*ksorF*m*p9*Vl-(C35-(S35/KFeq))*ksorF*m*p10*Vl;$

%total mass in liquid phase M9

$dM9dt=dM6dt+dM7dt+dM8dt;$

%-----pollutant mass (sorbed phase) in the whole plant-----

%primary pollutant mass M10

$dM10dt=(C0-(S0/Keq))*ksor*m*p0*Vr+...$
 $(C1-(S1/Keq))*ksor*m*p1*Vr+(C2-(S2/Keq))*ksor*m*p2*Vr+(C3-(S3/Keq))*ksor*m*p3*Vr+(C4-(S4/Keq))*ksor*m*p4*Vr+...$
 $(C5-(S5/Keq))*ksor*m*p5*Vs+(C6-(S6/Keq))*ksor*m*p6*Vs+(C7-(S7/Keq))*ksor*m*p7*Vs+(C8-(S8/Keq))*ksor*m*p8*Vl+...$
 $(C9-(S9/Keq))*ksor*m*p9*Vl+(C10-(S10/Keq))*ksor*m*p10*Vl;$

%intermediate compound mass M11

$dM11dt=(C13-(S13/KIeq))*ksorI*m*p0*Vr+(C14-(S14/KIeq))*ksorI*m*p1*Vr+(C15-(S15/KIeq))*ksorI*m*p2*Vr+(C16-(S16/KIeq))*ksorI*m*p3*Vr+...$
 $(C17-(S17/KIeq))*ksorI*m*p4*Vr+(C18-(S18/KIeq))*ksorI*m*p5*Vs+(C19-(S19/KIeq))*ksorI*m*p6*Vs+(C20-(S20/KIeq))*ksorI*m*p7*Vs+...$
 $(C21-(S21/KIeq))*ksorI*m*p8*Vl+(C22-(S22/KIeq))*ksorI*m*p9*Vl+(C23-(S23/KIeq))*ksorI*m*p10*Vl;$

%final compound mass M12

$dM12dt=(C25-(S25/KFeq))*ksorF*m*p0*Vr+(C26-(S26/KFeq))*ksorF*m*p1*Vr+(C27-(S27/KFeq))*ksorF*m*p2*Vr+(C28-(S28/KFeq))*ksorF*m*p3*Vr+...$
 $(C29-(S29/KFeq))*ksorF*m*p4*Vr+(C30-(S30/KFeq))*ksorF*m*p5*Vs+(C31-(S31/KFeq))*ksorF*m*p6*Vs+(C32-(S32/KFeq))*ksorF*m*p7*Vs+...$

$(C33-(S33/KFeq))*ksorF*m*p8*Vl+(C34-(S34/KFeq))*ksorF*m*p9*Vl+(C35-(S35/KFeq))*ksorF*m*p10*Vl;$

%total mass M13

$dM13dt= dM10dt+dM11dt+dM12dt;$

%-----just cheking -----

$dM14dt=dM6dt+dM10dt;$ %total mass of TNT must be equal to dM1dt

$dM15dt=dM7dt+dM11dt;$ %total mass of ADNT must be equal to dM2dt

$dM16dt=dM8dt+dM12dt;$ %total mass of TAT must be equal to dM3dt

$dM17dt=dM14dt+dM15dt+dM16dt;$ %total pollutant mass must be equal to dM4dt

%-----TNT total mass (diluted+sorbed) in each major plant compartment-----

%root

$dM18dt=D0*A0*(C11-C0) / DX0 + Q0*C11- k1*C0*m*p0*Vr-k1*C1*m*p1*Vr- k1*C2*m*p2*Vr-k1*C3*m*p3*Vr-k1*C4*m*p4*Vr-(D2*A2/DX2)*(C2-C5)-... Q2*C2+(D3*A3/DX3)*(C7-C4)+Q3*C7;$

%stem

$dM19dt=(D2*A2/DX2)*(C2-C5)+Q2*C2-(D3*A3/DX3)*(C7-C4)-Q3*C7... -(D5*A5/DX5)*(C5-C8)-Q5*C5+(D6*A6/DX6)*(C10-C7)+Q6*C10- k1*C5*m*p5*Vs-k1*C6*m*p6*Vs-k1*C7*m*p7*Vs;$

%leaves

$dM20dt=(D5*A5/DX5)*(C5-C8)+Q5*C5-(D6*A6/DX6)*(C10-C7)-Q6*C10- k1*C8*m*p8*Vl-k1*C9*m*p9*Vl-k1*C10*m*p10*Vl-(D8*A8/DX8)*(Hc*C8-Cair);$

%whole plant

$dM21dt=dM18dt+dM19dt+dM20dt;$ %must be equal to dM1dt

%-----ADNT total mass (diluted+sorbed) in each major plant compartment-----

%root

$dM22dt=a*k1*C0*m*p0*Vr+a*k1*C1*m*p1*Vr+a*k1*C2*m*p2*Vr+a*k1*C3*m*p3*Vr+a*k1*C4*m*p4*Vr... -k2*C13*m*p0*Vr-k2*C14*m*p1*Vr-k2*C15*m*p2*Vr-k2*C16*m*p3*Vr- k2*C17*m*p4*Vr... -(DI2*A2/DX2)*(C15-C18)-Q2*C15+ (DI3*A3/DX3)*(C20-C17)+Q3*C20;$

%stem

$dM23dt=a*k1*C5*m*p5*Vs+a*k1*C6*m*p6*Vs+a*k1*C7*m*p7*Vs- k2*C18*m*p5*Vs-k2*C19*m*p6*Vs-k2*C20*m*p7*Vs... +(DI2*A2/DX2)*(C15-C18)+Q2*C15-(DI3*A3/DX3)*(C20-C17)-Q3*C20- (DI5*A5/DX5)*(C18-C21)-Q5*C18... +(DI6*A6/DX6)*(C23-C20)+Q6*C23;$

%leaves

$$\begin{aligned} dM24dt = & a * k1 * C8 * m * p8 * V_l + a * k1 * C9 * m * p9 * V_l + a * k1 * C10 * m * p10 * V_l - \\ & k2 * C21 * m * p8 * V_l - k2 * C22 * m * p9 * V_l - k2 * C23 * m * p10 * V_l \dots \\ & + (DI5 * A5 / DX5) * (C18 - C21) + Q5 * C18 - (DI6 * A6 / DX6) * (C23 - C20) - Q6 * C23 - \\ & (DI8 * A8 / DX8) * (Hlc * C21 - Clair); \end{aligned}$$

%whole plant

$$dM25dt = dM22dt + dM23dt + dM24dt; \quad \% \text{ must be equal to } dM2dt$$

%-----TAT total mass (diluted+sorbed) in each major plant compartment-----

%root

$$\begin{aligned} dM26dt = & b * k2 * C13 * m * p0 * V_r + b * k2 * C14 * m * p1 * V_r + b * k2 * C15 * m * p2 * V_r + b * k2 * C16 * \\ & m * p3 * V_r + b * k2 * C17 * m * p4 * V_r \dots \\ & - (DF2 * A2 / DX2) * (C27 - C30) - Q2 * C27 + (DF3 * A3 / DX3) * (C32 - C29) + Q3 * C32; \end{aligned}$$

%stem

$$\begin{aligned} dM27dt = & b * k2 * C18 * m * p5 * V_s + b * k2 * C19 * m * p6 * V_s + b * k2 * C20 * m * p7 * V_s + (DF2 * A2 / \\ & DX2) * (C27 - C30) + Q2 * C27 \dots \\ & - (DF3 * A3 / DX3) * (C32 - C29) - Q3 * C32 - (DF5 * A5 / DX5) * (C30 - C33) - \\ & Q5 * C30 + (DF6 * A6 / DX6) * (C35 - C32) + Q6 * C35; \end{aligned}$$

%leaves

$$\begin{aligned} dM28dt = & b * k2 * C21 * m * p8 * V_l + b * k2 * C22 * m * p9 * V_l + b * k2 * C23 * m * p10 * V_l + (DF5 * A5 / \\ & DX5) * (C30 - C33) + Q5 * C30 - (DF6 * A6 / DX6) * (C35 - C32) - Q6 * C35 \dots \\ & - (DF8 * A8 / DX8) * (HFc * C33 - CFair); \end{aligned}$$

%whole plant

$$dM29dt = dM26dt + dM27dt + dM28dt; \quad \% \text{ must be equal to } dM3dt$$

$$dCdt = [dC0dt, dC1dt, dC2dt, dC3dt, dC4dt, dC5dt, dC6dt, dC7dt, dC8dt, dC9dt, dC10dt, dC11dt, dC12dt, \dots]$$

$$dC13dt, dC14dt, dC15dt, dC16dt, dC17dt, dC18dt, dC19dt, dC20dt, dC21dt, dC22dt, dC23dt, \dots$$

$$dC24dt, dC25dt, dC26dt, dC27dt, dC28dt, dC29dt, dC30dt, dC31dt, dC32dt, dC33dt, dC34dt, dC35dt, \dots$$

$$\begin{aligned} & dVrdt, dVsd, dVldt, dM1dt, dM2dt, dM3dt, dM4dt, dM5dt, \\ & dS0dt, dS1dt, dS2dt, dS3dt, dS4dt, dS5dt, dS6dt, \dots \end{aligned}$$

$$dS7dt, dS8dt, dS9dt, dS10dt, dS13dt, dS14dt, dS15dt, dS16dt, dS17dt, dS18dt, dS19dt, \dots$$

$$dS20dt, dS21dt, dS22dt, dS23dt, dS25dt, dS26dt, dS27dt, dS28dt, dS29dt, dS30dt, dS31dt, dS32dt, dS33dt, \dots$$

$$dS34dt, dS35dt, dM6dt, dM7dt, dM8dt, dM9dt, dM10dt, dM11dt, dM12dt, dM13dt, dM14dt, dM15dt, dM16dt, dM17dt, \dots$$

```
dM18dt,dM19dt,dM20dt,dM21dt,dM22dt,dM23dt,dM24dt,dM25dt,dM26dt,dM27dt,dM  
28dt,dM29dt,...  
    dQtransdt]';
```

```
%end of function file
```