

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Πτυχιακή Εργασία

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ
ΦΕΝΑΝΘΡΙΝΗΣ ΣΕ ΚΥΠΡΙΑΚΑ ΕΔΑΦΗ
ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Μαρία Κάτζη

Λεμεσός, 2013

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πτυχιακή Εργασία

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ
ΦΕΝΑΝΘΡΙΝΗΣ ΣΕ ΚΥΠΡΙΑΚΑ ΕΔΑΦΗ
ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Μαρία Κάτζη

Σύμβουλος Καθηγητής
Δρ.Κώστας Ανδρέου

Λεμεσός, 2013

Πνευματικά δικαιώματα

copyright@Μαρία Κάτζη [2013]

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της πτυχιακής διατριβής από το Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή μου, δρα. Κώστα Ανδρέου, για την καθοδήγηση, την στήριξη, την ανοχή και την υπομονή του, καθ' όλη την διάρκεια της διεκπεραίωσης αυτή της πτυχιακής. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου και στους φίλους μου για την υπομονή, την κατανόηση και την στήριξη τους στις δύσκολες στιγμές. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην διδακτορική φοιτήτρια Έφη Δράκου, για την πολύτιμη βοήθεια και στήριξή της στην διεκπεραίωση του εργαστηριακού μέρους της πτυχιακής.

Η παρούσα πτυχιακή, είναι αφιερωμένη στο μικρό αγγελούδι που έφυγε άδικα από την μεγάλη αγκαλιά της οικογένειάς μου, στις 6/5/2013, Αίαντα Λοιζου.

Για πάντα στις καρδιές μας μικρέ μου Αίαντα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs), είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από δύο ή περισσότερους συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους σε γραμμική ή διακλαδισμένη θέση. Ο ΠΑΥ που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την πτυχιακή είναι η φενανθρίνη (PHE), η οποία ανήκει τους 16 ΠΑΥ, οι οποίοι έχουν χαρακτηριστεί ως ρύποι άμεσης προτεραιότητας από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ. Οι ΠΑΥ, βρίσκονται ανάμεσα στους πιο σημαντικούς περιβαλλοντικούς μολυντές εξαιτίας της δραστηρότητάς τους και σχηματίζονται κυρίως από ατελείς καύσεις ή πυρολυτικές διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας (500-900 °C) ορυκτών καυσίμων και άλλων οργανικών ρύπων. Οι ΠΑΥ, καταλήγουν στο έδαφος, μέσω της υγρής και της ξηρής εναπόθεσης αλλά, και μέσω της διασποράς υπολειμμάτων πετρελαίου και απευθείας από τις δραστηριότητες καύσης. Η συγκέντρωσή τους στο έδαφος εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους, όπως η χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και υψηλοί συντελεστές οκτανόλης νερού, γεγονός που τους καθιστά πιο ανθεκτικούς κατά την διαδικασία αποδόμησης τους στο περιβάλλον. Με την διοχέτευση τους στο έδαφος, προσλαμβάνονται τόσο από την υδατική φάση (όσοι είναι περισσότερο διαλυτοί), όσο και από τους μικροοργανισμούς του εδάφους. Έτσι η βιοαποδόμησή τους εξαρτάται από τα ποσοστά που διαλύονται στην υδατική φάση.

Πραγματοποιήθηκε εισαγωγή του ρυπαντή (PHE) στο έδαφος (spiking). Σε τακτά χρονικά διαστήματα, λαμβάνονταν δείγματα του ρυπασμένου εδάφους για την πραγματοποίηση εκχύλισης του ρυπαντή, με την χρήση τριών διαλυτών. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο διαλύτης χλωριούχου ασβεστίου (Α, CaCl_2 , 0.02 M), ο διαλύτης μεθανόλης:νερό (Β, 9:1) και ο διαλύτης ακετόνης (Γ). Στην συνέχεια, τα δείγματα των διαλυτών Α, Β και Γ, τοποθετήθηκαν στον αέριο χρωματογράφο για ανάλυση και ανίχνευση των παραμενόντων συγκεντρώσεων στο έδαφος.

Από τα αποτελέσματα του πειραματικού μέρους, και το θεωρητικό υπόβαθρο της πτυχιακή μελέτης, φάνηκε πως παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης της PHE που εκλύεται, και αυτό οφείλεται στην βαθύτερη προσρόφιση του ρυπαντή στους κόκκους του εδάφους. Η εκχύλιση μέσω του διαλύτη Α (Διάλυμα CaCl_2), δεν παρουσίασε μείωση του ρυπαντή στο έδαφος, αφού ο διαλύτης αυτός είναι διαλύτης υδατικής φύσης. Μέσω της

εκχύλισης του διαλύτη Β (Διάλυμα μεθανόλης:νερό [9:1]), φαίνεται πως στο έδαφος Κ μειώνεται περισσότερο η συγκέντρωση του ρυπαντή στο έδαφος από ότι στο έδαφος Π. Συγκρίνοντας την συμπεριφορά των δύο εδαφών, όταν βρίσκονται σε επαφή με τον διαλύτη Γ, φαίνεται να αντιδρούν, εντελώς διαφορετικά, αφού η συγκέντρωση της ΡΗΕ στο έδαφος Π αν και αρχικά μειώνεται στο τέλος φαίνεται πως έχει ίδια τιμή με την τιμή της αρχικής συγκέντρωσης της ΡΗΕ που εισήχθηκε στο έδαφος. Το αποτέλεσμα αυτό ίσως να οφείλεται στην συσσώρευση ρυπαντή σε ένα συγκεκριμένο σημείο (hot spots). Ενώ στο έδαφος Κ, η τιμή της τελικής συγκέντρωσης της ΡΗΕ στο έδαφος φαίνεται να μειώνεται πολύ περισσότερο, αφού η ποσότητα ρυπαντή που εκχυλίζεται είναι περισσότερη. Συγκρίνοντας την δράση εκχύλισης ΡΗΕ και των διαλυτών στο έδαφος Π, φαίνεται πως ο διαλύτης Β, έχει καλύτερη δράση σαν διαλύτης εκχύλισης της ΡΗΕ. Και στο έδαφος Κ, φαίνεται πως ο διαλύτης Γ, έχει καλύτερη δράση σαν διαλύτης εκχύλισης της ΡΗΕ.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are organic compounds that consist of two or more fused benzene rings in linear or branched position. The PAH who was used in this thesis is phenanthrene (PHE). Phenanthrene belongs to the 16 PAHs, which have been identified as priority pollutants by the Environmental Protection Agency of the USA. PAH, are among the most important environmental contaminants because of their reactivity with the environment and biota. They are mainly formed by incomplete combustion or pyrolytic processes with high temperature (500-900 ° C) fossil fuels and other organic pollutants. PAHs, end up in soil, through wet and dry deposition, by spreading oil residues and direct from combustion activities. The concentration in the soil depends on their physicochemical properties, such as low water solubility and high octanol water coefficients, which makes them more recalcitrant in the environment.

Phenanthrene was introduced to the soil at an concentration of at regular intervals, samples of contaminated soil in triplicate were extracted usign, using three solvents. The solvents used were calcium chloride, the solvent (A, CaCl₂, 0.02 M), solvent methanol:water (B, 9:1) and the solvent acetone (C). Then, subsamples of solvents A, B and C, were placed in the gas chromatograph for analysis and detection of extracted Phenanthere concentration.

The results indicated that there was a significant decrease in the concentration of PHE released from the soil during the course of the sampling campaign (1,7,18, 30, 40 days), and this is due to sequestration of contaminant in soil matrix. The extraction by solvent A (Solution CaCl₂, 0,02M), showed no significant extraction of PHE concentration. This is may be attributed to the polar nature of the solvent. Through the extraction with solvent B (Solution methanol: water [9:1]), appears that in to soil K the concentration of PHE decreases to higher extent than the soil P. Comparing the behavior of the two soils, when in presence of solvent C they appear to react completely different, since the concentration of the soil P PHE although initially reduced in the end seems to have the same value with the value of the initial concentration of the PHE was introduced in the soil. This result may be due to the accumulation of pollutant in a specified point (hot spots) in soil. While the soil S, the value of the final concentration of PHE in soil seems to be reduced to higher extent, since the amount pollutant is extracted more. Comparing the PHE extracted concentrations

it appears that the solvent B offers greater extractability of PHE in soil P. In the case of soil K, solvent C shows better extractability of PHE.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	vi-vii
ABSTRACT.....	x-xi
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	x-xi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	xii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ.....	xiii
ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ.....	xiv
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	xv
1 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥ).....	1-14
1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες των ΠΑΥ.....	1-5
1.2 Κατάταξη των ΠΑΥ με βάση την δραστικότητα τους.....	6-8
1.3 Σχηματισμός και πηγές απελευθέρωσης των ΠΑΥ στο περιβάλλον.....	8-9
1.4 Συμπεριφορά των ΠΑΥ στο περιβάλλον.....	9-11
1.5 Μέθοδοι απορρύπανσης του εδάφους.....	11-13
1.6 Εκχύλιση ΠΑΥ από το έδαφος.....	13
1.7 Φενανθρίνη.....	13
1.8 Εκχύλιση φενανθρίνης από το έδαφος.....	13
1.9 Σκοπός της παρούσας μελέτης.....	14
2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	15-24
2.1 Δειγματοληψία εδάφους.....	15
2.2 Προετοιμασία εδαφικού δείγματος.....	15
2.3 Μέτρηση εδαφικής υγρασίας.....	15-16
2.4 Μέτρηση pH.....	16
2.5 Προσδιορισμός κοκκομετρικής σύστασης.....	16-19

2.6	Προσδιορισμός υδατοϊκανότητας.....	19
2.7	Εισαγωγή ρυπαντή στο έδαφος (Spiking).....	19-20
2.8	Εκχύλιση εδάφους.....	20-21
2.9	Ανάλυση δειγμάτων με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας.....	21-22
2.10	Υπολογισμός κατακράτησης φίλτρων.....	22
2.11	Καμπύλη βαθμονόμησης-GC.....	23
2.12	Στατιστική Ανάλυση.....	23
3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	24-28
3.1	Αποτελέσματα φυσικοχημικών ιδιοτήτων εδαφών.....	24
3.2	Αποτελέσματα συγκέντρωσης PHE στα δύο εδάφη ανά διαλύτη, σε μορφή γραφημάτων.....	24-28
4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	29-30
5	ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	31
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	33-33

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες και συντακτικοί τύποι των ΠΑΥ

Πίνακας 2: Καρκινογόνος δραστικότητα των ΠΑΥ

Πίνακας 3: Συγκεντρώσεις ΠΑΥ και κατηγοριοποίησή τους

Πίνακας 4: Καταγραφή αποτελεσμάτων φυσικοχημικών ιδιοτήτων εδαφών

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 1:Καμπύλη βαθμονόμησης αραιώσεων της ΡΗΕ

Γράφημα 2:Αποτελέσματα ανιχνεύσιμης συγκέντρωσης ΡΗΕ στο δείγμα ΡΒ

Γράφημα 3:Αποτελέσματα ανιχνεύσιμης συγκέντρωσης ΡΗΕ στο δείγμα ΚΒ

Γράφημα 4:Αποτελέσματα ανιχνεύσιμης συγκέντρωσης ΡΗΕ στο δείγμα ΡΓ

Γράφημα 5:Αποτελέσματα ανιχνεύσιμης συγκέντρωσης ΡΗΕ στο δείγμα ΚΓ

ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ

ΠΑΥ: Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

ΡΗΕ: Φεναθρίνη

Π (Ρ): Έδαφος 1, περιοχή Πυροσβεστικής (τεμάχιο γης στο κέντρο της πόλεως της Λάρνακας)

Κ (Κ): Έδαφος 2, περιοχή κοκκινοχωρίων (αγροτικό τεμάχιο γης στην κοινότητα Ξυλοφάγου)

CaCl₂: Χλωριούχο ασβέστιο

Διάλυμα Α: Διάλυμα CaCl₂ (0.02 Μ)

Διάλυμα Β: Διάλυμα μεθανόλης:νερό (9:1)

Διάλυμα Γ: Διάλυμα ακετόνης

RCF: Relative centrifugal force

λ: αισθητήρας λ (λόγος αέρα-καυσίμου προς στοιχειομετρικό αερά-καύσιμο)

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις μέρες μας, λόγω της αλόγιστης εξόρυξης, επεξεργασίας και χρήσης των συστατικών του πετρελαίου, η επίδραση των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) στο περιβάλλον, τους καθιστά ως ενώσεις υψηλής αξίας για έρευνα. Οι ΠΑΥ, μπορούν να έρθουν σε επαφή με το έδαφος μέσω μετάδοσής τους από τις πηγές απελευθέρωσης τους. Οι πηγές αυτές μπορεί να είναι είτε σταθερές είτε κινητές. Στις κινητές πηγές κατατάσσονται οι εκπομπές καυσαερίων από τα μέσα μεταφοράς και στις σταθερές πηγές κατατάσσονται οι διάφορες παραγωγικές διαδικασίες των βιομηχανιών. Η επικρατέστερη πηγή απελευθέρωσης τους είναι η ατελής καύση ορυκτών καυσίμων.

Με την είσοδο τους στο έδαφος, προσροφούνται αρχικά από τον ανώτερο ορίζοντα του εδάφους και στην συνέχεια από τον ενδιάμεσο και τον κατώτερο ορίζοντα. [Johnson et al., 2005] Ο ρυθμός προσρόφησης, εξαρτάται και από το είδος του εδάφους. Ανάλογα με τον χρόνο παραμονής του ρυπαντή στο έδαφος, γίνεται βαθύτερη η προσρόφηση του ρυπαντή στους κόκκους του εδάφους. Επίσης, γίνεται πρόσληψή τους από τους μικροοργανισμούς του εδάφους, με απώτερο σκοπό την βιοποικοδόμηση τους. Στα πρώτα στάδια επαφής του ρυπαντή με τον μικροοργανισμό, ο ρυθμός βιοδιάσπασης, του ρυπαντή από τους μικροοργανισμούς, είναι ταχύτερος, αφού ο ρυπαντής βρίσκεται σε περίσσεια. Μέχρι να ξεκινήσει η βιοδιάσπαση, οι μικροοργανισμοί βρίσκονται σε φάση καθυστέρησης αφού πρώτα πρέπει να προσαρμοστούν στις νέες συνθήκες. Αρκετοί μικροοργανισμοί του εδάφους, πεθαίνουν από την πρόσληψη ρυπαντών λόγω της τοξικής τους δράσης. Φυσικά, υπάρχουν μικροοργανισμοί οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την διάσπαση ρυπαντών, τέτοιοι μικροοργανισμοί θεωρούνται οι γεωσκόλληκες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥ)

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs), είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από δύο ή περισσότερους συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους σε γραμμική ή διακλαδισμένη θέση. Αποτελούν μια ιδιαίτερα σημαντική ομάδα οργανικών ρύπων που εισέρχονται στο περιβάλλον είτε από φυσικές, είτε από ανθρωπογενείς πηγές. Σχηματίζονται κυρίως από ατελείς καύσεις ή πυρολυτικές διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας (500-900 °C) ορυκτών καυσίμων και άλλων οργανικών ρύπων. Χαρακτηρίζονται ως τοξικοί και λόγω της ευρείας διάδοσής τους στο περιβάλλον πολλοί μελετητές συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον τους σε αυτούς.[Swindell and Reid., 2005] Τα μεγαλύτερα ποσά ΠΑΥ, βρέθηκαν κοντά σε πόλεις και πιο συγκεκριμένα σε κατοικημένες περιοχές, γεγονός που αποτελεί κίνδυνο για την δημόσια υγεία.[Jonsen et al., 2005]

Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται γύρω στις 10,000 ενώσεις. Η πιο απλή ένωση που συναντάται είναι το ναφθαλένιο, το οποίο αποτελείται από δύο βενζολικούς δακτυλίους σε αντίθεση με την πιο μεγάλη ένωση, που είναι το κορονένιο, και αποτελείται από 7 βενζολικούς δακτυλίους.[Stokes et al., 2006]

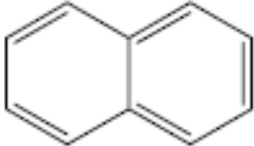
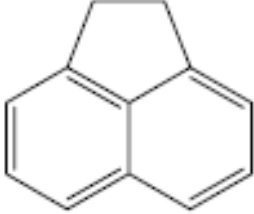
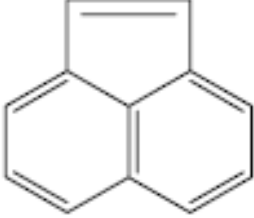
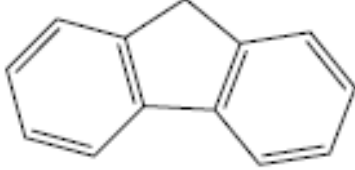
Δεκαέξι ΠΑΥ έχουν χαρακτηριστεί ως ρύποι άμεσης προτεραιότητας από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ, και είναι οι εξής: ναφθαλίλιο, ακεναφθένιο, ακεναφθυλένιο, φλουρένιο, φαινανθρένιο, ανθρακένιο, φθορανθένιο, πυρένιο, βενζο(a)ανθρακένιο, χρυσένιο, βενζο(b)φθορανθένιο, βενζο(k)φλουορανθένιο, βενζο(a)πυρένιο, διβενζο(a,h)ανθρακένιο, βενζο(g,h,i) περυλένιο, ινδενο(123-cd)πυρένιο.[Lors et al., 2012]


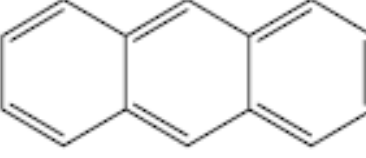
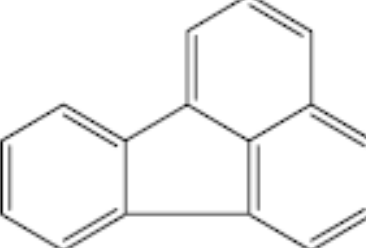

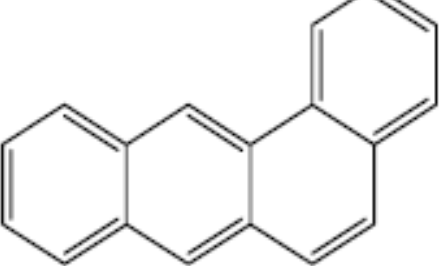
1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες των ΠΑΥ

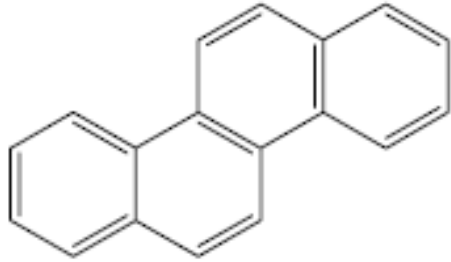
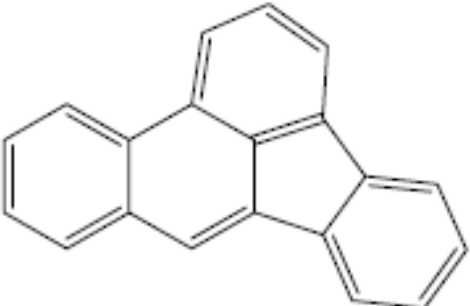
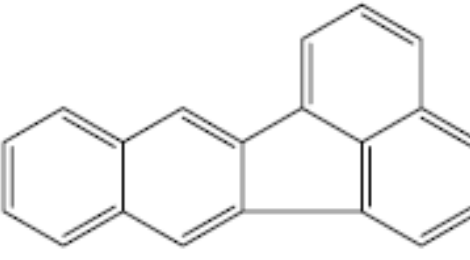
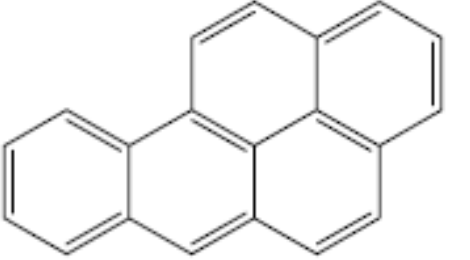
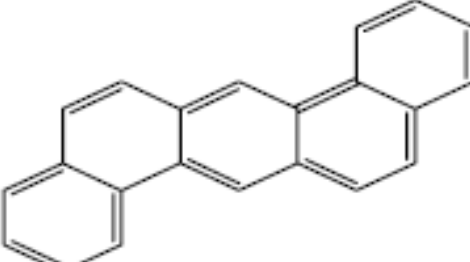
Λόγω των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων, οι ΠΑΥ, αλλάζουν συμπεριφορά στα μέσα τα οποία βρίσκονται.[Bakker et al., 2004] Οι ΠΑΥ, όταν βρίσκονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος συναντώνται υπό στερεή μορφή. Συγκρίνοντάς τους με τους υδρογονάνθρακες, οι ΠΑΥ είναι λιγότερο τοξικοί, αλλά και περισσότερο δυσδιάλυτοι στο νερό, αφού παρατηρείται έλλειψη των πολικών υποκαταστατών στα μόριά τους και αποτελούνται από μεγάλες σχετικές μοριακές μάζες.

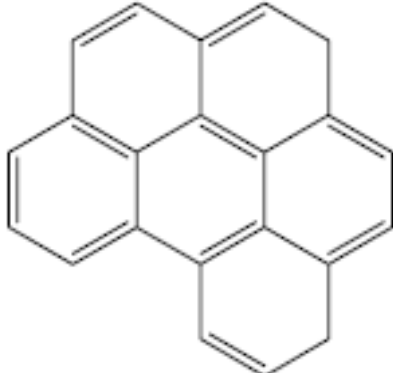
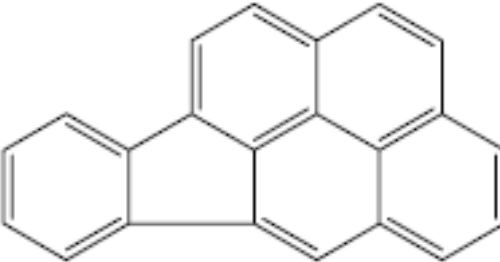
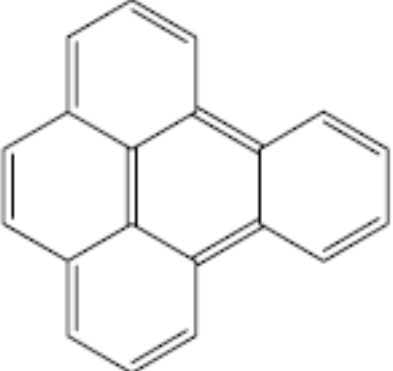
Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δεκαέξι ΠΑΥ, αναγράφονται στον πίνακα 1.[23] Αναγράφονται οι συντακτικοί και οι μοριακοί τύποι, οι σχετικές μοριακές μάζες, τα σημεία τήξεως και ζέσεως, οι τάσεις ατμών, οι διαλυτότητες στο νερό, οι συντελεστές οκτανόλης νερού και οι σταθερές Henry.

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες και συντακτικοί τύποι των ΠΑΥ

<p>Ναφθαλίνιο, Np</p> <p>Μοριακός τύπος: C₁₀H₈ Mr: 128,16 Σημείο Ζέσεως °C: 218 Σημείο Τήξεως °C: 80 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 1,156 Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 31,2 logK_{ow}: 3,45 Σταθερά Henry (kPa·m³·mol⁻¹, στους 25 °C): 0,405</p>	
<p>Ακεναφθένιο, Ac</p> <p>Μοριακός Τύπος: C₁₂H₁₀ Mr: 154,21 Σημείο Ζέσεως °C: 279 Σημείο Τήξεως °C: 95 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 0,29 Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 3,9 logK_{ow}: 3,92 Σταθερά Henry (kPa·m³·mol⁻¹, στους 25 °C): 1,48 10⁻²</p>	
<p>Ακεναφθυλένιο, Acy</p> <p>Μοριακός Τύπος: C₁₂H₈ Mr: 152 Σημείο Ζέσεως °C: 280 Σημείο Τήξεως °C: 92-93 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 0,89 Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 3,93 logK_{ow}: 4,07 Σταθερά Henry (kPa·m³·mol⁻¹, στους 25 °C): 1,14 10⁻³</p>	
<p>Φλουορένιο, F</p> <p>Μοριακός Τύπος: C₁₃H₁₀ Mr: 166,22 Σημείο Ζέσεως °C: 295 Σημείο Τήξεως °C: 115-116 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 8 10⁻² Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 1,98 logK_{ow}: 4,18 Σταθερά Henry (kPa·m³·mol⁻¹ στους 25 °C): 1,01 10⁻²</p>	

<p>Φαινανθρένιο, Ph</p> <p>Μοριακός Τύπος: C₁₄H₁₀ Mr: 178,22 Σημείο Ζέσεως °C: 340 Σημείο Τήξεως °C: 100,5 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 1,6 10⁻² Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 1,29 logK_{OW}: 4,6 Σταθερά Henry (kPa·m³·mol⁻¹, στους 25 °C): 3,98 10⁻³</p>	
<p>Ανθρακένιο, An</p> <p>Μοριακός Τύπος: C₁₄H₁₀ Mr: 178,22 Σημείο Ζέσεως °C: 342 Σημείο Τήξεως °C: 216,4 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 8 10⁻⁴ Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,073 logK_{OW}: 4,5 Σταθερά Henry (kPa·m³·mol⁻¹, στους 25 °C): 7,3 10⁻²</p>	
<p>Φλουορανθένιο, Fl</p> <p>Μοριακός Τύπος: C₁₆H₁₀ Mr: 202,26 Σημείο Ζέσεως °C: 375 Σημείο Τήξεως °C: 108,8 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 1,2 10⁻³ Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,26 logK_{OW}: 5,22 Σταθερά Henry (kPa·m³·mol⁻¹, στους 25 °C): 6,5 10⁻⁴</p>	
<p>Πυρένιο, Py</p> <p>Μοριακός Τύπος: C₁₆H₁₀ Mr: 202,26 Σημείο Ζέσεως °C: 150,4 Σημείο Τήξεως °C: 393 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 6 10⁻⁴ Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,135 logK_{OW}: 5,18 Σταθερά Henry (kPa·m³·mol⁻¹, στους 25 °C): 1,1 10⁻³</p>	
<p>Βενζο[α]ανθρακένιο, B[a]An</p> <p>Μοριακός Τύπος: C₁₈H₁₂ Mr: 228,29 Σημείο Ζέσεως °C: 400 Σημείο Τήξεως °C: 160,7 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 2,8 x 10⁻⁵ Διαλυτότητα (mg/L στους 20 °C): 0,014 logK_{OW}: 5,61 Σταθερά Henry (kPa·m³·mol⁻¹, στους 25 °C): 1,2 10⁻⁴</p>	

<p>Χρυσένιο, Chry</p> <p>Μοριακός Τύπος: C₂₀H₁₂ Mr: 228,29 Σημείο Ζέσεως °C: 448 Σημείο Τήξεως °C: 253,8 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 8,4 10⁻⁵ Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,002 logK_{ow}: 5,91 Σταθερά Henry (kPa·m³·mol⁻¹, στους 25 °C): 6,7 10⁻⁵</p>	
<p>Βενζο[b]φλουρανθένιο, B[b]Fl</p> <p>Μοριακός Τύπος: C₂₀H₁₂ Mr: 252,32 Σημείο Ζέσεως °C: 481 Σημείο Τήξεως °C: 168,3 Τάση Ατμών (Pa στους 20 °C): 6,7 10⁻⁵ Διαλυτότητα (mg/L στους 20 °C): 0,0012 logK_{ow}: 6,12 Σταθερά Henry (kPa·m³·mol⁻¹, στους 25 °C): 5,1 10⁻⁵</p>	
<p>Βενζο[k]φλουρανθένιο, B[k]Fl</p> <p>Μοριακός Τύπος: C₂₀H₁₂ Mr: 252,32 Σημείο Ζέσεως °C: 480 Σημείο Τήξεως °C: 215,7 Τάση Ατμών (Pa στους 20 °C): 1,3 10⁻⁸ Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 7,6 10⁻⁴ logK_{ow}: 6,84 Σταθερά Henry (kPa·m³·mol⁻¹, στους 20 °C): 4,4 10⁻⁵</p>	
<p>Βενζο[a]πυρένιο, B[a]Py</p> <p>Μοριακός Τύπος: C₂₀H₁₂ Mr: 252,32 Σημείο Ζέσεως °C: 496 Σημείο Τήξεως °C: 178,1 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 7,3 10⁻⁷ Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,0038 logK_{ow}: 6,50 Σταθερά Henry (kPa·m³·mol⁻¹, στους 25 °C): 3,4 10⁻⁵</p>	
<p>Διβενζο[a,h]ανθρακένιο, dB[a,h]An</p> <p>Μοριακός Τύπος: C₂₂H₁₄ Mr: 278,35 Σημείο Ζέσεως °C: 524 Σημείο Τήξεως °C: 266,6 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 1,3 10⁻⁸ Διαλυτότητα (mg/L στους 27 °C): 5 10⁻⁴ logK_{ow}: 6,50 Σταθερά Henry (kPa·m³·mol⁻¹, στους 25 °C): 7 10⁻⁶</p>	

<p>Βενζο[ghi]περυλένιο, Β[ghi]Pe</p> <p>Μοριακός Τύπος: $C_{22}H_{12}$ Mr: 276,34 Σημείο Ζέσεως $^{\circ}C$: 486 Σημείο Τήξεως $^{\circ}C$: 277 Τάση Ατμών (Pa στους $25^{\circ}C$): $6 \cdot 10^{-8}$ Διαλυτότητα (mg/L στους $25^{\circ}C$): $2,6 \cdot 10^{-4}$ $\log K_{ow}$: 6,12 Σταθερά Henry($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους $25^{\circ}C$): $2 \cdot 10^{-5}$</p>	
<p>Ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο, Ι[1,2,3-cd]Py</p> <p>Μοριακός Τύπος: $C_{22}H_{12}$ Mr: 276,34 Σημείο Ζέσεως $^{\circ}C$: 536 Σημείο Τήξεως $^{\circ}C$: 163,6 Τάση Ατμών (Pa στους $25^{\circ}C$): $1,3 \cdot 10^{-8}$ Διαλυτότητα (mg/L στους $25^{\circ}C$): 0,062 $\log K_{ow}$: 6,58 Σταθερά Henry($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους $20^{\circ}C$): $2,9 \cdot 10^{-5}$</p>	
<p>Βενζο[e]πυρένιο, Β[e]Py</p> <p>Μοριακός Τύπος: $C_{20}H_{12}$ Mr: 252,32 Σημείο Ζέσεως $^{\circ}C$: 442 Σημείο Τήξεως $^{\circ}C$: 242 Τάση Ατμών (Pa στους $25^{\circ}C$): $4,7 \cdot 10^{-7}$ Διαλυτότητα (mg/L στους $25^{\circ}C$): - $\log K_{ow}$: 5,34 Σταθερά Henry($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους $25^{\circ}C$): $1,0 \cdot 10^{-5}$</p>	

1.2 Κατάταξη των ΠΑΥ με βάση την δραστηριότητά τους

Οι ΠΑΥ, βρίσκονται ανάμεσα στους πιο σημαντικούς περιβαλλοντικούς μολυντές εξαιτίας της δραστηριότητάς τους. Μέσω πειραματικών αποτελεσμάτων, αποδείχθηκε πως οι ΠΑΥ είναι τοξικοί, για αυτό και αποτελούν αντικείμενο έρευνας. Αξιοσημείωτο είναι πως ο πολυαρωματικός υδρογονάνθρακας βένζο (α) πυρένιο είναι η πρώτη χημική ένωση που χαρακτηρίστηκε ως καρκινογόνος ένωση.[Awata et al., 1998, Bakker et al., 2004]

Η τοξικότητα μιας ουσίας, αναφέρεται στην ικανότητα της να προκαλεί βλάβες σε ζωντανούς οργανισμούς, καθώς επίσης και να δημιουργεί καρκινογόνες δράσεις. Όπως αναφέρεται η έκθεση πειραματόζωων σε ΠΑΥ, είναι αλληλένδετη με την εμφάνιση τοξικών δράσεων στο αναπαραγωγικό σύστημα, στο καρδιαγγειακό σύστημα, στο συκώτι, στο μυελόν των οστών, με την αναστολή της δράσης του ανοσοποιητικού συστήματος, αλλά και με την πρόκληση καρκίνου.[Flowers et al., 2002, Yuan et al., 2001] Εκτενείς μηχανιστικές έρευνες έδειξαν ότι κάποιοι ΠΑΥ είναι εντελώς καρκινογενείς. Με τον όρο αυτό εννοείται πως δεν προκαλείται απλά καρκίνο μέσω αλλαγής του DNA, αλλά προωθείται επηρεάζοντας την ικανότητα πολλαπλασιασμού των καρκινικών κυττάρων.[Flowers et al., 2002]

Αρκετοί ΠΑΥ, μετά από την απελευθέρωση τους στην ατμόσφαιρα, δεσμεύονται στα φυτά, κάνοντας έτσι πολύ πιο εύκολη την πρόσληψή τους από τον άνθρωπο. Οι ΠΑΥ, μετά την εισαγωγή τους στον μικροοργανισμό, κατανέμονται στους λιπώδεις ιστούς. Αυτό που επηρεάζει την δράση τους είναι ο χρόνος και ο τρόπος έκθεσης σε αυτούς, καθώς επίσης το φύλο και η ηλικία του δέκτη.[Awata et al., 1998]

Στον πίνακα 2 αναγράφονται τα αποτελέσματα κατάταξης των ουσιών με βάση την καρκινογόνο δράση τους, σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες του Διεθνούς Οργανισμού Έρευνας για τον καρκίνο (International Agency for Research on Cancer, IARC).

Πίνακας 2: Καρκινογόνος δραστηριότητα των ΠΑΥ

Κατάταξη σε ομάδες

ΠΑΥ	IARC*	US EPA 1984*	INATC*
Np (Ναφθαλένιο)		D	
Ac (Ακεναφθένιο)			
Ace (Ακεναφθυλένιο)		D	
F (Φλουορένιο)	3	D	
Ph (Φαινανθρένιο)	3	D	
An (Ανθρακένιο)	3	D	
Fl (Φλουορανθένιο)	3	D	
Py (Πυρένιο)	3		
B(a)An (Βενζο[a]ανθρακένιο)	2A	B2	✓
Chry (Χρυσένιο)	3	B2	
B(e)Py (Βενζο[e]πυρένιο)	3		
B(b)Fl (Βενζο[b]φλουορανθένιο)	2B	B2	✓
B(k)Fl (Βενζο[k]φλουορανθένιο)	2B	B2	✓
B(a)Py (Βενζο[a]πυρένιο)	2A	B2	✓
dB(a,h)An (Διβένζο[a,h]ανθρακένιο)	2A	B2	✓
B(ghi)Pe (Βενζο[ghi]πυρειλένιο)	3	D	
I(1,2,3-cd)Py (Ινδενο [1,2,3-cd]πυρένιο)	2B	B2	✓

IARC: Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον καρκίνο (International Agency for Research on Cancer, IARC)*

US EPA 1984: Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ*

INATC: Προτείνονται από την Εθνική Συμβουλευτική Επιτροπή Τοξικολογίας της Ιταλίας, για μελέτες σχετικές με την υγεία.*

Κενό: Μη μελετημένες ουσίες

2A/B2: Είναι οι ενώσεις οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλες πιθανότητες για πρόκληση καρκίνου στον άνθρωπο

2B: Ενώσεις οι οποίες πιθανά να προκαλέσουν καρκίνο στον άνθρωπο

3/D: Μη ταξινομημένες ενώσεις, σε ότι αφορά την πιθανότητα πρόκλησης καρκίνου στον άνθρωπο

1.3 Σχηματισμός και πηγές απελευθέρωσης των ΠΑΥ στο περιβάλλον

Οι ΠΑΥ, σχηματίζονται κυρίως από ατελείς καύσεις ή πυρολυτικές διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας (500-900 °C) ορυκτών καυσίμων και άλλων οργανικών ρύπων. Η θερμοκρασία, είναι αυτή που καθορίζει το μίγμα των ΠΑΥ που σχηματίζονται.[Πάκου., 2010]

Ο μηχανισμός σχηματισμού των ΠΑΥ κατά την ατελή καύση οργανικών υλικών δεν έχει ερευνηθεί πλήρως. Θεωρείται πως κατά την πυρόλυση (υψηλές θερμοκρασίες), οι οργανικές ενώσεις διασπώνται σε μικρότερα ασταθή προϊόντα. Τα προϊόντα αυτά είναι κυρίως δραστικές ρίζες με πολύ μικρό χρόνο ζωής οι οποίες επανασυνδέονται σχηματίζοντας έτσι μεγαλύτερους και σταθερότερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες (πυροσύνθεση). Οι διαδικασίες ατελούς καύσης ή πυρόλυσης, είναι διαδεδομένες τόσο σε ανθρωπογενείς, όσο και σε φυσικές δραστηριότητες. Έτσι οι ΠΑΥ ανιχνεύονται στην ατμόσφαιρα, στους υδάτινους φορείς, στα ιζήματα, στο έδαφος, στην βλάστηση και στους ζωντανούς μικροοργανισμούς.[Τσιανάκας et al., 2010]

Ως φυσικές πηγές απελευθέρωσης των ΠΑΥ, θεωρούνται οι πυρκαγιές, οι ηφαιστειακές εκρήξεις καθώς επίσης και η αποσύνθεση του οργανικού κλάσματος.[Johnsen et al., 2005]

Οι ΠΑΥ, όπως προαναφέρθηκε συναντώνται στην ατμόσφαιρα, και η κύρια αιτία είναι η ανθρώπινη δραστηριότητα, και όχι η φυσική. Οι πηγές εκπομπής ΠΑΥ, λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας κατατάσσονται στις κινητές και στις σταθερές πηγές. Στις

κινητές πηγές κατατάσσονται οι εκπομπές καυσαερίων από τα μέσα μεταφοράς και στις σταθερές πηγές κατατάσσονται οι διάφορες παραγωγικές διαδικασίες των βιομηχανιών.[Τσιανάκας., 2010]

Όσον αφορά τις κινητές πηγές, επισημαίνεται πως ο σχηματισμός ΠΑΥ είναι μεγαλύτερος στα λεωφορεία και στα φορτηγά που κινούνται με πετρέλαιο, σε σχέση με τα μικρότερα οχήματα που κινούνται με βενζίνη. Όμως, αναφέρεται ότι τα βενζινοκίνητα αυτοκίνητα εκπέμπουν μεγαλύτερα ποσά ΠΑΥ από τα αυτοκίνητα Diesel. Όταν το όχημα κινείται με κρύα μηχανή και με συνθήκες πλούσιου μίγματος καυσίμου-αέρα ($\lambda < 1$), τότε οι εκπομπές μεγιστοποιούνται και όταν το όχημα κινείται με ζεστή μηχανή οι εκπομπές ΠΑΥ ελαχιστοποιούνται.[Τσιανάκας., 2010]

Η σημαντικότερη πηγή ΠΑΥ (κινητή πηγή), η οποία δεν οφείλεται στην καύση, είναι η τριβή των ελαστικών στο οδόστρωμα. Τα ελαστικά, είναι κατασκευασμένα από μέλανα άνθρακα, ο οποίος περιέχει οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους και ΠΑΥ.[Πάκου., 2010] Όσον αφορά τις σταθερές πηγές, δηλαδή τις παραγωγικές διαδικασίες των βιομηχανιών, οι οποίες γίνονται για την παραγωγή ενέργειας και την οικιακή θέρμανση, χρησιμοποιούν για την καύση πετρέλαιο, κάρβουνο, ξύλο ή φυσικό αέριο, με αποτέλεσμα την διασπορά των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα.[Haritash and Kaushik., 2009] Σαν σταθερές πηγές θεωρούνται οι βιομηχανίες αποτέφρωσης στερεών αποβλήτων, οι βιομηχανίες παραγωγής άνθρακα, οι βιομηχανίες παραγωγής ελαστικών, οι βιομηχανίες πετρελαίου καθώς και οι οικιακές εκπομπές. Οι οικιακές εκπομπές δεν συνεισφέρουν κατά πολύ στη αύξηση των ποσοστών των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα, παρ' όλα αυτά απελευθερώνονται από το μαγείρεμα.[Τσιανάκας., 2010]

1.4 Συμπεριφορά των ΠΑΥ στο περιβάλλον

Οι ΠΑΥ είναι ευρέως κατανεμημένοι στο περιβάλλον, αφού εκπέμπονται από τις πηγές, και έπειτα διοχετεύονται στον ατμοσφαιρικό αέρα, στο έδαφος, στα ιζήματα, στα αστικά λύματα, στην ιλύ, στα επιφανειακά ύδατα, στους υδρόβιους οργανισμούς, στα φυτά αλλά και στα τρόφιμα.[Πάκου., 2010]

Η κύρια οδός μόλυνσης του περιβάλλοντος είναι μέσω της ατμόσφαιρας.[Blanchar et al., 2004] Οι ΠΑΥ, καταλήγουν στο έδαφος, μέσω της υγρής και της ξηρής εναπόθεσης. Στο

έδαφος μπορούν να καταλήξουν και μέσω διασποράς υπολειμμάτων πετρελαίου αλλά και απευθείας από τις δραστηριότητες καύσης.[Colomb et al., 2001]

Η συγκέντρωση των ΠΑΥ στο έδαφος εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες που προαναφέρθηκαν, την χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και τους υψηλούς συντελεστές οκτανόλης νερού, γεγονός που τους καθιστά πιο ανθεκτικούς κατά την διαδικασία αποδόμησης τους στο περιβάλλον.[Johnson et al., 2005] Με την διοχέτευση τους στο έδαφος, προσλαμβάνονται τόσο από την υδατική φάση (όσοι είναι περισσότερο διαλυτοί), όσο και από τους μικροοργανισμούς του εδάφους, και έτσι η βιοαποδόμησή τους εξαρτάται από τα ποσοστά που διαλύονται στην υδατική φάση.

Γενικά, η βιοαποικοδόμηση των ρυπαντών εξαρτάται από την μεταβολική δραστηριότητα του μικροβιακού πληθυσμού αλλά και από την πληθυσμιακή πυκνότητα. Το έδαφος, λόγω της ετερογενούς του μορφής, συνεισφέρει στην προσρόφηση των ρύπων σε κατώτερα στρώματα από αυτά που ζουν μικροοργανισμοί. Έτσι γίνεται όλο και δυσκολότερη η βιοαποικοδόμηση τους, με αποτέλεσμα να παραμένουν στο έδαφος. Σε περίπτωση μεγάλων ποσών συσσώρευσης, θα παρουσιαστεί μαζική μόλυνση του εδάφους, η οποία θα εμφανιστεί ως πίσσα με χαμηλή αναλογία επιφάνειας προς τον όγκο (μικρού μεγέθους), η οποία περιορίζει περισσότερο την βακτηριακή πρόσβαση για την πραγματοποίηση βιοαποδόμησης.

Οι ΠΑΥ έχουν διάρκεια παραμονής στο έδαφος πολύ μεγαλύτερη από ότι στην ατμόσφαιρα.[Τσιανάκας., 2010] Τα ποσοστά των ΠΑΥ που θα παραμείνουν στο έδαφος, εξαρτώνται από τον ρυθμό βιοαποδόμησης της βακτηριακής κοινότητας.

Στο έδαφος, η κατανάλωση υποστρώματος από τα κύτταρα γίνεται σε ταχύτερους ρυθμούς από ότι στα υδατικά συστήματα. Όμως οι ΠΑΥ σαν υπόστρωμα για τους μικροοργανισμούς, δεν λειτουργούν το ίδιο, αφού οι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να καταναλώσουν τους ΠΑΥ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην αναπτύσσονται αλλά να βρίσκονται σε μια ψευδομόνυμη κατάσταση, όπου αρχικά οι εναπομείναντες μικροοργανισμοί θα καταναλώνουν τα σάπια κύτταρα. Η υδατική διαλυτότητα και κατά συνέπεια η βιολογική διαθεσιμότητα των ΠΑΥ, αυξάνεται λογαριθμικά με την αύξηση της μοριακής τους μάζας.[Johnsen et al., 2005]

Μόλις οι ΠΑΥ δεσμευτούν στο έδαφος, τότε αυτό θεωρείται ρυπασμένο. Με βάση τα ποσά ρύπανσης που προκαλείται, τα εδάφη κατηγοριοποιούνται σε ασθενές ρυπασμένα εδάφη, σε ρυπασμένα εδάφη και σε βαριά ρυπασμένα εδάφη. Στον πίνακα 3 κατηγοριοποιούνται τα εδάφη με βάση την συγκέντρωση σε αυτά.[XiaoPing et al., 2007]

Πίνακας 3: Συγκεντρώσεις και κατηγοριοποίησή ΠΑΥ

<i>ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΑΥ (ng/g, ξηρό βάρος)</i>	<i>200-600</i>	<i>600-1000</i>	<i>>1000</i>
<i>ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗΣ</i>	<i>Ασθενές Ρυπασμένο Έδαφος</i>	<i>Ρυπασμένο Έδαφος</i>	<i>Βαριά Ρυπασμένο Έδαφος</i>

1.5 Μέθοδοι απορρύπανσης του εδάφους

Με βάση όσα προαναφέρθηκαν, αναμφισβήτητα οι ΠΑΥ, θεωρούνται ρυπαντές υψηλού κινδύνου αφού έχουν τοξική δράση τόσο στην ανθρώπινη υγεία, όσο και στην βιοποικιλότητα του εδάφους.[Johnsen., 2005] Λόγω αυτών, οι ερευνητές θέλησαν να μελετήσουν τους ΠΑΥ, καθώς επίσης και να προτείνουν μέτρα απορρύπανσης του εδάφους, μειώνοντας έτσι τις πιθανότητες για προσβολή τους στον ανθρώπινο οργανισμό.

Με την διοχέτευσή τους στο περιβάλλον, μπορούν να μετασχηματιστούν αλλά και να απομακρυνθούν μέσω των διαδικασιών της προσρόφησης, της φωτόλυσης, της χημικής οξειδωσης, της μικροβιακής δραστηριότητας. Από αυτές τις μεθόδους η πιο αποτελεσματική, όσο αφορά την απομάκρυνση των ΠΑΥ από το έδαφος, και η πιο οικονομική, είναι η μέθοδος της βιοαποκατάστασης, συγκριτικά με όλες τις άλλες φυσικές και χημικές διεργασίες αποκατάστασης.[Lors et al., 2012]

Οι μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας συνίστανται στην προώθηση και διατήρηση της μεταβολικής δραστηριότητας ενός μικροβιακού πληθυσμού, ο οποίος μπορεί να αποδομήσει ή να μειώσει την τοξικότητα συγκεκριμένων ρύπων.

Βιοαποκατάσταση, είναι η απορρυπαντική μέθοδος που εφαρμόζεται με την χρήση μικροοργανισμών. Βασίζεται στην βιολογική δράση των μικροοργανισμών, κυρίως

βακτηρίων. Η βελτιστοποίηση των συνθηκών δράσης των μικροοργανισμών, γίνεται με την ρύθμιση των βασικών παραγόντων ανάπτυξης των μικροοργανισμών (διαθεσιμότητα του δέκτη ηλεκτρονίων και θρεπτικών, ρύθμιση pH, υγρασίας, ρύθμιση θερμοκρασίας, παροχή αερισμού). Η βιολογική επεξεργασία μπορεί να γίνει *in situ* και *ex situ*. Κατά την πρώτη πραγματοποιείται επί τόπου επεξεργασία οργανικών ρύπων και περιλαμβάνει την βιοαποκατάσταση στην ακόρεστη ζώνη και την βιοαποκατάσταση στο υδροφόρο στρώμα. Ενώ κατά την δεύτερη πραγματοποιείται εκτός του χώρου δειγματοληψίας και περιλαμβάνει την βιολογική επεξεργασία μετά από εκσκαφή.[Θεολογίδης., 2012]

Η πραγματοποίηση βιοαποκατάστασης *ex situ*, επιφέρει διαφορετικά αποτελέσματα από την βιοαποκατάσταση που πραγματοποιείται στο πεδίο (*in situ*), αφού οι εργαστηριακές συνθήκες διαφέρουν από εκείνες του περιβάλλοντος.[Lors et al., 2012, Θεολογίδης., 2012]

Μια ακόμη μέθοδος απορρύπανσης του εδάφους είναι η φυτοαποκατάσταση. Η φυτοαποκατάσταση είναι η ονομασία που έχει δοθεί σε μία ομάδα από τεχνολογίες που χρησιμοποιούν φυτά για την απορρύπανση εδαφών, ιλυών, ιζημάτων και υπόγειων νερών. Οι τεχνολογίες φυτοαποκατάστασης εφαρμόζονται για την αντιμετώπιση τόσο οργανικών όσο και ανόργανων ρύπων. Στους ρύπους αυτούς συμπεριλαμβάνονται υδρογονάνθρακες, χλωριωμένες ενώσεις, φυτοφάρμακα, εκρηκτικά, βαρέα μέταλλα, μεταλλοειδή και ραδιενεργά υλικά.[Θεολογίδης., 2012] Χαρακτηρίζεται ως μια δυνητικά αποτελεσματική τεχνολογία.[Ehlers and Luthy., 2003, Johnson et al., 2005]

Η φυτοαποκατάσταση βασίζεται στους πιο κάτω μηχανισμούς:

- Φυτοεξαγωγή
- Ριζοαποδόμηση
- Φυτοαποδόμηση
- Φυτοεξάτμιση
- Φυτοσταθεροποίηση
- Ριζοδιήθηση

Η αποκατάσταση με την βοήθεια φυτών απαιτεί επαφή του ρυπαντή με το ριζικό σύστημα των φυτών. Για τον λόγο αυτό, η μορφολογία και το βάθος του ριζικού συστήματος επηρεάζει άμεσα το βάθος του εδάφους που μπορεί να αποκατασταθεί.[Θεολογίδης., 2012]

Θεωρείται ως μια χαμηλού κόστους εναλλακτική μέθοδος αποκατάστασης που προσφέρει μόνιμη λύση βελτιώνοντας παράλληλα την αισθητική του τοπίου.[Θεολογίδης., 2012, Prandhan et al., 1998]

1.6 Εκχύλιση ΠΑΥ από το έδαφος

Με τον όρο εκχύλιση, εννοείται η μεταφορά του ρυπαντή από την στερεή φάση στην υδατική φάση, μέσω κάποιων τεχνικών.[Swindelland and Reid., 2005] Αναφέρονται ως τεχνικές εκχύλισης η εκχύλιση στερεάς φάσης, η εκχύλιση υπερκρίσιμου ρευστού, η εξαγωγή ρυπαντών μέσω επιφανειοδραστικής ουσίας και η εκχύλιση με διαλύτη. Οι τεχνικές αυτές βασίζονται στην βιοδιαθεσιμότητα μικροοργανισμών, που έχει το κάθε δείγμα. Η εκχύλιση με διαλύτη, υπερισχύει των υπολοίπων, αφού είναι ταχύτερη.[Swindelland and Reid., 2005]

1.7 Φενανθρίνη

Η φενανθρίνη (PHE), είναι ένας από τους 16 πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ο οποίος χαρακτηρίστηκε ως ρυπαντής άμεσης προτεραιότητας. Έχει μοριακό τύπο $C_{14}H_{10}$ και μοριακό βάρος 178,22 g/mol. Στους 25 °C, έχει διαλυτότητα 1,29 mg/L και τάση ατμών $1,6 \cdot 10^{-2}$ Pa. Η συμπεριφορά της στο έδαφος καθώς και οι μέθοδοι απορρύπανσης, ταυτίζονται με αυτούς των ΠΑΥ που προαναφέρθηκαν. Πιο συγκεκριμένα για την συμπεριφορά της στο έδαφος, μέσα από διάφορες πειραματικές διαδικασίες, φάνηκε πως μπορεί να μεταβολιστεί σε διάφορες άλλες ουσίες, μέσω της δράσης των μικροοργανισμών, όπως 2-υδροξύ 2-καρβοξύλιο διφαινύλιο.[Doick et al., 2003. Yuan et al., 2001]

1.8 Εκχύλιση φενανθρίνης από το έδαφος

Με τον όρο εκχύλιση, εννοείται η μεταφορά του ρυπαντή από την στερεή φάση στην υδατική φάση, μέσω κάποιων τεχνικών.[Swindelland and Reid., 2005] Σε πειραματικές τεχνικές εκχύλισης που πραγματοποιήθηκαν, αναφέρθηκαν ως τρόποι εκχύλισης η Soxhlet, η εκχύλιση με βουτανόλη και η εκχύλιση με άνυδρο θειικό νάτριο.[Doick et al., 2003] Η εκχύλιση με βουτανόλη υπερισχύει των άλλων, αφού γίνεται σε γρηγορότερους ρυθμούς.[Hatzinger and Alexander., 1995]

1.9 Σκοπός της παρούσας μελέτης

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας, είναι η έρευνα για την γενική συμπεριφορά των ΠΑΥ. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη αυτή ασχολείται με την αξιολόγηση και την σύγκριση συμπεριφοράς των δύο εδαφών (Π και Κ), όταν σε αυτά υπάρξουν συγκεντρώσεις ΡΗΕ, κάτω από εργαστηριακές συνθήκες. Αν σε αυτά τα εδάφη, μετά από το πέρασμα των ημερών, μπορεί να μειωθεί η συγκέντρωση του ρυπαντή. Επίσης, σε αυτή την πτυχιακή εργασία, γίνεται η σύγκριση συμπεριφοράς των δύο ρυπασμένων εδαφών, όταν βρεθούν σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1 Δειγματοληψία εδάφους

Αφού η πτυχιακή αυτή, είχε σαν σκοπό την μελέτη συμπεριφοράς των ΠΑΥ στα εδάφη, έγινε επιλογή 2 διαφορετικών τύπων εδάφους στην επαρχία Λάρνακας. Το έδαφος 1 (Π) προερχόταν, από το κέντρο της πόλης και το έδαφος 2 (Κ) από την αγροτική περιοχή της κοινότητας Ξυλοφάγου (περιοχή κοκκινοχωριών). Το πρώτο έδαφος (Π), αφού προερχόταν από το κέντρο της πόλης, ήταν θεωρητικά αλλά και πρακτικά, περισσότερο εκτεθειμένο στα καυσαέρια, και επομένως στους ΠΑΥ. Το συγκεκριμένο δείγμα πάρθηκε από ένα τεμάχιο καλλιεργήσιμης γης στο κέντρο της πόλης. Σε αντίθεση με το πρώτο έδαφος, το δεύτερο (Κ), προερχόταν από μια περιοχή η οποία είναι απομακρυσμένη από το κέντρο της κοινότητας Ξυλοφάγου, και η μόνη χρήση της συγκεκριμένης γης, γινόταν για χρόνια και γίνεται ακόμη για σκοπούς γεωργίας και κτηνοτροφίας.

Μετά από την επιλογή των χώρων, σειρά είχε η δειγματοληψία των εδαφών. Αρχικά, αφαιρέθηκαν τα πρώτα 5 εκατοστά (cm), από το πεδίο λήψης, με σκοπό την απομάκρυνση φερτών υλικών. (Το πεδίο λήψης, δεν ήταν ένα συγκεκριμένο, αλλά από διάφορα σημεία του χώρου). Ακολούθως, πάρθηκαν δείγματα εδάφους από τα 5 με 15 εκατοστά εδάφους και τοποθετήθηκαν σε σακούλες για την μεταφορά τους στον εργαστηριακό χώρο.

2.2 Προετοιμασία εδαφικού δείγματος

Μετά την συλλογή των δειγμάτων, αυτά οδηγήθηκαν στο εργαστήριο προς ανάλυση. Αρχικά, απλώθηκε το χώμα και παρέμεινε για μερικά 24ωρα να στεγνώσει. Με το πέρασμα των δύο ημερών, το χώμα συμμαζεύτηκε και πέρασε από κόσκινο με 200 mm μέγεθος οπής. Η διαδικασία του κοσκινίσματος πραγματοποιείται έχοντας απώτερο σκοπό την απομάκρυνση φύλλων, κλαδιών, μεγάλων πετρωμάτων και συσσωματωμάτων του εδάφους. Επίσης μέσα από την διαδικασία της κοσκίνισης επιτυγχάνεται η ομοιογενοποίηση του χώματος. Στην συνέχεια το χώμα συλλέχθηκε και φυλάχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

2.3 Μέτρηση εδαφικής υγρασίας

Για την μέτρηση εδαφικής υγρασίας, χρησιμοποιήθηκαν πορσελάνινες κάψες. Συγκεκριμένα τρεις κάψες για κάθε δείγμα εδάφους, έχοντας έτσι τρεις διαφορετικές τιμές

για τον υπολογισμό μέσου όρου. Αρχικά, οι κάψες ζυγίστηκαν στον αναλυτικό ζυγό και στην συνέχεια προστέθηκαν σε αυτές περίπου 3 g εδάφους. Έπειτα, τοποθετήθηκαν στο φούρνο σε θερμοκρασία $T=105\text{ }^{\circ}\text{C}$, για 24 ώρες. Με το πέρασμα των 24 ωρών, τα δείγματα αφαιρέθηκαν από τον φούρνο και ζυγίστηκαν ξανά στον αναλυτικό ζυγό. Έτσι, από τον τύπο

$$\theta_{dw} = \frac{(m_{ws} - m_{ds})}{(m_{ds} - m_{cr})} * 100\% \quad (1)$$

βρέθηκε το ποσοστό της εδαφικής υγρασίας για το κάθε έδαφος. Όπου, θ_{dw} : ποσοστό εδαφικής υγρασίας, m_{ws} : μάζα κάψας + μάζα υγρού χώματος, m_{ds} : μάζα κάψας + μάζα στεγνού χώματος, m_{cr} : μάζα κάψας.

2.4 Μέτρηση pH

Για την μέτρηση του pH των δύο εδαφών, ζυγίστηκαν 20 g εδάφους και τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως. Προστέθηκαν 40 g απιονισμένου νερού (αναλογία χώματος:νερού, 1:2). Μετά από ανάδευση, αφέθηκε το δείγμα να ηρεμήσει και μέσω το οργάνου WTW inoLab pH 720, μετρήθηκε το pH του αιωρήματος.

2.5 Προσδιορισμός κοκκομετρικής σύστασης

Με τον όρο κοκκομετρική σύσταση εννοείται η εκατοστιαία περιεκτικότητα ενός εδάφους σε άμμο, ιλύ και άργιλο. Πιο κάτω αναγράφονται οι σφαιρικοί διάμετροι (mm) των μηχανικών συστατικών του εδάφους:[Ανδρέου., 2010]

Άμμος: 2-0,02 mm

Ιλύ: 0,02-0,002 mm

Άργιλο: 0,002 mm

Οι κόκκοι της άμμου, χαρακτηρίζονται από χαμηλή υδατοϊκανότητα και πλαστικότητα και η κίνηση νερού στα διάκενά τους είναι μεγάλη. Οι κόκκοι της ιλύς έχουν ακανόνιστο σχήμα, έχουν πλαστικότητα και δίνουν συμπαγή ή ασθενή δομή στο έδαφος. Η άργιλος αποτελείται από πεπλατυσμένους κόκκους και χαρακτηρίζεται από μεγάλη πλαστικότητα. Έχει μεγάλη ικανότητα προσρόφησης νερού.

Σε αυτή την πτυχιακή εργασία, η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την κατάταξη των εδαφών που χρησιμοποιήθηκαν είναι η μέθοδος Βουγιούκου.[Ανδρέου., 2010] Κατά την μέθοδο αυτή, το εδαφικό δείγμα διασπείρεται σε μια στήλη νερού και η πυκνότητά του αιωρήματος μετράται σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα. Τα χρονικά διαστήματα, υπολογιστήκαν από τον τύπο του Stokes και τον τύπο της ταχύτητας ως προς την μεταβολή της με την απόσταση και τον χρόνο. Μετρήθηκε το ύψος της στήλης νερού (ογκομετρική φιάλη) και μέσω του τύπου του Stokes, υπολογίσθηκε ο χρόνος πτώσης των σωματιδίων (άμμος, ιλύς, άργιλος).

$$V = \frac{g * d^2 (\rho_1 - \rho_2)}{18 * \eta} \quad (2)$$

Όπου:

V: ρυθμός καθίζησης (cm*s⁻¹)

g: βαρυτική επιτάχυνση=980 cm/s

ρ1: πυκνότητα σωματιδίων του εδάφους=2,65 g/cm³

ρ2: πυκνότητα υγρού=1 g/cm³

η: ιξώδες υγρού=0,001P

d: ισοδύναμη σφαιρική διάμετρος, έστω ότι είναι σφαιρική (cm)

$$u = \frac{x}{t} \quad (3)$$

Όπου:

u: ταχύτητα (cm*s⁻¹)

χ: ύψος ογκομετρικού σωλήνα (cm)

t: χρόνος καθίζησης (s)

Αφού υπολογίσθηκε ο χρόνος μέτρησης, κατασκευάστηκαν 2 διαλύματα, το διάλυμα εξα-μεταφωσφορικού νατρίου (Calgon), και το διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂). Το διάλυμα Calgon κατασκευάστηκε με συγκέντρωση 0,1 N, και το διάλυμα H₂O₂ με περιεκτικότητα 6% σε H₂O₂.

Ζυγίστηκαν 40 γραμμάρια (g) εδάφους σε ποτήρι ζέσεως και προστέθηκαν σε αυτά 100 γραμμάρια (g) διαλύματος H_2O_2 . Παρατηρήθηκε αφρισμός, λόγω οξείδωσης της οργανικής ουσίας. Τοποθετήθηκε το ποτήρι ζέσεως με το διάλυμα στην θερμαντική πλάκα, σε θερμοκρασία $T=50\text{ }^\circ\text{C}$, για καλύτερη ανάδευση. Στην συνέχεια, αφού κρυώσει το διάλυμα, τοποθετείται στο πλέντερ (τύπου WARICK), μαζί με 100 mL Calgon και 300 mL απιονισμένο νερό, για 1 λεπτό. Το Calgon, βοηθά στην καλύτερη διασπορά των σωματιδίων του εδάφους. Αφού τελειώσει η ανάδευση των διαλυμάτων με το δείγμα εδάφους, τοποθετείται σε ογκομετρικό σωλήνα, ο οποίος συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό. Τέλος τοποθετείται το πυκνόμετρο για την μέτρηση της πυκνότητας. Για κάθε δείγμα εδάφους, η διαδικασία αυτή γίνεται τρεις φορές, για καλύτερα αποτελέσματα μέσω του υπολογισμού μέσου όρου.

Έπειτα ανάλογα με τον χρόνο που υπολογίσθηκε από τον τύπο του Stokes και τον τύπο της ταχύτητας, λαμβάνονται οι απαραίτητες μετρήσεις της πυκνότητας.

Στην συνέχεια μέσω του τύπου,

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4)$$

όπου:

ρ : πυκνότητα

m : μάζα

V : όγκος ογκομετρικού σωλήνα

υπολογίζεται η μάζα των σωματιδίων (άμμου, ιλύς, αργίλου). Η πρώτη τιμή πυκνότητας που λαμβάνεται, αφορά την πυκνότητα ιλύς αργίλου, και η δεύτερη την τιμή της αργίλου.

Έπειτα, μέσω της σχέσης

$$40 \text{ g} = \text{άμμος} + \text{άργιλος} + \text{ιλύς} + \text{υγρασία} + \text{οργανική ουσία},$$

υπολογίζεται η μάζα της άμμου. Για τον υπολογισμό της μάζας ιλύος ακολουθείται η πιο κάτω σχέση:

$$m_{\text{ιλύς}} = m_{\text{ιλύς,αργίλου}} - m_{\text{αργίλου,αργίλου}} \quad (5)$$

Έπειτα, μέσα από το τρίγωνο κοκκομετρικής σύστασης, υπολογίσθηκε ο τύπος των δύο εδαφών.

2.6 Προσδιορισμός υδατοϊκανότητας

Για τον προσδιορισμό υδατοϊκανότητας, ζυγίστηκαν 20 γραμμάρια (g) χώματος για κάθε δείγμα. Για κάθε έδαφος, παρασκευάστηκαν τρία δείγματα. Χρησιμοποιήθηκαν κωνικές φιάλες, χωνί και διηθητικό χαρτί. Το χωνί τοποθετήθηκε στις κωνικές φιάλες και το διηθητικό χαρτί στο χωνί. Αρχικά, έγινε διαβροχή του διηθητικού χαρτιού με απιονισμένο νερό για να προσκολληθεί στα τοιχώματα. Στην συνέχεια προστέθηκαν τα 20 γραμμάρια (g) χώματος, καθώς επίσης και απιονισμένο νερό μέχρι τα χείλη του διηθητικού χαρτιού. Μετά από λίγα δευτερόλεπτα, προστέθηκε ξανά απιονισμένο νερό μέχρι τα χείλη του διηθητικού χαρτιού. Το χωνί κλείστηκε, και μετά το πέρασμα 24 ωρών, πάρθηκαν περίπου 20 γραμμάρια (g) χώματος. Τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινες κάψες (οι οποίες ζυγίστηκαν) και στην συνέχεια στον φούρνο για 24 ώρες σε θερμοκρασία $T=105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Με το πέρασμα των 24 ωρών, τα δείγματα αφαιρέθηκαν από τον φούρνο και ζυγίστηκαν ξανά στον αναλυτικό ζυγό. Έτσι, από τον τύπο

$$\theta_{dw} = \frac{(m_{ws} - m_{ds})}{(m_{ds} - m_{cr})} * 100\% \quad (1)$$

βρέθηκε το ποσοστό της υδατοϊκανότητας για το κάθε έδαφος. Όπου, θ_{dw} : ποσοστό υδατοϊκανότητας, m_{ws} : μάζα κάψας + μάζα υγρού χώματος, m_{ds} : μάζα κάψας + μάζα στεγνού χώματος, m_{cr} : μάζα κάψας.

Αυτό έγινε τρεις φορές για το κάθε έδαφος, έτσι σαν αποτέλεσμα βγήκε ο μέσος όρος των τριών δειγμάτων του κάθε χώματος.

2.7 Εισαγωγή ρυπαντή στο έδαφος (Spiking)

Η διαδικασία εισαγωγής της φενανθρίνης στα δύο εδάφη έχει ως εξής (και για τα δύο εδάφη, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία):

Αρχικά, ζυγίστηκαν 500 γραμμάρια (g) εδάφους. Υπολογίστηκε, μέσω του ποσοστού της υγρασίας και της υδατοϊκανότητας, πόσα γραμμάρια (g) νερού πρέπει να προστεθούν στο έδαφος, έτσι ώστε να έχει εδαφική υγρασία το 60% της υδατοϊκανότητάς του. Έτσι στο Π έδαφος, προστέθηκαν 35,6 g νερό και στο Κ έδαφος, προστέθηκαν 14 g νερό. Μετά από 4 ώρες, διαχωρίστηκε το έδαφος σε 4 ίσα μέρη. Χρησιμοποιώντας το $\frac{1}{4}$, προστέθηκε σε αυτό, το διάλυμα του ρυπαντή (PHE) και της ακετόνης, συγκέντρωσης 20 mg/mL. Το διάλυμα φενανθρίνης-ακετόνης, περιείχε 25 mL ακετόνης. Τα 25 mL ακετόνης, είναι η μέγιστη ποσότητα διαλύτη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, ώστε να μην επηρεαστεί η μικροχλωρίδα του εδάφους.[Doick et al., 2003] Έτσι, τα εδάφη πλέον, θεωρούνται ρυπασμένα. Η αρχική συγκέντρωση του ρυπαντή ήταν 1000 μg/g ξηρού εδάφους.

2.8 Εκχύλιση εδάφους

Σε αυτή την πτυχιακή εργασία, για την εκχύλιση του εδάφους, χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί διαλύτες. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου (0.02 M) (CaCl₂, Διαλύτης Α), διάλυμα μεθανόλης:νερό (9:1) (Διαλύτης Β) και διάλυμα ακετόνης (Διαλύτης Γ). Αρχικά, ζυγίστηκαν 5 g εδάφους, και τοποθετήθηκαν σε σωλήνες teflon. Για το κάθε έδαφος, παρασκευάστηκαν 3 δείγματα για τους 3 διαλύτες. Έπειτα προστέθηκαν σε αυτά τα 25 mL διαλύματος. Τα δείγματα που πάρθηκαν ήταν στα ακόλουθα χρονικά πλαίσια (time points) : 0 ημέρες, 8 ημέρες, 17 ημέρες, 22 ημέρες και 40 ημέρες.

Επιπλέον, παρασκευάστηκαν και δείγματα controls για τον κάθε διαλύτη. Στα δείγματα αυτά, τοποθετήθηκε έδαφος μη ρυπασμένο. Τα δείγματα controls, λειτουργούν ως επαλήθευση, για τα εδάφη που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την πτυχιακή διατριβή, ότι δεν ήταν ρυπασμένα πριν από την τοποθέτηση του ρυπαντή (PHE).

Στην συνέχεια τα δείγματα, τοποθετήθηκαν στον ρότορα (shaker stuart rotator FB3 end over) για 24 ώρες, για ανάδευση τους και για την καλύτερη επαφή του διαλύτη με το ρυπασμένο έδαφος με απώτερο σκοπό την γρηγορότερη εκχύλιση του ρυπαντή από το έδαφος.

Μετά το πέρασμα των 24 ωρών, τα δείγματα τοποθετούνται στην φυγόκεντρο (τύπου sigma 6-16 K). Τα δείγματα του διαλύτη Γ και τα δείγματα controls, τοποθετήθηκαν για φυγοκέντρωση στο πρόγραμμα organic για 30 λεπτά, σε θερμοκρασία T=21 °C και στα 5000 G (RCF,Relative centrifugal force), αφού ο διαλύτης Γ είναι οργανικός και έχει

μεγαλύτερο ιξώδες. Σε αντίθεση, τα δείγματα του διαλύτη A και του διαλύτη B, τοποθετήθηκαν για φυγοκέντρηση στο πρόγραμμα aqua για 1 ώρα, σε θερμοκρασία $T=21$ °C και στα 5000 G, αφού οι διαλύτες αυτοί, είναι διαλύτες υδατικής φάσης και έχουν μικρότερο ιξώδες.

Μετά από την φυγοκέντρηση, τα δείγματα και των τριών διαλυτών επεξεργάστηκαν για καθαρισμό. Τα δείγματα των διαλυτών B και Γ, αδειάζονται σε ποτήρι ζέσεως. Με την βοήθεια σύριγγας, στην οποία ενώθηκε φίλτρο διαμέτρου 25 mm, μεταφέρθηκε ποσότητα του διαλύματος σε νέο ποτήρι ζέσεως, από το οποίο πάρθηκε 1,5 mL και τοποθετήθηκε σε tubes. Στην συνέχεια τα tubes τοποθετήθηκαν στον αέριο χρωματογράφο για ανάλυση των δειγμάτων. Ο καθαρισμός των δειγμάτων του διαλύτη A, πραγματοποιήθηκε με την διαδοχική χρήση φυγοκέντρησης και λυοφιλοποίηση (Freeze Drying) . Η λυοφιλοποίηση, έγινε σε μια συσκευή Vaco 5, της εταιρείας Zirbus. Τα δείγματα φυγοκεντρίθηκαν στα 10.000 G (RCF) και ακολούθως 5 mL από αυτά μεταφέρθηκαν σε κυλινδρική φιάλη με σκοπό την λυοφιλοποίησή τους. Η διαδικασία λυοφιλοποίησή τους κράτησε για 24 ώρες. Το στερεό υπόλοιπο διαλυτοποιήθηκε σε εξάνιο και δείγμα του οδηγήθηκε προς ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο.

2.9 Ανάλυση δειγμάτων με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας

Για την ανάλυση των δειγμάτων, και ειδικότερα για την εύρεση συγκέντρωσης της PHE η οποία βρίσκεται στα δείγματα των διαλυτών A, B και Γ, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας (GC).

Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο GC-2014 SHIMADZU GAS CHROMATOGRAPH. Αποτελείται από το αέριο της κινητής φάσης (N_2), από το σύστημα εισαγωγής δείγματος, από την στήλη (στατική φάση), από τον ανιχνευτή και τον καταγραφέα. Το αέριο της κινητής φάσης πρέπει να είναι αδρανές. Επίσης εξαρτάται από τον τύπο του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται.

Σαν ανιχνευτές χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι, όπως θερμικής αγωγιμότητας, ιονισμού φλόγας, σύλληψης ηλεκτρονίων, φωτομετρικός ανιχνευτής φλόγας και αζώτου-φωσφόρου. Σε αυτό τον τύπο αέριου χρωματογράφου, χρησιμοποιείται ανιχνευτής τύπου ιονισμού φλόγας. Το αέριο που εκρέει από την στήλη αναμειγνύεται με H_2 και αέρα και στην συνέχεια αναφλέγεται. Το μοντέλο παροχής H_2 είναι HYDROGEN GENERATOR OPGU-

22005. Οι οργανικές ενώσεις καίγονται λόγω της φλόγας και εκλύουν ιόντα και ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρισμού. Το ηλεκτρικό ρεύμα που προκύπτει από την πυρόλυση των οργανικών ενώσεων μετράται και αυτό αποτελεί το χρωματογράφημα το οποίο αναλύεται με την χρήση λογισμικού.[Κουτίνας, Μ., 2013]

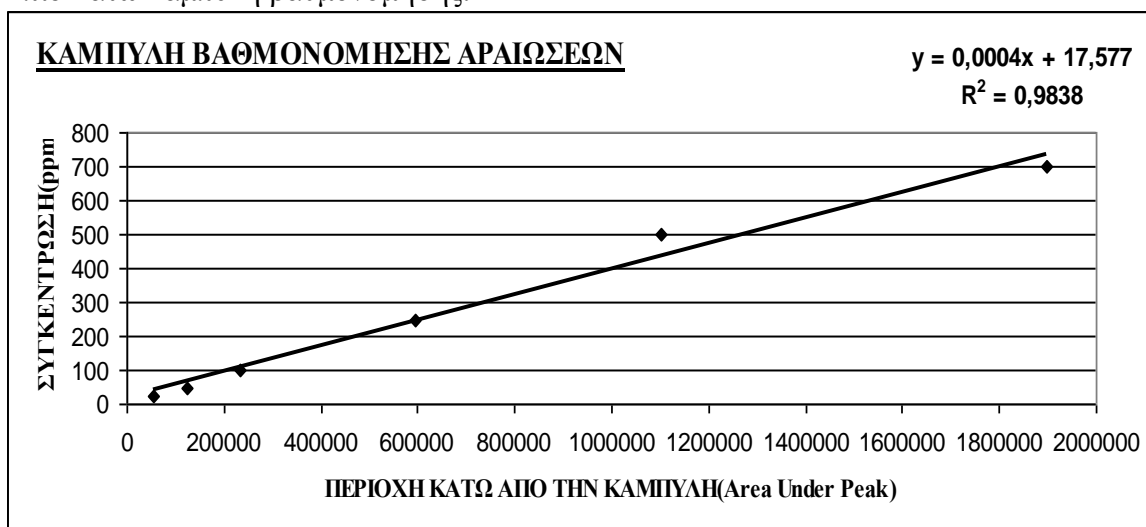
Κατά την τοποθέτηση των δειγμάτων στο σύστημα εισαγωγής του αέριου χρωματογράφου, γίνεται ανάμειξη του αζώτου (κινητή φάση) με το δείγμα. Η βελόνα κατά την ένεση πηγαίνει στο μπουκαλάκι με ακετόνη 3 φορές για ξέπλυμα, και αδειάζεται σε καθαρό μπουκαλάκι. Έτσι στην συνέχεια η βελόνα τοποθετείται στο μπουκαλάκι με το δείγμα για πλύσιμο μια φορά και αδειάζει στο άδειο μπουκαλάκι και πάλι. Η ένεση που πραγματοποιείται στο δείγμα είναι 1 μL . Πλέον το δείγμα, οδηγείται σε κυψελίδα, η οποία έχει θερμοκρασία μεγαλύτερη των 300 $^{\circ}\text{C}$, για να πραγματοποιηθεί αεριοποίηση του δείγματος και η ανάμειξή του με το άζωτο. Στην συνέχεια οδηγείται στην στήλη (στατική φάση), όπου και διαχωρίζονται οι ενώσεις και βγαίνουν από αυτήν με διαφορετικό χρόνο. Η θερμοκρασία της στήλης εξαρτάται από το σημείο βρασμού των συστατικών του δείγματος. Μέσα στην στήλη υπάρχει ο φούρνος, του οποίου η θερμοκρασία αρχικά αυξάνεται για 3 λεπτά μέχρι να φθάσει σε θερμοκρασία 120 $^{\circ}\text{C}$, παραμένει σταθερή για 1 λεπτό και έπειτα αρχίζει να αυξάνεται με ρυθμό 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, μέχρι να φτάσει στους 280 $^{\circ}\text{C}$ όπου και παρέμεινε για 10 λεπτά. Η διαδικασία, είχε διάρκεια 27 λεπτά. Στην συνέχεια το δείγμα κατευθύνεται στον ανιχνευτή φλόγα ιονισμού (χρειάζεται οξυγόνο και σπινθήρα για να υπάρξει φλόγα), όπου σαν καύσιμο χρησιμοποιείται το H_2 (H_2 μετατρέπεται από H_2O) και για O_2 χρησιμοποιείται αέρας. Ο αέρας περνά από φίλτρα καθαρισμού και στην συνέχεια μαζί με το H_2 κατευθύνονται στον ανιχνευτή για να λειτουργήσει η φλόγα. Από την καύση παράγονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται σε ηλεκτρόδιο και ο καταγραφέας παίρνει σήμα ηλεκτρισμού. Τα αποτελέσματα αναγράφονται σε μορφές κορυφών (προγραμματίστηκε, οι κορυφές οι οποίες παίρνει, είναι κοντά στα 9-10 λεπτά, αφού μέσα από το τρέξιμο αραιώσεων της αρχικής συγκέντρωσης της PHE, ο χρόνος ανίχνευσης ήταν στα 9.796 λεπτά).

2.10 Υπολογισμός κατακράτησης φίλτρων

Αφού χρησιμοποιήθηκαν, φίλτρα για την μεταφορά του διαλύματος, έγινε ο υπολογισμός επανάκτησης PHE από αυτά. Το ποσοστό της επανάκτησης ισούται με 120.6%.

2.11 Καμπύλη βαθμονόμησης αποτελεσμάτων αέριου χρωματογράφου

Μέσα από αραιώσεις της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος PHE, κατασκευάστηκε η πιο κάτω καμπύλη βαθμονόμησης:



Γράφημα 1: Καμπύλη βαθμονόμησης αραιώσεων της PHE

Από την καμπύλη βαθμονόμησης, ο συντελεστής γραμμικότητας (R^2) είναι ίσος με 0,9838. Όσο πιο κοντά στην μονάδα είναι το R^2 , τόσο περισσότερο πλησιάζει την γραμμικότητα η γραφική. Δηλαδή, μας δείχνει πόσο η καμπύλη πλησιάζει την ευθεία γραμμή. Επομένως με βάση το R^2 που υπολογίστηκε από την καμπύλη βαθμονόμησης, φαίνεται πως οι μετρήσεις που λήφθηκαν ήταν αντιπροσωπευτικές και ορθές.

2.12 Στατιστική Ανάλυση

Τέλος, χρησιμοποιήθηκε το Student Test (t Test), με απώτερο σκοπό την σύγκριση της συγκέντρωσης του ρυπαντή στο εδάφος με τον ίδιο διαλύτη στα διαφορά χρονικά διαστήματα. Με το t Test, είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ μέσων όρων, με σκοπό την αξιολόγηση της στατιστικής τους ομοιότητας. Σαν αποτέλεσμα δίνει έναν αριθμό (P, πιθανότητα), μέσα από τον οποίο γίνεται αντιληπτό κατά πόσο οι τιμές που συγκρίθηκαν, διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ή όχι. Αν η τιμή του είναι $P > 0.05$, τότε δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Στην περίπτωση αυτή, αν πραγματοποιηθεί ξανά το ίδιο πείραμα με τις ίδιες συνθήκες και τα ίδια δεδομένα οι τιμές θα είναι οι ίδιες. Αν η τιμή του είναι $P \leq 0.05$, τότε οι τιμές μεταξύ τους διαφέρουν σημαντικά, και αν επαναληφθεί το ίδιο πείραμα με τις ίδιες συνθήκες και τα ίδια δεδομένα οι τιμές θα διαφέρουν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Αποτελέσματα φυσικοχημικών ιδιοτήτων εδαφών

Μέσω της πιο πάνω μεθοδολογίας, το έδαφος 1 (Π), χαρακτηρίζεται ως ιλυοπηλώδες, δηλαδή το μέγεθος των κόκκων του είναι μεσαίου μεγέθους και το έδαφος 2(Κ), χαρακτηρίζεται ως αμμώδες, δηλαδή το μέγεθος των κόκκων είναι μεγάλο. Τα αμμώδης εδάφη, πρέπει να αρδεύονται επαρκώς και να λιπαίνονται ορθολογικά και συχνά. Ως προς το ποσοστό υγρασίας και το ποσοστό υδατοϊκανότητας, το έδαφος 2 (Κ) έχει μεγαλύτερο ποσοστά από το έδαφος 1 (Π). Ως προς την τιμή του pH, και τα δύο εδάφη είναι βασικά.

Πίνακας 4: Καταγραφή αποτελεσμάτων φυσικοχημικών ιδιοτήτων εδαφών

<u>Δείγμα</u> <u>εδάφους :</u>	<u>Ποσοστό</u> <u>υγρασίας:</u>	<u>Τύπος</u> <u>εδάφους:</u>	<u>Ποσοστό</u> <u>υδατοϊκανότητας:</u>	<u>pH:</u>
<u>Κ</u>	6,3%	Αμμώδες	48,6%	7,5
<u>Π</u>	4,7%	Ιλυοπηλώδες	62,0%	8,3

3.2 Αποτελέσματα συγκέντρωσης ΡΗΕ στα δύο εδάφη ανά διαλύτη.

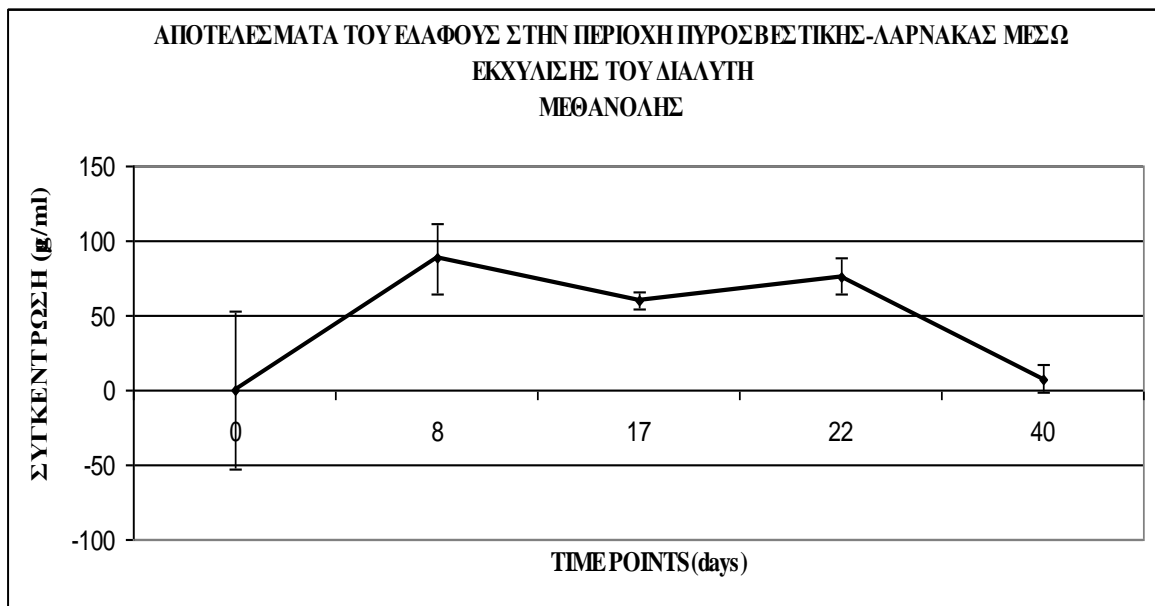
Στα πιο κάτω γραφήματα, φαίνονται οι συγκεντρώσεις της ΡΗΕ, που ανιχνεύτηκαν από τον αέριο χρωματογράφο (GC). Στον άξονα του ψ, αναγράφονται οι τιμές της συγκέντρωσης ΡΗΕ σε μονάδες μέτρησης μg/mL, και στον άξονα του χ, αναγράφονται τα χρονικά σημεία λήψης δείγματος από το πλέον ρυπασμένο έδαφος, σε μονάδες μέτρησης τις ημέρες.

Ο διαλύτης Α, είναι υδατικής φύσης και επομένως ασθενέστερος από τους άλλους δύο, οι οποίοι είναι οργανικοί διαλύτες. Για τον λόγο αυτό, μέσω της μεθόδου που αναφέρθηκε πιο πάνω, δεν παρατηρήθηκε εκχύλιση της ΡΗΕ από το έδαφος μέσω του διαλύτη Α.

Πιο κάτω παρουσιάζονται, υπό μορφή γραφημάτων, τα αποτελέσματα εκχύλισης της ΡΗΕ στον διαλύτη Β και διαλύτη Γ.

Αποτελέσματα διαλύτη Β στο έδαφος Π και Κ:

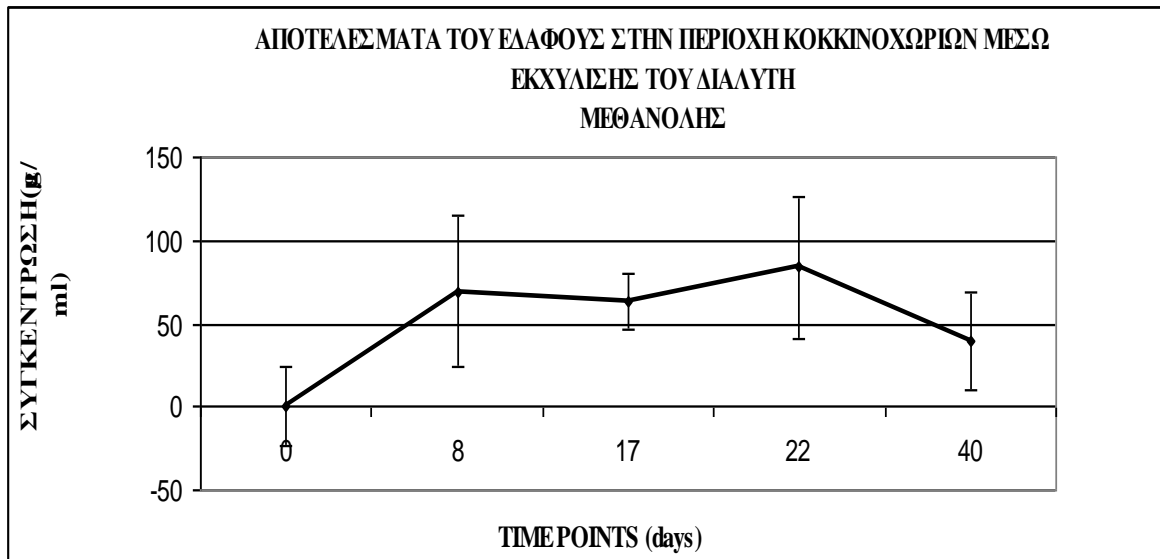
Στο γράφημα 2, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της ΡΗΕ, που ανιχνεύτηκαν από το GC, στα δείγματα του εδάφους Π (Περιοχή Πυροσβεστικής-Λάρνακα), τα οποία εκχυλίστηκαν με τον διαλύτη Β (Διαλύτης μεθανόλης:νερό [9:1]). Παρατηρείται ότι στο χρονικό σημείο των 0 ημερών, η συγκέντρωση ΡΗΕ που ανιχνεύτηκε ισούται με 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, γεγονός που σημαίνει πως δεν παρατηρήθηκε μείωση της αρχικής συγκέντρωσης της ΡΗΕ στο έδαφος (1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$).



Γράφημα 2: Αποτελέσματα ανιχνεύσιμης συγκέντρωσης ΡΗΕ στο δείγμα εδάφους στην περιοχή Πυροσβεστική – Λάρνακας μέσω εκχύλισης του Διαλύτη Μεθανόλης. (Μέσος όρος \pm Τυπικό Σφάλμα)

Στο δεύτερο χρονικό σημείο, των 8 ημερών, η τιμή της συγκέντρωσης που ανιχνεύτηκε στο διαλύτη ήταν ίση με 87,9 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Επομένως, η συγκέντρωση του ρυπαντή στο έδαφος μειώθηκε, αφού τα 87,9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ πλέον βρίσκονται στον διαλύτη εκχύλισης. Με το πέρασμα των 17 ημερών η ποσότητα που ανιχνεύτηκε στο διαλύτη ήταν 59,8 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Οι δύο αυτές τιμές, των 8 και 17 ημερών, δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ($P>0.05$). Στις 22 ημέρες, όπου και ξανά πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με τον διαλύτη Β, η συγκέντρωση που ανιχνεύτηκε στο διαλύτη ήταν 76,3 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Οι δύο αυτές τιμές, των 17 και 22 ημερών, δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ($P>0.05$). Στο τελευταίο χρονικό σημείο, των 40 ημερών, η συγκέντρωση του ρυπαντή που ανιχνεύτηκε είναι μόλις 7,7 $\mu\text{g}/\text{mL}$, γεγονός που υποδηλώνει μικρή μείωση της ΡΗΕ στο έδαφος, αφού μόνο τα 7.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ βρίσκονται στο διαλύτη και τα υπόλοιπα στο έδαφος. Οι δύο αυτές τιμές, των 22 και 40 ημερών, δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ($P>0.05$)

Στο γράφημα 3, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της PHE, που ανιχνεύτηκαν από το GC, στα δείγματα του εδάφους K, τα οποία εκχυλίστηκαν με τον διαλύτη B. Παρατηρείται ότι στο χρονικό σημείο των 0 ημερών, η συγκέντρωση PHE που ανιχνεύτηκε, ισούται με 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ γεγονός το οποίο σημαίνει πως δεν παρατηρήθηκε μείωση της αρχικής συγκέντρωσης της PHE στο έδαφος (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$).

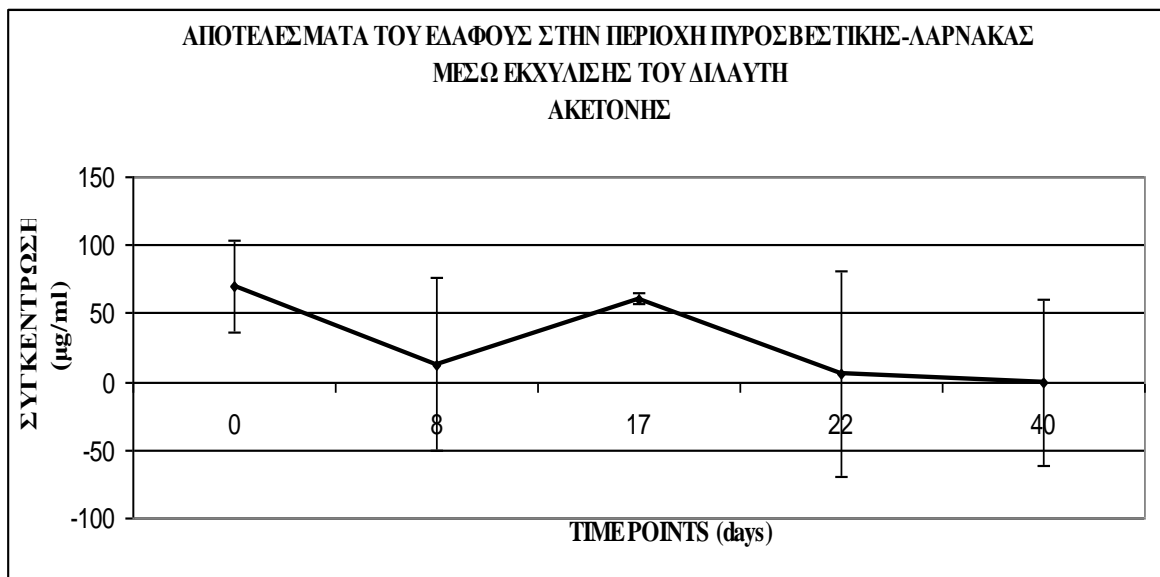


Γράφημα 3: Αποτελέσματα ανιχνεύσιμης συγκέντρωσης PHE στο δείγμα εδάφους στην περιοχή Κοκκινοχωριών μέσω εκχύλισης του Διαλύτη Μεθανόλης. (Μέσος όρος \pm Τυπικό Σφάλμα)

Στο δεύτερο χρονικό σημείο, των 8 ημερών, η τιμή της συγκέντρωσης που ανιχνεύτηκε στο διαλύτη ήταν ίση με 69,5 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Με το πέρασμα των 17 ημερών η ποσότητα που ανιχνεύτηκε στο διαλύτη ήταν 62,7 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Οι δύο αυτές τιμές, των 8 και 17 ημερών, δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ($P>0.05$). Στις 22 ημέρες, όπου και ξανά πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με τον διαλύτη B, η συγκέντρωση που ανιχνεύτηκε στο διαλύτη ήταν ίση με 83,6 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Οι δύο αυτές τιμές, των 17 και 22 ημερών, δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ($P>0.05$). Στο τελευταίο χρονικό σημείο, των 40 ημερών, η συγκέντρωση του ρυπαντή είναι μόλις 39,4 $\mu\text{g}/\text{mL}$, γεγονός που υποδηλώνει μείωση της PHE στο έδαφος, αφού τα 39,4 $\mu\text{g}/\text{mL}$, εκχυλίστηκαν από το έδαφος και βρίσκονται πλέον στον διαλύτη. Οι δύο αυτές τιμές, των 22 και 40 ημερών, δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ($P>0.05$).

Αποτελέσματα διαλύτη Γ στο έδαφος Π και Κ:

Στο γράφημα 4, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της PHE, που ανιχνεύτηκαν από το GC, στα δείγματα του εδάφους Π, τα οποία εκχυλίστηκαν με τον διαλύτη Β. Παρατηρείται ότι στο χρονικό σημείο των 0 ημερών, η συγκέντρωση PHE που ανιχνεύτηκε στο διαλύτη, ισούται με 70,3 $\mu\text{g/mL}$ γεγονός το οποίο σημαίνει πως παρατηρήθηκε μείωση της αρχικής συγκέντρωσης της PHE στο έδαφος (1000 $\mu\text{g/mL}$), αφού τα 70, 3 $\mu\text{g/mL}$ εκχυλίστηκαν στον διαλύτη.

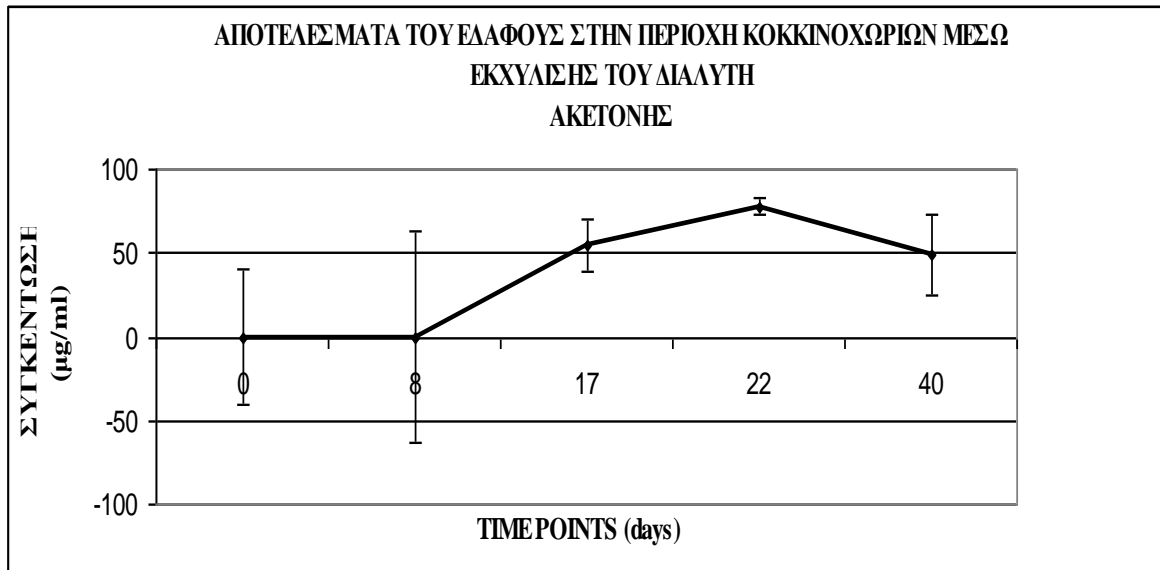


Γράφημα 4: Αποτελέσματα ανιχνεύσιμης συγκέντρωσης PHE στο δείγμα εδάφους στην περιοχή Πυροσβεστικής - Λάρνακας μέσω εκχύλισης του Διαλύτη Ακετόνης. (Μέσος όρος \pm Τυπικό Σφάλμα)

Στο δεύτερο χρονικό σημείο, των 8 ημερών, η τιμή της συγκέντρωσης που ανιχνεύτηκε στο διαλύτη ήταν ίση με 12,5 $\mu\text{g/mL}$. Με το πέρασμα των 17 ημερών η ποσότητα που ανιχνεύτηκε στο έδαφος ήταν 60,7 $\mu\text{g/mL}$. Οι δύο αυτές τιμές, των 8 και 17 ημερών, δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ($P>0.05$). Στις 22 ημέρες, όπου και ξανά πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με τον διαλύτη Β, η συγκέντρωση που ανιχνεύτηκε στο διαλύτη είναι ίση με 5,4 $\mu\text{g/mL}$. Οι δύο αυτές τιμές, των 17 και 22 ημερών, δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ($P>0.05$). Στο τελευταίο χρονικό σημείο, των 40 ημερών, η συγκέντρωση του ρυπαντή είναι 0 $\mu\text{g/mL}$, γεγονός που υποδηλώνει καμία αλλαγή στην τιμή της αρχικής συγκέντρωσης. Οι δύο αυτές τιμές, των 22 και 40 ημερών, δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ($P>0.05$).

Στο γράφημα 5, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της PHE, που ανιχνεύτηκαν από το GC, στα δείγματα του εδάφους Κ, τα οποία εκχυλίστηκαν με τον διαλύτη Γ. Παρατηρείται ότι

στα χρονικά σημεία των 0 και 8 ημερών, η συγκέντρωση PHE που ανιχνεύτηκε ισούται με 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, γεγονός το οποίο σημαίνει πως δεν παρατηρήθηκε μείωση της αρχικής συγκέντρωσης της PHE στο έδαφος ($1000 \mu\text{g}/\text{mL}$).



Γράφημα 5: Αποτελέσματα ανιχνεύσιμης συγκέντρωσης PHE στο δείγμα εδάφους στην περιοχή Κοκκινοχωρίων μέσω εκχύλισης του Διαλύτη Ακετόνης. (Μέσος όρος \pm Τυπικό Σφάλμα)

Στο τρίτο χρονικό σημείο, των 17 ημερών, η τιμή της συγκέντρωσης που ανιχνεύτηκε στο διαλύτη ήταν ίση με $54,2 \mu\text{g}/\text{mL}$. Με το πέρασμα των 22 ημερών η ποσότητα που ανιχνεύτηκε στο διαλύτη ήταν $77,9 \mu\text{g}/\text{mL}$. Οι δύο αυτές τιμές, των 17 και 22 ημερών, δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ($P>0.05$). Στο τελευταίο χρονικό σημείο, των 40 ημερών, η συγκέντρωση του ρυπαντή στον διαλύτη ήταν $48,9 \mu\text{g}/\text{ml}$, γεγονός που υποδηλώνει μείωση της PHE στο έδαφος, αφού τα $48,9 \mu\text{g}/\text{mL}$ εκχυλίστηκαν στον διαλύτη. Οι δύο αυτές τιμές, των 22 και 40 ημερών, δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ($P>0.05$).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μέσα από τα πιο πάνω αποτελέσματα του πειραματικού μέρους και το θεωρητικό υπόβαθρο αυτής της πτυχιακής εργασίας, καταλήγω στα ακόλουθα συμπεράσματα:

Η μείωση της συγκέντρωσης του ρυπαντή στο έδαφος, οφείλεται στην βιολογική δράση των μικροοργανισμών του εδάφους καθώς επίσης και στην βαθύτερη προσρόφηση του ρυπαντή στους κόκκους του εδάφους.

Συγκρίνοντας την συμπεριφορά των δύο εδαφών, όταν βρίσκονται σε επαφή με τον διαλύτη Α, φαίνεται να αντιδρούν, το ίδιο, αφού η συγκέντρωση της ΡΗΕ δεν μειώθηκε καθόλου. Συγκρίνοντας την συμπεριφορά των δύο εδαφών, όταν βρίσκονται σε επαφή με τον διαλύτη Β, φαίνεται να αντιδρούν, συνοπτικά, το ίδιο, αφού η συγκέντρωση της ΡΗΕ μειώθηκε. Αναλυτικά όμως, φαίνεται πως στο έδαφος Κ μειώνεται περισσότερο η συγκέντρωση του ρυπαντή στο έδαφος από ότι στο έδαφος Π.

Συγκρίνοντας την συμπεριφορά των δύο εδαφών, όταν βρίσκονται σε επαφή με τον διαλύτη Γ, φαίνεται να αντιδρούν, εντελώς διαφορετικά, αφού η συγκέντρωση της ΡΗΕ στο έδαφος Π αν και αρχικά μειώνεται στο τέλος φαίνεται πως έχει ίδια τιμή με την τιμή της αρχικής συγκέντρωσης της ΡΗΕ που εισήχθηκε στο έδαφος. Το αποτέλεσμα αυτό ίσως να οφείλεται στην συσσώρευση ρυπαντή σε ένα συγκεκριμένο σημείο (hot spots). Ενώ στο έδαφος Κ, η τιμή της τελικής συγκέντρωσης της ΡΗΕ στο έδαφος φαίνεται να μειώνεται πολύ περισσότερο, αφού η ποσότητα ρυπαντή που εκχυλίζεται είναι περισσότερη.

Αυτά τα συμπεράσματα λαμβάνονται, συγκρίνοντας το κάθε ένα σημείο ξεχωριστά. Μέσω όμως της στατιστικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε φαίνεται ότι παρατηρείται μείωση του ρυπαντή και στα δύο εδάφη όταν έρχονται σε επαφή με τον κάθε διαλύτη ξεχωριστά. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η στατιστική ανάλυση έγινε λόγω της πολυπλοκότητας του εδάφους, αφού αποτελεί ένα δυναμικό σύστημα. Έτσι μέσω της στατιστικής ανάλυσης μπόρεσε να γίνει η καλύτερη ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Συγκρίνοντας την δράση εκχέλισης ΡΗΕ και των διαλυτών στο έδαφος Π, φαίνεται πως ο διαλύτης Β, έχει καλύτερη δράση σαν διαλύτης εκχύλισης της ΡΗΕ. Και στο έδαφος Κ, φαίνεται πως ο διαλύτης Γ, έχει καλύτερη δράση σαν διαλύτης εκχύλισης της ΡΗΕ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Με το τέλος αυτής της πτυχιακής εργασίας, ανοίγονται ορίζοντες για περαιτέρω έρευνα της συμπεριφοράς της ΡΗΕ σε εδάφη. Η σύγκριση της συμπεριφοράς της, μπορεί να αφορά περισσότερα από δύο εδάφη, λαμβάνοντας περισσότερες δειγματοληψίες και από άλλους τύπους κυπριακών εδαφών. Επίσης, η συνέχεια αυτής της πτυχιακής, θα ήταν ενδιαφέρουσα, εάν πραγματοποιούνταν αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητες (ποσοστό οργανικής ουσίας, ποσοστό εδαφικής υγρασίας, τιμή pH) των εδαφών, αυτών που μελετήθηκαν, και η περαιτέρω σύγκριση αναμεταξύ τους. Επιπλέον, μπορεί να γίνει η συνέχιση αυτής της μελέτης, λαμβάνοντας δείγματα σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα καθώς επίσης και η τοποθέτηση γεωσκολήκων για την βιοαποδόμηση του ρυπαντή. Με την τοποθέτηση των γεωσκολήκων, μπορεί να γίνει καταγραφή του ρυθμού βιοαποδόμησης της ΡΗΕ, καθώς επίσης και η καταγραφή τυχόν παραπροϊόντων που ίσως παραχθούν κατά τα στάδια της βιοαποδόμησης ή ακόμη και η καταγραφή της πιθανής θνησιμότητας των γεωσκολήκων λόγω της οικοτοξικολογίας. Επίσης ενδιαφέρον θα ήταν η πραγματοποίηση αυτού του πειράματος σε συνθήκες πεδίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Awata, A., Bates, S., Knaub, D. and Popelka, R., 1998. Polynuclear aromatic hydrocarbons: Properties and environmental fate. Chemson University, Particulate Information Program.
- 2) Bakker, M. I., Casado, B., Koerselman, J. W., Tolls, J., Kolloffel, C., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery. *The Science of the Total Environment*, 263, 91-100.
- 3) Blanchar, M., Teil, M. J., Ollivon, D., Legenti, L., And Chevreuil, M., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environmental research*, 95, 184-197.
- 4) Colomb, D., Barry, E., Fisher, G., Varanusupakal, P., Kolled, M., Rooney, T., 2001. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near new England coastal waters. *Atmospheric Environmental*, 35, 6245-6258.
- 5) Doick, K. J., Lee, P. H., Semple, K. T., 2003. Assessment of spiking procedures for the introduction of a phenanthrene – LNAPL mixture into field – wet soil. *Environmental Pollution*, 126, 399-406.
- 6) Ehlers, L. J., Luthy, R. G., 2003. Contaminant Bioavailability in soil and sediment. *Environmental Science and Technology*.
- 7) Flowers, L., Reith, S. H. Cogliano, V. J., Foureman, G. L., Hertzberg, R., Hofmann, E. L., Murphy, D. L., Nesnow, S., and Schoney, R. S., 2002. Health assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons mixtures: Current practices and future directions. *Polycyclic aromatic compound*, 22, 811-821.
- 8) Hatzinger, P. B., Alexander, M., 1995. Effect of Aging of Chemicals in soil on Their biodegradability and Extractability. *Environmental Science and Technology*, Vol.29, No.2.
- 9) Haritash, A. K., and Kaushik, C. P., 2009. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of hazardous materials*, 169, 1-15.
- 10) Johnsen, A. R., Wick, L. Y., and Harms, H., 2005. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, 133, 71-84.
- 11) Johnson, D. L., Anderson, D. R., McGrath, S. P., 2005. Soil microbial response during the phytoremediation of a PAH contaminated soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 37, 2334-2336.
- 12) Lors, C., Damidot, D., Ponge, G-F., Perrier, F., 2012. Comparison of a bioremediation process of PAHs in a PAH-contaminated soil at field and laboratory scales. *Environmental Pollution*, 165, 11-17.
- 13) Mueller, K. E., Shann, J. R., 2005. PAH dissipation in spiked soil: Impacts of bioavailability microbial activity, and trees. *Chemosphere*, 64, 1006-1014.

- 14) Prandhan, S. P., Conrad, J. R., Paterek, J. R., Srivastava, V. J., 1998. Potential of Phytoremediation of Treatment of PAHs in soil at MGP sites. *Journal of soil Contamination*, 7(4), 467-480.
- 15) Stokes, J.D., Paton, G. I., Semple, K. T., 2006. Behaviour and assessment of bioavailability of organic contaminants in soil: relevance for risk assessment and remediation. *Soil Use and Management*, 21, 475-486.
- 16) Swindell, A. L., Reid, B. J., 2005. Comparison of selected non-exhaustive extraction techniques to assess PAH availability in dissimilar soils. *Chemosphere*, 62, 1126-1134.
- 17) XiaoPing, N., TanDong, Y., ZhiYuan, C., XinLiang, Y., ShiChang, K., Yong, Z., 2007. Concentration level and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and grass around Mt. Qomolagma, China, 52, pp 1405-1413.
- 18) Yuan, S. Y., Chang, J. S., Yen, J. H., and Chang, B. V., 2001. Biodegradation of phenanthrene in river sediment. *Chemosphere*, 43, 273-278.
- 19) Ανδρέου, Κ., 2010. Σημειώσεις μαθήματος: Εδαφολογία. Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου.
- 20) Θεολογίδης, Χ., 2013. Σημειώσεις μαθήματος: Αποκατάσταση Περιβάλλοντος. Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου.
- 21) Κουτίνας, Μ., 2013. Σημειώσεις εργαστηρίου: Περιβαλλοντική Βιοτεχνολογία II. Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου.
- 22) Πάκου, Κ.Α., 2010. Απομάκρυνση ξενοβιοτικών ουσιών κατά την βιοσταθεροποίηση της ιλύος και άλλες αερόβιες διεργασίες.
- 23) Τσιανάκας, Κ., Φουρμουζής, Α., Ζαχαρίας, Α., 2010. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα.