

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Πτυχιακή εργασία

ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (ΠΑΥ) ΣΕ ΑΣΤΙΚΑ ΕΔΑΦΗ
ΣΤΡΟΒΟΛΟΥ, ΑΓΛΑΝΤΖΙΑΣ, ΕΓΚΩΜΗΣ ΚΑΙ
ΚΕΝΤΡΟΥ ΛΕΥΚΩΣΙΑΣ

Άντρια Ευσταθίου

Λεμεσός 2016

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πτυχιακή εργασία

ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (ΠΑΥ) ΣΕ ΑΣΤΙΚΑ ΕΛΑΦΗ
ΣΤΡΟΒΟΛΟΥ, ΑΓΛΑΝΤΖΙΑΣ, ΕΓΚΩΜΗΣ ΚΑΙ
ΚΕΝΤΡΟΥ ΛΕΥΚΩΣΙΑΣ

Άντρια Ευσταθίου

Σύμβουλος καθηγητής
Δρ. Κώστας Αντρέου

Λεμεσός 2016

Πνευματικά δικαιώματα

Copyright © Άντρια Ευσταθίου, 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της πτυχιακής εργασίας 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, Δρ. Κώστα Ανδρέου, για την καθοδήγηση, την υποστήριξη, την ανοχή και την υπομονή που είχε καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης αυτής της μελέτης. Σε οποιαδήποτε στιγμή χρειαζόμουν βοήθεια σχετικά με την πτυχιακή μου, ο Δρ. Κώστας Ανδρέου, ήταν πάντα πρόθυμος να προσφέρει την βοήθεια του. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον συνεργάτη μου Δημήταρ Σταμάτοβ, για την υπομονή του, την στήριξη και την ενθάρρυνση που μου έδινε καθημερινά, μέχρι να διεκπεραιωθούν τα πειράματα μας. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, Ευστάθιο και Δέσπω Ευσταθίου που πάντα με στήριζαν σε κάθε στιγμή των σπουδών μου, δίνοντας μου καθημερινά θάρρος και υπομονή για να καταφέρω να φτάσω μέχρι εδώ. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους τους στενούς μου φίλους και συγγενείς, οι οποίοι πάντα ήταν δίπλα μου, με στήριζαν και έδειχναν κατανόηση σε κάθε πρόβλημα που είχα και κυρίως δίνοντας μου δύναμη για να καταφέρω να υλοποιήσω την συγκεκριμένη μελέτη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια, η αστικοποίηση και η ραγδαία βιομηχανική ανάπτυξη έχουν προκαλέσει την ανεξέλεγκτη χρήση της γης, χωρίς να γίνεται ο κατάλληλος έλεγχος από τους αρμόδιους, με αποτέλεσμα την καταστροφή του περιβάλλοντος και την πρόκληση αρνητικών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Το έδαφος αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς φυσικούς πόρους σε όλο τον πλανήτη και με την ρύπανση του, επιδεινώνεται η καταστροφή του περιβάλλοντος. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) αποτελούν τους κυριότερους έμμοιους οργανικούς ρύπους που καταλήγουν στα αστικά εδάφη προκαλώντας ρύπανση, η οποία μετέπειτα θα προκαλέσει τοξικά φαινόμενα στον άνθρωπο.

Η παρούσα πτυχιακή μελέτη είναι η πρώτη μελέτη που έχει γίνει στην Κύπρο για την ανάλυση των ΠΑΥ σε αστικά εδάφη της Λευκωσίας. Είναι αναμενόμενο ότι οι ΠΑΥ θα παρουσιάζονται και σε αστικά εδάφη των υπόλοιπων περιοχών της Κύπρου. Η παρούσα εργαστηριακή μελέτη χρησιμοποίησε την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας (GC), με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης των 16 ΠΑΥ σε αστικά δείγματα εδάφους. Συγκεκριμένα, οι δειγματοληψίες αστικού εδάφους λήφθηκαν από τις περιοχές Στροβόλου, Αγλαντζιάς, Έγκωμης και κέντρου Λευκωσίας. Για την εκχύλιση των ΠΑΥ από τα αστικά δείγματα εδάφους, επιλέχθηκε ως καταλληλότερη η μέθοδος ανακίνησης, εφόσον φάνηκε η πιο αξιόπιστη και γρήγορη. Κατά την διαδικασία της εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν οι διαλύτες ακετόνη και διχλωρομεθάνιο (DCM), ενώ στην συνέχεια πριν και κατά την διάρκεια του χρωματογραφικού διαχωρισμού χρησιμοποιήθηκε ένας οργανικός διαλύτης, το εξάνιο, εφόσον οι ΠΑΥ διαλύονται καλύτερα σε αυτόν.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση των ΠΑΥ έδειξαν ότι στις περιοχές Στροβόλου, Αγλαντζιάς Έγκωμης και κέντρου Λευκωσίας, οι μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων του συνόλου των ΠΑΥ αντίστοιχα είναι: 107,57 $\mu\text{g/g}$, 215,72 $\mu\text{g/g}$, 81,74 $\mu\text{g/g}$ και 21,54 $\mu\text{g/g}$. Οι τρεις πρώτες τιμές ξεπερνούν το μέγιστο επιτρεπτό όριο 40 $\mu\text{g/g}$ με βάση το πρότυπο της Ολλανδίας, επομένως δεν είναι επιτρεπτές. Οι ελάχιστες τιμές του συνόλου των ΠΑΥ για τις περιοχές που αναφέρθηκαν προηγουμένως είναι 3,71 $\mu\text{g/g}$, 5,28 $\mu\text{g/g}$ και 7,74 $\mu\text{g/g}$ και 0 $\mu\text{g/g}$ αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές βρίσκονται στα επιτρεπτά όρια, εφόσον δεν ξεπερνούν την τιμή 40 $\mu\text{g/g}$, αλλά οι τρεις πρώτες ξεπερνούν την τιμή στόχος 1 $\mu\text{g/g}$. Επιπρόσθετα, το βενζο(a)πυρένιο θεωρείται ως η πιο καρκινογόνα ένωση από τους 16 ΠΑΥ. Τα αποτελέσματα για την μέγιστη τιμή συγκέντρωσης της ένωσης αυτής από όλες τις περιοχές

Στροβόλου, Αγλαντζιάς, Έγκωμης και κέντρου Λευκωσίας είναι αντίστοιχα τα εξής: 15,17 μg/g, 23,56 μg/g, 33,7 μg/g και 6,02 μg/g.

Λέξεις κλειδιά: Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ), Αέρια Χρωματογραφία, εκχύλιση, βενζο(a)πυρένιο, αστικά εδάφη

ABSTRACT

In the recent years, urbanization and rapid industrial development have caused uncontrolled use of land without the adequate of monitoring by competent authorities, as a result the environment destroying cause adverse effect on the human health. Soil is one of the most important natural resources on the planet and the destruction of the environment is deteriorating through pollution. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are the main Persistent Organic Pollutant (POPs) which end up in urban soils causing pollution, which later on cause toxic effect towards humans.

This thesis is the first study that has been done for the analysis of PAHs in urban soils of Nicosia in Cyprus. It is expected that PAHs will present in urban territories in the rest of Cyprus. Therefore, this laboratory study used the method of Gas Chromatography (GC) for the purpose of quantitative determination of 16 PAHs in urban soil samples. In particular, the urban soil samples were taken from areas such as Strovolos, Aglantzia, Engomi and the center of Nicosia. For the extraction of PAHs from urban soil samples it was selected as the most appropriate by the shaking method, since it seemed the most reliable and fast. In the extraction process, the acetone solvent and dichloromethane were used before and during the chromatographic separation by using an organic solvent called hexane because PAHs dissolve better therein.

From the analysis, the results showed that in the areas of Strovolos, Engomi, Aglantzia and the centre of Nicosia, the maximum values of the total PAHs concentrations are respectively: 107,57 $\mu\text{g/g}$, 215,72 $\mu\text{g/g}$, 81,74 $\mu\text{g/g}$ and 21,54 $\mu\text{g/g}$. The first three values exceed the maximum limit of 40 $\mu\text{g/g}$ on the Dutch list, therefore it is not permitted. The minimum value of the total PAHs for the areas mentioned above are 3,71 $\mu\text{g/g}$, 5,28 $\mu\text{g/g}$ and 7,74 $\mu\text{g/g}$ and 0 $\mu\text{g/g}$ respectively. These values are in the permissible limits, because they do not exceed the value of 40 $\mu\text{g/g}$, but the first three exceed the target value 1 $\mu\text{g/g}$. Additionally benzo(a) pyrene is considered the most carcinogenic compound of the 16 PAHs. The results for the maximum concentration of this compound in all the areas of Strovolos, Aglantzia, Engomi and the centre of Nicosia are respectively as follows: 15,17 $\mu\text{g/g}$, 23,56 $\mu\text{g/g}$, 33,7 $\mu\text{g/g}$ and 6,02 $\mu\text{g/g}$.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's), Gas Chromatography (GC), extraction, benzo(a)pyrene, urban soils.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iv
ABSTRACT	vi
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	vii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	x
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	xii
ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ.....	xiii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	xiv
1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ: ΑΣΤΙΚΑ ΕΔΑΦΗ ΚΑΙ ΡΥΠΑΝΣΗ.....	1
1.1 Ορισμός αστικού εδάφους και γενικές πληροφορίες	1
1.2 Χαρακτηριστικά αστικών εδαφών.....	2
1.3 Ρύπανση αστικών εδαφών	4
1.3.1 Επιπτώσεις ρύπανσης στο περιβάλλον.....	7
1.3.2 Επιπτώσεις στον άνθρωπο.....	8
2 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥ).....	11
2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες	13
2.2 Πηγές απελευθέρωσης των ΠΑΥ στα αστικά εδάφη	15
2.3 Συμπεριφορά των ΠΑΥ σε αστικά εδάφη	16
2.4 Τοξικότητα των ΠΑΥ	16
2.5 Όρια των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ στο έδαφος	17
3 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	19
4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ	20
4.1 Δειγματοληψία εδάφους	20
4.2 Μέτρηση εδαφικής υγρασίας.....	20

4.3 Εκχύλιση φαινανθρένιου (PHE)	21
4.3.1 Παρασκευή δειγμάτων εδάφους-PHE.....	21
4.3.2 Εκχύλιση με την μέθοδο Soxhlet (SOX)	22
4.3.3 Εκχύλιση με την μέθοδο ανακίνησης.....	23
4.3.4 Μέθοδος ανακίνησης σε διαφορετικές αναλογίες διαλυτών	24
4.4 Εκχύλιση των ΠΑΥ απο τα αστικά δείγματα εδάφους της Λευκωσίας	25
4.5 Μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας.....	25
5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΥΤΗΣΗ.....	29
5.1 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στο Στρόβολο.....	29
5.2 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην Αγλαντζιά.....	32
5.3 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην Έγκωμη	33
5.4 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στο κέντρο Λευκωσίας	35
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	48
6 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	50
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	51

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<u>Πίνακας 1:</u> Κάποιες από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των 16 ΠΑΥ.....	14
<u>Πίνακας 2:</u> Μέγιστα αποδεκτά όρια ρύπανσης του εδάφους στην Ολλανδία την περίοδο 1994-2000.....	18
<u>Πίνακας 3:</u> Μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις ΠΑΥ για τον Στρόβολο.....	30
<u>Πίνακας 4:</u> Μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις ΠΑΥ για την Αγλαντζιά.....	32
<u>Πίνακας 5:</u> Μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις ΠΑΥ της Έγκωμης.....	34
<u>Πίνακας 6:</u> Μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις ΠΑΥ στο κέντρο της Λευκωσίας.....	36

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<u>Εικόνα 1:</u> Βαθμός διατάραξης και σημεία ασυνέχειας κατά την δημιουργία τεχνητών εδαφικών στρώσεων σε αστικά εδάφη.....	1
<u>Εικόνα 2:</u> Κύκλος ζωής των ρύπων στον ανθρώπινο οργανισμό.....	9
<u>Εικόνα 3:</u> Χημική δομή των 16 ΠΑΥ χαμηλότερου και μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Εκείνοι που σημειώνονται με αστερίσκο (*), θεωρείται ότι έχουν καρκινογόνο δράση.....	12
<u>Εικόνα 4:</u> Χάρτης των περιοχών δειγματοληψίας.....	20
<u>Εικόνα 5:</u> Μεταφορά εδάφους μέσα στα φίλτρα (αριστερά). Δείγματα για εκχύλιση στο Soxhlet (δεξιά).....	22
<u>Εικόνα 6:</u> Διαχωρισμός υπερκείμενου υγρού από το στερεό μέσο μετά από φυγοκέντριση.....	23
<u>Εικόνα 7:</u> Προετοιμασία διαλυμάτων μέσω μεταφοράς του υπερκείμενου υγρού σε γυάλινα δοχεία.....	23
<u>Εικόνα 8:</u> Μεταφορά των διαλυμάτων σε γυάλινα φιαλίδια της GC, μέσω σύριγγας και φίλτρου.....	24
<u>Εικόνα 9:</u> Χάρτης των περιοχών Στροβόλου.....	31
<u>Εικόνα 10:</u> Χάρτης των περιοχών Αγλαντζιάς.....	32
<u>Εικόνα 11:</u> Χάρτης των περιοχών Έγκωμης.....	35
<u>Εικόνα 12:</u> Χάρτης των περιοχών κέντρου Λευκωσίας.....	37

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

<u>Γράφημα 1:</u> Χρωματογράφημα με τις κορυφές των 16 ΠΑΥ σε συνάρτηση με τον χρόνο έκλουσης τους.....	26
<u>Γράφημα 2:</u> Καμπύλες βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των 16 ΠΑΥ με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας.....	28
<u>Γράφημα 3:</u> Συγκεντρώσεις των ενώσεων ΠΑΥ (μg/g) σε αστικά δείγματα εδάφους του Στροβόλου.....	38
<u>Γράφημα 4:</u> Συγκεντρώσεις του συνόλου των ΠΑΥ σε αστικά εδάφη του Στροβόλου.....	40
<u>Γράφημα 5:</u> Συγκεντρώσεις των ενώσεων ΠΑΥ (μg/g) σε αστικά δείγματα εδάφους της Αγλαντζιάς.....	41
<u>Γράφημα 6:</u> Συγκεντρώσεις του συνόλου των ΠΑΥ σε αστικά εδάφη της Αγλαντζιάς.....	43
<u>Γράφημα 7:</u> Συγκεντρώσεις των ενώσεων ΠΑΥ (μg/g) σε αστικά δείγματα εδάφους της Έγκωμης.....	44
<u>Γράφημα 8:</u> Συγκεντρώσεις του συνόλου των ΠΑΥ σε αστικά εδάφη της Έγκωμης.....	45
<u>Γράφημα 9:</u> Συγκεντρώσεις των ενώσεων ΠΑΥ (μg/g) σε αστικά δείγματα εδάφους του κέντρου Λευκωσίας.....	46
<u>Γράφημα 10:</u> Συγκεντρώσεις του συνόλου των ΠΑΥ σε αστικά εδάφη στο κέντρο Λευκωσίας.....	47

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

PCBs:	Polychlorinated Biphenyls
ΠΑΥ:	Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες
ΗΠΑ:	Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής
pH:	Πε-χα
N:	Άζωτο
P:	Φώσφορος
K:	Κάλιο
π.χ.:	Παραδείγματος χάριν
κ.ά.:	Και άλλα
BaP:	Benzo(a)Pyrene
DNA:	Deoxyribonucleic acid
Zn:	Ψευδάργυρος
Kow:	Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού
ppm:	part per million
DCM:	Dichloromethane
PHE:	Phenanthrene
NaSO₄:	Θεικό νάτριο
SOX:	Soxhlet
GC:	Gas Chromatography
RCF:	Relative Centrifugal Force
US-EPA:	Environmental Protection Agency of United States

ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ

PCBs:	Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια
BaP:	Βενζο(a)πυρένιο
PHE:	Φαινανθρένιο
GC:	Αέρια Χρωματογραφία
RCF:	Σχετική φυγόκεντρη δύναμη
US-EPA:	Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ
DCM:	Διχλωρομεθάνιο
Solvent Extractor:	Εκχυλιστής διαλύτη
Teflon:	Είδος πλαστικού σωλήνα
Organic:	Οργανικό
FID:	Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το έδαφος αποτελεί αναμφίβολα ένας σημαντικός φυσικός πόρος για την ζωή στον πλανήτη μας και λόγω των ζωτικών λειτουργιών που εκτελεί κρίνεται καθοριστικός για την αειφορία. Στις μέρες μας, λόγω της ραγδαίας βιομηχανικής ανάπτυξης και της ταχείας ανάπτυξης του αστικού πληθυσμού, το έδαφος έχει πλέον καταληφθεί από τις πυκνοκατοικημένες και βιομηχανικές περιοχές, με αποτέλεσμα η μη ορθή διαχείριση του να συμβάλλει στην ρύπανση των αστικών εδαφών. Έτσι, το έδαφος απειλείται ολοένα και περισσότερο από διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες με αποτέλεσμα να διαταράσσεται η φυσική ισορροπία του πλανήτη και να επιδεινώνεται η μόνιμη συσσώρευση των ρύπων, προκαλώντας ρύπανση του εδάφους.

Η ρύπανση αστικών εδαφών από διάφορους ρύπους αποτελεί σοβαρό κίνδυνο για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Οι κύριοι ρύποι που αποτελούν κίνδυνο για τα αστικά εδάφη και γενικά για το περιβάλλον είναι τα βαρέα μέταλλα, τα φυτοφάρμακα, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), τα οργανικά απόβλητα, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) και τα ραδιενεργά κατάλοιπα. Η συσσώρευση και η ανάμιξη κάποιων από αυτών των ρύπων επιδεινώνει το πρόβλημα της ρύπανσης σε αστικά εδάφη. Η συγκέντρωση των ρύπων στο έδαφος υποδηλώνει την ποιότητα του αστικού περιβάλλοντος. Επομένως, είναι απαραίτητο να γίνονται εξειδικευμένες μέθοδοι ανάλυσης για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεών τους και να λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα για την ελαχιστοποίηση τους.

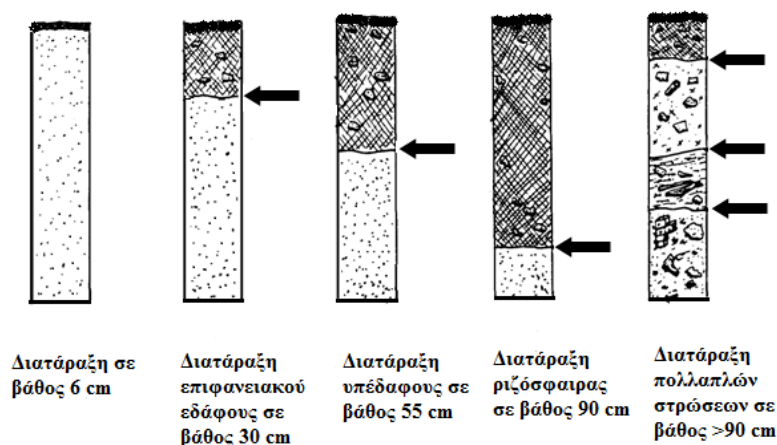
Οι ΠΑΥ κατατάσσονται στους κυριότερους έμμορους οργανικούς ρύπους του περιβάλλοντος που καταλήγουν στα αστικά εδάφη. Παράγονται κατά την διαδικασία ατελούς καύσης ορυκτών καυσίμων και εισέρχονται στο περιβάλλον είτε από βιομηχανικές και οικιακές διεργασίες, είτε από τις εκπομπές των μέσων μεταφοράς. Οι ΠΑΥ αρχικά απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σε μεγάλες ποσότητες και έπειτα μέσω της υγρής ή της ξηρής απόθεσης καταλήγουν είτε στο έδαφος, είτε στα επιφανειακά ύδατα. Οι περισσότερες βιομηχανίες βρίσκονται σε αστικές περιοχές με αποτέλεσμα τα επίπεδα συγκέντρωσης των ΠΑΥ να είναι περισσότερα. Οι υψηλές ποσότητες των ΠΑΥ και των υπόλοιπων ρύπων στα αστικά εδάφη επιφέρουν αρκετές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον, όσο και στην ανθρώπινη υγεία.

1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ: ΑΣΤΙΚΑ ΕΛΑΦΗ ΚΑΙ ΡΥΠΑΝΣΗ

1.1 Ορισμός αστικού εδάφους και γενικές πληροφορίες

Αστικό έδαφος ορίζεται το εδαφικό υλικό με επιφανειακό στρώμα άνω των 50 cm που έχει χειραγωγηθεί, διαταραχθεί και αναμιχθεί από διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η εναπόθεση διάφορων τεχνολογικών υλικών, το οποίο πλέον μπορεί να χρησιμοποιείται ως μέσο για την ανάπτυξη των φυτών (Meuser 2010; Craul n.d.; Pouyat et al. 2010). Τα αστικά εδάφη διαφέρουν από τα εδάφη των άλλων περιοχών και αυτό παρατηρήθηκε από διάφορους επιστήμονες, μηχανικούς, χειριστές εξοπλισμού και εργαζομένους (Scheyer & Hipple 2005).

Η ανθρώπινη δραστηριότητα αποτελεί τον κύριο δραστικό παράγοντα για την τροποποίηση του φυσικού εδάφους, λόγω ανάμειξης, πλήρωσης και διατάραξης σε ένα τμήμα προφίλ του εδάφους (Σχήμα 1)(Craul n.d.). Συνήθως, τα εδάφη σε αστικές περιοχές αποτελούνται από τέφρες, απόβλητα, μπάζα, πίσσα, λάσπη, κ.α, καθώς και μείγματα αυτών των υλικών, τα οποία μπορούν να αναμιχθούν με τις φυσικές ουσίες του εδάφους, έτσι κατά συνέπεια ο βαθμός συμπίεσης να διαφέρει αρκετά από αυτόν του φυσικού εδάφους (Norra & Stuben 2003).



Εικόνα 1: Βαθμός διατάραξης και σημεία ασυνέχειας κατά την δημιουργία τεχνητών εδαφικών στρώσεων σε αστικά εδάφη (Craul n.d.)

Ως εκ τούτου, παρατηρήθηκαν σημαντικές επιδράσεις στα εδάφη, λόγω της σταδιακής αλλαγής στην χρήση γης σε περιοχές με στέγαση, νεκροταφεία, βιομηχανίες και χώρους διάθεσης αποβλήτων που έχουν υποστεί σε τέτοιο βαθμό διαχείριση με αποτέλεσμα να επηρεάζονται τα χαρακτηριστικά του εδάφους (Scheyer & Hipple 2005; Norra & Stuben 2003).

1.2 Χαρακτηριστικά αστικών εδαφών

Τα αστικά εδάφη εμφανίζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά σε σχέση με αυτά των φυσικών εδαφών. Αρχικά, τα αστικά εδάφη έχουν μεγάλη μεταβλητότητα (μεταβλητότητα) σε έκταση (οριζόντια) και σε βάθος (κάθετα). Η οριζόντια μεταβλητότητα είναι σύνθετη, εξαιτίας της αστικοποίησης, η οποία επιφέρει σημαντικές αλλαγές στο έδαφος. Η κατασκευή κτιρίων, οδικών δικτύων και οι εγκαταστάσεις βιομηχανιών διαταράσσουν τα εδάφη σε μεγάλο βαθμό. Αναμφίβολα, τα εδαφικά τοπία που δεν καλύφθηκαν μετατρέπονται σε χώρους αστικού πρασίνου, πάρκα ή χώρους παιχνιδιού, ενώ γίνεται προσθήκη οργανικής ουσίας, λιπάσματος και άλλων βελτιωτικών σε αστικούς κήπους. Οι ανθρώπινες διεργασίες που πραγματοποιούνται στις πόλεις καλύπτουν τις περιοχές με επιπρόσθετο εδαφικό υλικό που προέρχεται από διάφορες δραστηριότητες. Έτσι, παρουσιάζεται έντονη διαφοροποίηση από σημείο σε σημείο (Craul n.d.; Craul 1985).

Η κάθετη μεταβλητότητα είναι εξίσου σύνθετη, διότι αφορά τους εδαφικούς ορίζοντες, οι οποίοι υπόκεινται αρκετές διαφοροποιήσεις σε τακτά χρονικά διαστήματα. Τα αστικά εδάφη μπορεί να μεταβάλλονται απότομα σε διάφορα βάθη, με αποτέλεσμα το περιβάλλον, στο οποίο αναπτύσσονται οι ρίζες των φυτών να τροποποιείται δραματικά, λόγω της ομογενοποίησης των διάφορων στρωμάτων του εδάφους και της ασυνέχειας του εδαφικού υλικού (Σχήμα 1). Η κάθετη μεταβλητότητα λοιπόν μπορεί να παρουσιάσει πολλαπλά προβλήματα κατά την ανάπτυξη του ριζικού συστήματος των φυτών. Οι βασικές ιδιότητες των εδαφών μεταβάλλονται βαθμιαία από ένα ορίζοντα σε ένα άλλον και έτσι εμφανίζονται διαφοροποιήσεις στην υφή, στη δομή, στη φαινομενική πυκνότητα, στην ικανότητα αερισμού, στο pH, στη χημική σύσταση κ.α (Craul n.d.; Craul 1985).

Η συμπίεση και υποβάθμιση της δομής, επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους αυξάνοντας την πυκνότητα του και μειώνοντας το πορώδες (Craul 1985; Gregory, J.H., Dukes, M. D. , Jones, P. H. , Miller 2006). Στην πραγματικότητα, οι περισσότερες συνθήκες (μεταβολή του pH και της θερμοκρασίας, κ.α) που υπάρχουν σε αστικά εδάφη, τείνουν να αλλοιώσουν την δομή του εδάφους και να αυξήσουν την πυκνότητα όγκου συμπιέζοντας το έδαφος (Craul 1985).

Η οργανική ύλη του εδάφους είναι μια σημαντική πηγή ενέργειας για τους περισσότερους οργανισμούς που ζουν στο έδαφος (Craul 1985). Κατά την κατασκευή διάφορων αστικών υποδομών τα επιφανειακά στρώματα του εδάφους μετακινούνται οδηγώντας στην μείωση της οργανικής ουσίας του εδάφους. Λόγω της περιορισμένης υγρασίας και αερισμού

αναμένεται να υπάρχει εξάντληση της διεργασίας της νιτροποίησης, επομένως τα αυτοτροφικά και ετεροτροφικά βακτήρια περιορίζονται σε μέγιστο βαθμό (Μιχαήλ 2013; Craul 1985). Με την ελάττωση των θρεπτικών συστατικών (N, P, K, κ.ά) διακόπτεται η δραστηριότητα των ζωντανών οργανισμών (π.χ. γαιοσκώληκες) (Patterson et al. 1980; Craul 1985).

Αναμφισβήτητα, ο περιορισμένος εξαερισμός και η χαμηλή ικανότητα αποστράγγισης είναι αποτέλεσμα της συμπίεσης του εδάφους και της μείωσης του πορώδους. Η ποσότητα των μεγάλων πόρων πλέον μειώνεται, έτσι η ροή του νερού κινείται προς τους μικρούς πόρους με αποτέλεσμα να φράσσονται και να μην μπορεί το οξυγόνο και άλλα αέρια να εισέλθουν μέσω αυτών. Όταν ο ορίζοντας που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια του εδάφους έχει χαμηλή διαπερατότητα, τότε εμποδίζεται η ανάπτυξη του ριζικού συστήματος και επομένως και η ανάπτυξη των φυτών (Craul 1985; Gregory, J.H., Dukes, M. D. , Jones, P. H., Miller 2006).

Οι χρωματικές αλλαγές του εδάφους που παρουσιάζονται κατά βάθος προφίλ ίσως να οφείλονται στην πλήρωση και την ανάμιξη εδάφους, προερχόμενο από διάφορες περιοχές που έχουν υποστεί αναπλάσεις και διαμορφώσεις (Patterson et al. 1980).

Το pH του εδάφους είναι μια βασική χημική ιδιότητα, η οποία επηρεάζει την βιολογική δραστηριότητα του εδάφους σε μεγάλο βαθμό, την σταθερότητα των πρανών και κυρίως την δυνατότητα αφομοίωσης των διαφόρων θρεπτικών στοιχείων. Τα αστικά εδάφη έχουν την ικανότητα να μεταβάλλουν το pH τους και κατά κύριο λόγο με αύξουσα τάση σε σχέση με τις φυσιολογικές τιμές που έπρεπε να έχει (Craul 1985; Craul n.d.). Στην Κύπρο η τιμή του pH σε αστικά εδάφη κυμαίνεται στο 8-9 (Υπηρεσία Περιβάλλοντος et al. 2008).

Η παρουσία επιφανειακής κρούστας σε επιφάνειες γυμνού εδάφους γίνεται αντιληπτή στα αστικά εδάφη σε μεγάλο βαθμό. Οι άνθρωποι ποδοπατούν και κινούνται με τα οχήματα ανεξέλεγκτα πάνω στις επιφάνειες εδαφών με φυτοκάλυψη, με αποτέλεσμα να συμπιέζουν το έδαφος. Κατά την βροχόπτωση, τα αδρανή υλικά αποσυντίθενται σε πολύ μικρά σωματίδια, με αποτέλεσμα να γεμίζουν τους μικρούς πόρους και έτσι να δημιουργούνται διακριτά στρώματα επιφανειακής κρούστας. Η διήθηση του νερού και η αέρια διάχυση μειώνονται συμβάλλοντας στην εμφάνιση κρούστας, η οποία παρουσιάζει υδροφοβικές ιδιότητες (Craul 1985).

Κατά την διάρκεια των ανθρώπινων δραστηριοτήτων (κατασκευή εγκαταστάσεων, δρόμων, κ.α) στις αστικές περιοχές, παρατηρείται χρήση και παραγωγή διάφορων οικοδομικών υλικών και στα οποία περιέχονται υψηλά ποσοστά από τσιμέντο, ξύλο, γυαλί, πλαστικό, άσφαλτο, μέταλλα, λίθους, χαρτί και διάφορα οργανικά υπολείμματα (Craul 1985). Η παρουσία οικοδομικών υλικών και ρύπων στο έδαφος μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές, βιολογικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους και κατ' επέκταση την ανάπτυξη φύτευσης (Gyekye 2013). Τα υλικά αυτά εμποδίζουν την ανάπτυξη των ριζών, αποτρέπουν την ανάμειξη και τον αερισμό του εδάφους μειώνοντας την υδατοχωρητικότητα του και ως εκ τούτου αυξάνουν το pH του εδάφους μέσω απελευθέρωσης του ασβεστίου (Craul 1985; Gyekye 2013; Pouyat et al. 2015).

Η θερμοκρασία του εδάφους είναι σημαντική καθώς ρυθμίζει το περιβάλλον ανάπτυξης των ριζών, των οργανισμών και βοηθά στο να γίνονται οι χημικές αντιδράσεις του εδάφους. Ωστόσο, η μεταβολή της θερμοκρασίας του εδάφους είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των αστικών εδαφών. Η ποσότητα θερμότητας που απορροφάται και ακτινοβολείται από τα κτήρια και την άσφαλτο επηρεάζει τον ρυθμό των βιοχημικών διεργασιών των δέντρων και την ανάπτυξη των φυτών και γενικά του ριζικού συστήματος. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας του αστικού εδάφους κατά 1-2 °C σε σχέση με τις τιμές σε φυσικά εδάφη. Η αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του αστικού εδάφους οδηγεί σε ξήρανση του επιφανειακού εδάφους, στην αύξηση της εξάτμισης και την απομάκρυνση της υγρασίας (Graves 1994; Craul 1985; Craul n.d.).

Τα χαρακτηριστικά των αστικών εδαφών ποικίλουν ευρέως και εξαρτώνται από τις άμεσες και έμμεσες επιπτώσεις, οι οποίες προκύπτουν από την αλόγιστη χρήση γης. Οι άμεσες επιπτώσεις που προκύπτουν είναι οι διαταραχές του εδάφους, όπως η άρδευση και συμπύκνωση λόγω ποδοπατήματος, στέγασης ή οδικής κυκλοφορίας. Όσον αφορά τις έμμεσες επιπτώσεις, αυτές περιλαμβάνουν τις περιβαλλοντικές αλλαγές όπως η ατμοσφαιρική εναπόθεση μέσω βροχής ή καθίζησης, οι αλλαγές κατά την ανάπτυξη των φυτικών και ζωικών ειδών και η επίδραση της θερμοκρασίας (Pouyat et al. 2015).

1.3 Ρύπανση αστικών εδαφών

Γενικά, ρύπανση εδάφους ονομάζεται η συγκέντρωση ρύπων που βρίσκεται σε τέτοια ποσότητα, η οποία προκαλεί αλλαγές στα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του

εδάφους με αποτέλεσμα να αλλοιώνει τη σύσταση του εδάφους, να επηρεάζει τους διάφορους οργανισμούς (φυτικούς και ζωικούς) διαταράσσοντας το φυσικό οικοσύστημα. Οι διάφορες ουσίες που προκαλούν την ρύπανση του εδάφους μπορεί να προέρχονται είτε από φυσικές διεργασίες, είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Ντάλιος & Ροδίτης 2010; Θεοδωρακάκης 2013). Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η ρύπανση σε αστικά εδάφη, δηλαδή οποιαδήποτε υποβάθμιση της φυσικής ποιότητας του εδάφους, η οποία προκύπτει από τις ανθρώπινες δραστηριότητες (βιομηχανίες, απόβλητα, κ.α) (Ντάλιος & Ροδίτης 2010; Θεοδωρακάκης 2013).

Είναι απαραίτητο να κατανοηθούν πλήρως οι όροι «ρύπος» και «ρυπαντής», διότι οι περισσότεροι δεν τους ξεχωρίζουν. Επομένως, «ρύπος» ονομάζεται η ουσία, η ενέργεια ή ο μικροοργανισμός στα οποία οφείλεται η ρύπανση, ενώ «ρυπαντής» ονομάζεται η αιτία που προκαλεί την διάθεση ρύπων στο περιβάλλον. Το έδαφος και τα υδάτινα συστήματα είναι οι κύριοι αποδέκτες των διάφορων ρύπων, των οποίων η συγκέντρωση τους προσδιορίζει την ποιότητα των εδαφών (Norra & Stuben 2003; Πασαγιάννη 2013; Lu et al. 2010). Οι ρύποι συνήθως μεταφέρονται στο έδαφος, είτε μέσω της βροχής και είτε μέσω της βαρυτικής καθίζησης εάν βρίσκονται στην ατμόσφαιρα ή μέσω επιφανειακών απορροών, δηλαδή από τις πηγές ρύπανσης στο έδαφος και έπειτα στα υδάτινα συστήματα. Οι κύριοι ρύποι που καταλαμβάνουν τα αστικά εδάφη είναι τα βαρέα μέταλλα, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ), ενώσεις φυτοφαρμάκων και οργανικά απόβλητα. (Norra & Stuben 2003; Πασαγιάννη 2013; Lu et al. 2010).

Η εκβιομηχάνιση και η αστικοποίηση είναι οι κύριοι παράγοντες που οδηγούν στην αύξηση της ρύπανσης του εδάφους και την συσσώρευση ρύπων στο έδαφος. Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης (ρυπαντές) του περιβάλλοντος είναι οι βιομηχανίες (παλιές εγκαταστάσεις δυλιστηρίων, τοξικά απόβλητα, κ.ά.), οι αστικές δραστηριότητες (αστικά λύματα, στερεά απορρίμματα), συγκοινωνίες (καυσαέρια οχημάτων), ατυχήματα σε εγκαταστάσεις (π.χ. έκρηξη στο Μαρί) και η καύση οργανικών αποβλήτων (Πασαγιάννη 2013). Αναμφίβολα, κάθε ρύπος που οδηγείται στα αστικά εδάφη προέρχεται από διαφορετικές πηγές ρύπανσης, οπότεν είναι σημαντικό να τονιστούν οι κύριοι ρυπαντές που προκαλούν την ρύπανση, έτσι ώστε να μπορεί να γίνει μείωση στην πηγή.

Τα βαρέα μέταλλα (κάδμιο, μόλυβδος, υδράργυρος, κ.ά) είναι από τους πιο γνωστούς και συνηθισμένους ρύπους που καταλήγουν στο έδαφος. Έχουν ως κύρια πηγή ρύπανσης τις διάφορες βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες, καθώς επίσης τις εκπομπές των

οχημάτων και την καύση των αποβλήτων (βιομηχανικών, αστικών, κ.α) (Salvagio et al. 2002).

Οι ΠΑΥ ανήκουν στην κατηγορία έμμονων οργανικών ρύπων που παράγονται από την ατελή καύση οργανικού υλικού. Είναι από τους πιο επικίνδυνους ρύπους που καταλήγουν σε αστικά εδάφη, λόγω του ότι προκαλούν σοβαρά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον. Κύρια πηγή τους είναι η ατελής καύση των ορυκτών καυσίμων, όπως το πετρέλαιο και ο άνθρακας (Aichner et al. 2007). Η καύση ορυκτών καυσίμων γίνεται κατά την διαδικασία καύσης οργανικών υλικών και απορριμμάτων, καθώς επίσης χρησιμοποιείται σε διάφορα είδη βιομηχανικών εργοστάσιων. Περαιτέρω λεπτομέρειες για τους ΠΑΥ και τις πηγές ρύπανσης τους αναφέρονται στο κεφάλαιο 2.

Ως επι των πλείστων, οι ενώσεις φυτοφαρμάκων (εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, κ.ά.) προέρχονται από ανθρώπινες διεργασίες. Οι ενώσεις αυτές έχουν ως κύριο σκοπό να εξολοθρεύσουν τα διάφορα έντομα, μύκητες και ζιζάνια που καταλαμβάνουν τα φυτά. Χώροι αστικού πρασίνου επιβαρύνονται με υπολείμματα φυτοφαρμάκων, για την εξολόθρευση διάφορων ζιζανίων και εντόμων χωρίς να χρησιμοποιούνται ορθά, με αποτέλεσμα να ρυπαίνουν τις ευαίσθητες περιοχές όπως πάρκα και παιδότοπους (Huang et al. 2014; Schulz & Peall 2001). Επιπλέον, πολλές φορές τα φυτοφάρμακα μεταφέρονται επιφανειακά λόγω βροχής από άλλες περιοχές που χρησιμοποιούνται περισσότερο για αγροτικούς σκοπούς.

Οργανικά απόβλητα που παράγονται σε μη αστικές περιοχές μεταφέρονται σε αστικά εδάφη λόγω μετακίνησης εδαφικού υλικού ή αυτά μπορεί να προϋπήρχαν στην συγκεκριμένη περιοχή στην οποία έγινε επέκταση της αστικής ανάπτυξης (Anastasiou et al. 2014). Κάποια από αυτά μπορεί να είναι ζωικά απόβλητα, βιομηχανικά απόβλητα, οικιακά και εμπορικά που κατά συνέπεια έχουν σοβαρές επιπτώσεις στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα. Κύρια πηγή λοιπόν των οργανικών αποβλήτων είναι τα νοικοκυριά, η κτηνοτροφία και κάποιες βιομηχανίες.

Η ρύπανση αστικών εδαφών είναι ένα φαινόμενο που συζητείται ανα το παγκόσμιο, κυρίως για τις επιπτώσεις που επιφέρει στο περιβάλλον και στον άνθρωπο. Το έδαφος όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, είναι ένας αποδέκτης των τοξικών και επικίνδυνων χημικών ουσιών, όπου ανάλογα με το είδος και την γεωμορφολογία που έχει, οι ουσίες αυτές συμβάλλουν στην διαταραχή του φυσικού εδάφους (Πασαγιάννη 2013).

1.3.1 Επιπτώσεις ρύπανσης στο περιβάλλον

Η ανάπτυξη των βιομηχανικών πόλεων και η ταχεία ανάπτυξη του αστικού πληθυσμού επιδεινώνει τα οικολογικά προβλήματα που προκαλούνται από τον αέρα, τη μόλυνση του νερού και την μόνιμη συσσώρευση των ρύπων σε αστικά εδάφη (Kosheleva & Nikiforova 2016). Αδιαμφισβήτητα, οι επιπτώσεις που προκαλεί η ρύπανση σε αστικά εδάφη προκαλούν αναστάτωση στο οικοσύστημα, λόγω του βαθμού καταστρεπτικότητας του.

Η επιβάρυνση του εδάφους με διάφορες ουσίες που βλάπτουν το οικοσύστημα, έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της ισορροπίας του φυσικού οικοσυστήματος. Το έδαφος είναι ένας καλός δείκτης του επιπέδου της ρύπανσης του περιβάλλοντος από διάφορους ρύπους (Santorufu et al. 2012). Ρύποι που μπορεί να δράσουν καταστροφικά στο φυσικό περιβάλλον είναι τα βαρέα μέταλλα, τα φυτοφάρμακα, πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), τα οργανικά απόβλητα, οι ΠΑΥ και τα ραδιενεργά κατάλοιπα. Η συσσώρευση και η ανάμιξη κάποιων από αυτών των ρύπων επιφέρει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Κάποιες από τις επιπτώσεις που μπορεί να προκληθούν στο περιβάλλον, λόγω ρύπανσης του εδάφους σε αστικές περιοχές είναι αρχικά η υποβάθμιση της ποιότητας του εδάφους. Οι φυσικές, βιολογικές και χημικές διεργασίες που επιτελεί το έδαφος δεν έχουν την ικανότητα πλέον να λειτουργούν σωστά. Το ριζικό σύστημα δεν μπορεί να αναπτυχθεί σωστά, λόγω της έλλειψης θρεπτικών συστατικών με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η ανάπτυξη φυτών και δέντρων.

Η συσσώρευση επικίνδυνων ουσιών σε αστικά εδάφη μπορεί να επηρεάσει τις τροφικές αλυσίδες μέσω της βιολογικής συσσώρευσης. Τα βαρέα μέταλλα είναι από τους πιο επικίνδυνους ρύπους και αποτελούν σοβαρές απειλές για τα αστικά εδάφη (Santorufu et al. 2012). Οι ασπόνδυλοι οργανισμοί φαίνεται να επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό, εφόσον τα βαρέα μέταλλα συσσωρεύονται σε ορισμένους ιστούς του σώματός τους (Vijver et al. 2004). Η πρόσληψη υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων από τα φυτά μπορεί να οδηγήσει σε αρκετές ανωμαλίες όπως ασυνήθιστα μορφολογικά και φυσιολογικά χαρακτηριστικά, δυσμορφίες στα φυτά και αλλαγές στα είδη φυτών της περιοχής (Αναγνωστόπουλου 2015).

Τα οργανοχλωριούχα παρασιτοκτόνα και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) είναι επίμονοι οργανικοί ρύποι, οι οποίοι επιφέρουν αρνητικές συνέπειες στο περιβάλλον. Από την δεκαετία του 1930-1940 μέχρι και σήμερα η εκτεταμένη χρήση τους έχει οδηγήσει στην ρύπανση του αέρα, των υδάτινων επιφανειών, ιζημάτων, εδάφους και διάφορων οργανισμών

(Falandysz et al. 2001). Τα φυτοφάρμακα περιέχουν αρκετές ουσίες που είναι βλαβερές, οι οποίες μπορούν να καταστρέψουν την χλωρίδα και την πανίδα της συγκεκριμένης περιοχής που εκτίθενται. Τα PCBs είναι αρκετά επιζήμια, διότι δεν έχουν την τάση να βιοδιασπώνται στο περιβάλλον. Πολλά είδη ζώων και εντόμων εξαφανίζονται, λόγω του ότι οι ενώσεις αυτές βιοσυσσωρεύονται μέσω της τροφικής αλυσίδας. Οι ενώσεις των φυτοφαρμάκων μπορούν να προσκολληθούν σε πολλά είδη φυτών και να τα καταστρέψουν (Ντέμος 2014).

Έμμονοι οργανικοί ρύποι μπορούν επίσης να χαρακτηριστούν και οι ΠΑΥ. Είναι ενώσεις που όταν βρεθούν στο περιβάλλον προσροφώνται γρήγορα πάνω στα ατμοσφαιρικά σωματίδια και έπειτα μέσω της ξηρής ή υγρής απόθεσης, μεταφέρονται στο έδαφος και στα υδάτινα συστήματα, στα οποία οι ΠΑΥ συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς. Εξαιτίας της καρκινογόνου δράσης κάποιων ΠΑΥ, κυρίως του βενζο(α)πυρενίου (BaP), προκαλούνται αρκετές γενετοξικές διαταραχές και οξειδωτικές βλάβες στο DNA, με αποτέλεσμα να χάνονται αρκετά είδη ζωντανών οργανισμών (Kirso & Irha 1998; Taioli et al. 2007).

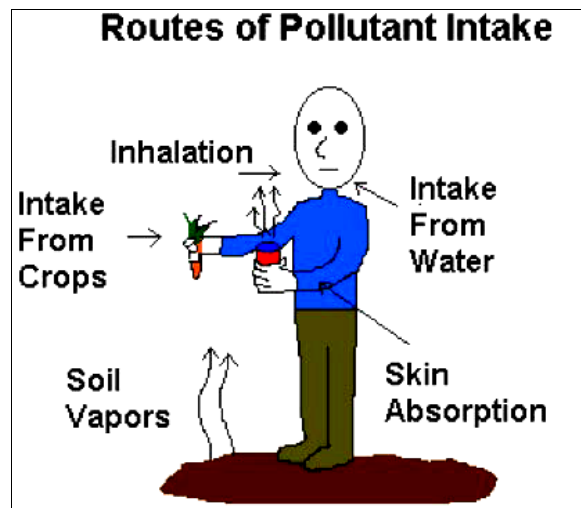
Τα οργανικά απόβλητα θεωρούνται επιβλαβής ρύποι για το περιβάλλον, εφόσον προέρχονται από κτηνοτροφία, βιομηχανίες τροφίμων, κ.ά. Όταν βρεθούν στο νερό, τα επίπεδα οξυγόνου μειώνονται με αποτέλεσμα να καταστρέφεται η υδρόβια ζωή (Ontario Waste Management Association 2013).

Αναμφίβολα, τα ραδιενεργά κατάλοιπα αποκτούν ιδιαίτερη σημασία στις αρνητικές επιπτώσεις που μπορούν να επιφέρουν στο περιβάλλον. Έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται στους ιστούς των φυτικών και ζωικών οργανισμών έχοντας ως αποτέλεσμα να επεκτείνονται σε όλη την τροφική αλυσίδα. Κατά κύριο λόγο αρκετά από αυτά έχουν μεγάλο χρόνο ζωής, με αποτέλεσμα να παραμένουν για χιλιάδες χρόνια στο οικοσύστημα. Γνωστό παράδειγμα είναι το πυρηνικό ατύχημα στο Τσερνομπίλ (1986). Τα ραδιενεργά κατάλοιπα του παραμένουν μέχρι και σήμερα στα εδάφη προκαλώντας αρκετά προβλήματα (McClain et al. 1999).

1.3.2 Επιπτώσεις στον άνθρωπο

Αδιαμφισβήτητα, οι επιπτώσεις από την ρύπανση του περιβάλλοντος μπορούν να είναι επιζήμιες για την ανθρώπινη υγεία. Αρκετοί ρύποι που καταφθάνουν στο έδαφος μπορούν να προκαλέσουν διάφορα προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία μέχρι και θάνατο. Οι άνθρωποι μπορούν να εκτεθούν σε αυτούς μέσω της διατροφής, του εδάφους, του νερού, αρκετών

εμπορικών προϊόντων και ίσως και μέσω της ατμόσφαιρας, στην περίπτωση που οι ρύποι είναι πτητικοί (Εικόνα 2).



Εικόνα 2: Κύκλος ζωής των ρύπων στον ανθρώπινο οργανισμό (Καρκαλέτσης 2005).

Η έκθεση του ανθρώπου σε ρυπασμένα εδάφη μέσω της διατροφής του οφείλεται κυρίως στην δημιουργία βιοσυσσωρευσης των ρύπων μέσω της τροφικής αλυσίδας. Οι περισσότεροι ρύποι έχουν την ικανότητα να βιοσυσσωρεύονται στα φυτά (π.χ. λαχανικά, φράουλες) και στα δέντρα (π.χ. πορτοκαλιές), με αποτέλεσμα όταν καταναλωθούν από τον άνθρωπο να του προκαλέσουν χρόνια προβλήματα και τοξικές αλληλεπιδράσεις. Παράλληλα, οι άνθρωποι μπορεί να έρθουν σε άμεση επαφή με το έδαφος μέσω της καλλιέργειας της γης, της κατασκευής κτιρίων και άλλων διεργασιών. Τα παιδιά που παίζουν σε πάρκα μπορούν κάλλιστα να έρθουν σε επαφή με το έδαφος και να εκτεθούν σε κίνδυνο.

Σημαντικός παράγοντας ρύπανσης του εδάφους είναι τα βαρέα μέταλλα, τα οποία μπορεί να προκαλέσουν χρόνιες ή οξείες βλάβες. Ένα παράδειγμα είναι ο ψευδάργυρος (Zn), ο οποίος όταν διαπεράσει στον άνθρωπο προκαλεί σοβαρά αναπνευστικά και γαστρεντερικά προβλήματα, όπως επίσης και καρδιακά, εγκεφαλικά και νεφρικά προβλήματα (Mercola & Droege 2003; Sabine & Griswold 2009). Πολλά προβλήματα υγείας μπορούν επίσης να προκληθούν από τους ΠΑΥ, οι οποίοι οδηγούν σε πνευμονικά και αναπαραγωγικά προβλήματα. Η ένωση βενζο(α)πυρένιο, θεωρείται η πιο καρκινογόνος ένωση από τους 16 ΠΑΥ και έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί καρκίνο των πνευμόνων και του δέρματος. Οι ΠΑΥ είναι τοξικοί κατά την εισπνοή, καθώς επίσης ερεθίζουν το αναπνευστικό σύστημα και το δέρμα (Καρκαλέτσης 2005).

Οι ενώσεις φυτοφαρμάκων είναι εξίσου επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία, διότι μπορούν να εισέλθουν σε διάφορα τρόφιμα και μέσω αυτών να εισβάλλουν στο ανθρώπινο σώμα. Μελέτες που έχουν γίνει, έδειξαν ότι αυτοί που εκτίθενται σε ενώσεις φυτοφαρμάκων βρίσκονται έμμεσα σε μεγάλο κίνδυνο πρόκλησης του καρκίνου (Repetto 1997). Επιπρόσθετα, οι αυξημένες συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν διαταραχές στο αναπαραγωγικό σύστημα, προβλήματα γονιμότητας στις γυναίκες, βλάβες στο ανοσοποιητικό και νευρικό σύστημα και γενικά να επηρεάσουν τα ζωτικά όργανα (π.χ. συκώτι) (Τράτσα 1998).

Η αποτέφρωση τοξικών και μη τοξικών αποβλήτων μπορεί να προκαλέσει εκπομπές ουσιών που μολύνουν την ατμόσφαιρα, το νερό και το έδαφος με σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Οι άνθρωποι που ζουν στην περιοχή γύρω από ένα χώρο αποτέφρωσης μπορούν να εκτεθούν σε αυτούς τους ρύπους εισπνέοντας τον μολυσμένο αέρα, πίνοντας μολυσμένο νερό και καταναλώνοντας μολυσμένες τροφές. Η μακροχρόνια έκθεση σε τέτοιου είδους ρύπους παρουσιάζει σημαντικές βλάβες όπως καρκίνο και χρόνια πνευμονικά νοσήματα. Η παραγωγή ραδιενεργών αποβλήτων από πυρηνικά εργοστάσια οδηγεί σε ρύπανση του περιβάλλοντος.

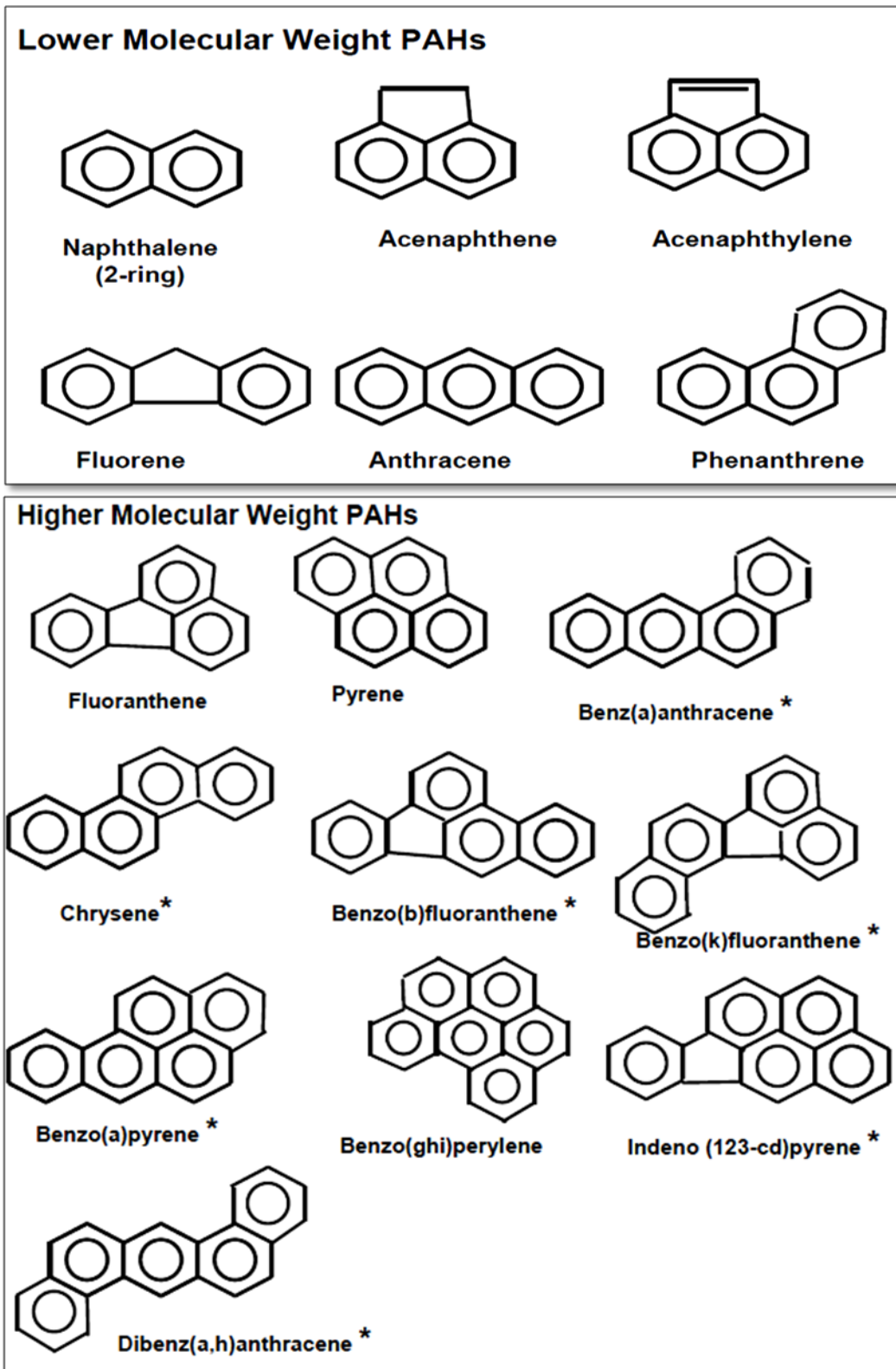
Η διασπορά των ραδιενεργών κατάλοιπων στο περιβάλλον μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την υγεία του ανθρώπου. Κάθε μια από τις χημικές ουσίες που περιλαμβάνονται στα ραδιενεργά κατάλοιπα έχει δική της βιοχημική δράση στον ανθρώπινο οργανισμό. Όλες οι ραδιενεργές ενώσεις είναι καρκινογόνες και κάθε μια έχει την ικανότητα να διασπάται στους ιστούς του ανθρώπινου οργανισμού προκαλώντας χρόνια προβλήματα, έχοντας επίσης μεγάλο χρόνο ημιζωής (Murray 1983)

2 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) είναι μια κατηγορία έμμοων οργανικών ρύπων, που παράγονται από την ατελή καύση οργανικού άνθρακα και εισέρχονται στο περιβάλλον είτε από φυσικές είτε από ανθρωπογενείς πηγές (Aichner et al. 2007; Πάκου 2010). Είναι οργανικές ενώσεις που αποτελούνται από δύο ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους στο μόριο τους, που μπορεί να βρίσκονται είτε σε σειρά είτε όχι και αποτελούνται από άτομα άνθρακα και υδρογόνου. (Γεωργάντα 2004; Καρκαλέτσης 2005).

Αξίζει να αναφερθεί ότι οι ΠΑΥ χαρακτηρίζονται από υψηλή υδροφοβικότητα. Έτσι λοιπόν λόγω της χαμηλής τους διαλυτότητας, έχουν την ικανότητα να προσροφώνται γρήγορα στα σωματίδια του εδάφους, κυρίως στην οργανική ύλη (Tang et al. 2005). Το γεγονός ότι περιέχουν δύο ή περισσότερους δακτυλίους φανερώνει ότι οι ΠΑΥ αποκτούν υψηλή σταθερότητα στην χημική τους δομή. Όσο περισσότεροι είναι οι δακτύλιοι στο μόριο, τόσο περισσότερο αυξάνεται η σταθερότητα της ένωσης. Λόγω της σταθερότητας που έχουν οι ΠΑΥ, θεωρούνται έμμονοι οργανικοί ρύποι στο περιβάλλον (Κεκές 2012; Tang et al. 2005).

Χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, όπου στην πρώτη ανήκουν οι ενώσεις που έχουν μικρό μοριακό βάρος, δηλαδή δεν έχουν περισσότερους από τέσσερις δακτύλιους (π.χ. ναφθαλίνη), ενώ στην δεύτερη ανήκουν οι ενώσεις που έχουν μεγαλύτερο μοριακό βάρος, έχοντας τέσσερις ή περισσότερους δακτυλίους (π.χ. βενζο(a)πυρένιο) (Εικόνα 2). Η Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US-EPA) χαρακτήρισε ότι οι ΠΑΥ ανήκουν στην λίστα με τους 16 ρύπους προτεραιότητας, οι οποίοι χωρίζονται σε καρκινογόνες και μη καρκινογόνες ενώσεις. Καρκινογόνες ενώσεις θεωρούνται συνήθως αυτές που έχουν μεγαλύτερο μοριακό βάρος, ενώ μη καρκινογόνες αυτές που έχουν μικρό μοριακό βάρος. Ιδιαίτερα, το βενζο(a)πυρένιο έχει χαρακτηριστεί ως η πιο καρκινογόνος ένωση από όλους τους ΠΑΥ (Edwards 1983).



Εικόνα 3: Χημική δομή των 16 ΠΑΥ χαμηλότερου και μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Εκείνοι που σημειώνονται με αστερίσκο (*), θεωρείται ότι έχουν καρκινογόνο δράση (CCME-Canadian council of ministers of the Environment 2010).

2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που έχουν οι ΠΑΥ ποικίλουν και ανάλογα με την κάθε ένωση μπορεί να διαφέρουν μεταξύ τους. Αρχικά, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ενώσεις αυτές βρίσκονται στην κατηγορία υδρογονανθράκων που έχουν χαμηλή πτητικότητα και υψηλά σημεία ζέσεως. Όταν βρίσκονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποκτούν κρυσταλλική στερεή μορφή. Επιπρόσθετα, λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους και της έλλειψης πολικών υποκαταστατών γίνονται δυσδιάλυτοι στο νερό. Η διαλυτότητα τους στο νερό μειώνεται όταν κάθε φορά αυξάνεται το μόριο κατά έναν βενζολικό δακτύλιο (Τερζή 2005). Είναι αρκετά λιπόφιλοι και ως εκ τούτου αυξάνεται η διαλυτότητα τους σε οργανικούς διαλύτες. Λόγω της λιπόφιλης φύσης τους έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται σε εκτεθειμένους οργανισμούς, όπως είναι οι ζωντανοί οργανισμοί και οι λιπώδεις ουσίες (π.χ. χουμικά οξέα).

Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (Kow), προσδιορίζει κατά πόσο οι ενώσεις είναι λιπόφιλες και ορίζεται ως η συγκέντρωση μιας ουσίας A στην οκτανόλη προς την συγκέντρωση της ίδιας ουσίας στο νερό (Lundstedt 2003; Κεκές 2012). Ο συντελεστής αυτός είναι σημαντικός για τις ενώσεις ΠΑΥ, εφόσον προσδιορίζει ποιες από αυτές είναι περισσότερο διαλυτές στην οργανική ύλη του εδάφους (Πίνακας 1). Οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ που διαλύονται στο νερό είναι αρκετά μικρές, λόγω του χαμηλού μοριακού βάρους που έχουν και μπορεί να είναι διαλυτοί σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Αντιθέτως, οι ενώσεις που έχουν μεγάλο μοριακό βάρος παρουσιάζουν μεγάλη υδροφοβικότητα και έτσι διαλύονται μόνο σε οργανικούς διαλύτες (Κεκές 2012). Επομένως, οι ποσότητες των ΠΑΥ που βρίσκονται στο έδαφος θα εξαρτώνται από την ποσότητα της οργανικής ύλης που θα υπάρχει.

Οι φυσικές ιδιότητες διαφέρουν ανάλογα με την μοριακή μάζα και την χημική δομή τους. Για παράδειγμα, καθώς αυξάνεται η μοριακή μάζα του μορίου, η τάση των ατμών μειώνεται, λόγω χαμηλής διαλυτότητας και μειωμένης ικανότητας του μορίου να διασπαστεί, έτσι είναι δύσκολο να μεταβεί στην αέρια φάση (Πίνακας 1) (Kim et al. 2013). Οι ΠΑΥ παρουσιάζουν και άλλες ιδιότητες όπως ευαισθησία στο φως, αντοχή στη θερμότητα, αγωγιμότητα, αντοχή στη διάβρωση και ικανότητα εκπομπής (Masih et al. 2010).

Έχουν λοιπόν την ικανότητα να φωτοδιασπώνται όταν διαλύονται στο νερό ή να προσροφώνται σε σωματίδια, καθώς εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Έχουν την ικανότητα να αντιδρούν με ρύπους στην ατμόσφαιρα και να σχηματίζουν άλλες ενώσεις

όπως νίτρο- ή δίνιτρο-ΠΑΥ και σουλφονικά οξέα. Όταν βρεθούν στο έδαφος οι ενώσεις αυτές αποδομούνται από τους μικροοργανισμούς.

Πίνακας 1: Κάποιες από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των 16 ΠΑΥ

ΠΑΥ	Αριθμός δακτύλιων	Μοριακό βάρος	Διαλυτότητα στο νερό(mg/L)	Τάση ατμών (Pa)	Log Kow
Naphthalene	2	128	31	1.0x10 ²	3.37
Acenaphthylene	3	152	16	9.0x10 ⁻¹	4.00
Acenaphthene	3	154	3.8	3.0x10 ⁻¹	3.92
Fluorene	3	166	1.9	9.0x10 ⁻²	4.18
Phenanthrene	3	178	1.1	2.0x10 ⁻²	4.57
Anthracene	3	178	0.045	1.0x10 ⁻³	4.54
Pyrene	4	202	0.13	6.0x10 ⁻⁴	5.18
Fluoranthene	4	202	0.26	1.2x10 ⁻³	5.22
Benzo[<i>a</i>]anthracene	4	228	0.011	2.8x10 ⁻⁵	5.91
Chrysene	4	228	0.006	5.7x10 ⁻⁷	5.91
Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	5	252	0.0015	-	5.80
Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	5	252	0.0008	5.2x10 ⁻⁸	6.00
Benzo[<i>a</i>]pyrene	5	252	0.0038	7.0x10 ⁻⁷	5.91
Dibenzo[<i>a,b</i>]anthracene	6	278	0.0006	3.7x10 ⁻¹⁰	6.75
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	6	276	0.00019	-	6.50
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	6	276	0.00026	1.4x10 ⁻⁸	6.50

Πηγή: Lundstedt, 2003

Επιπρόσθετα, αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζονται από υψηλό σημείο τήξης και υψηλό σημείο βρασμού. Το σημείο τήξης ποικίλει ανάλογα με την ιδιαιτερότητα της ένωσης και ξεπερνά τους 100 °C, με εξαίρεση τις ενώσεις που έχουν χαμηλό μοριακό βάρος. Το σημείο βρασμού των ΠΑΥ ξεπερνά τους 200 °C και αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους, δηλαδή όσο πιο μεγάλο είναι το μόριο, τόσο μεγαλύτερη θερμοκρασία χρειάζεται για να αεριοποιηθεί (Καρκαλέτσης 2005; Κεκές 2012).

Επιπρόσθετα, οι ενώσεις των ΠΑΥ είναι σχετικά αδρανείς και συμμετέχουν σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης και όχι προσθήκης. Η συγκεκριμένη αντίδραση δύσκολα πραγματοποιείται στους ΠΑΥ, σε σχέση με τους μονοκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Επικρατούν μόνο τα σταθερότερα ενδιάμεσα σύμπλοκα, που είναι τα προϊόντα της αντίδρασης, για να διατηρούνται οι περισσότεροι δακτύλιοι (Χελιώτη-Χατζηδημητρίου 2015).

Η δραστηριότητα σε κάθε ΠΑΥ είναι διαφορετική, λόγω της δομής και του αρωματικού τους χαρακτήρα. Επομένως η τάση για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αυξάνει καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος της κάθε ένωσης. Επίσης, με την αύξηση του μοριακού βάρους των ΠΑΥ η τοξικότητα τους μειώνεται (Καρκαλέτσης 2005).

2.2 Πηγές απελευθέρωσης των ΠΑΥ στα αστικά εδάφη

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι ΠΑΥ είναι ενώσεις που παράγονται κατά την διαδικασία καύσης ορυκτών καυσίμων, κυρίως του άνθρακα. Όσον αφορά την ρύπανση σε αστικά εδάφη, οι πηγές απελευθέρωσης των ΠΑΥ είναι κυρίως ανθρωπογενής προέλευσης, αλλά υπάρχουν και οι φυσικές πηγές οι οποίες αφορούν περισσότερο τις αγροτικές περιοχές. Ως φυσικές πηγές ρύπανσης μπορούν να θεωρηθούν οι πυρκαγιές δασών και βοσκοτόπων, οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η αποσύνθεση οργανικού κλάσματος (Haritash & Kaushik 2009). Οι ανθρωπογενείς πηγές μπορεί να είναι είτε κινητές είτε σταθερές.

Στις κινητές πηγές κατατάσσονται οι εκπομπές καυσαερίων από τα μέσα μεταφοράς. Η παρουσία των ΠΑΥ σε αυτές τις εκπομπές οφείλεται στην περιεκτικότητα των καυσίμων σε αρωματικές ενώσεις, οι οποίες διευκολύνουν την σύνθεση των ΠΑΥ. Η συγκέντρωση του μολύβδου μέσα στην βενζίνη μειώθηκε αρκετά, λόγω της επικινδυνότητας του. Έτσι, προστέθηκε η αντίστοιχη ποσότητα των υδρογονανθράκων για να διατηρηθεί ο απαιτούμενος αριθμός οκτανίων. Η προσθήκη αυτή οδήγησε σε αύξηση των εκπομπών ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα και την επέκτασή τους στο έδαφος (Baek et al. 1991; Κουϊμτζής et al. 1998). Χωρίς αμφιβολία, καύσιμα που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις αρωματικών ενώσεων και μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα, περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις ΠΑΥ, το οποίο οδηγεί σε αυξημένες εκπομπές ΠΑΥ (Κεκές 2012).

Στις σταθερές πηγές περιλαμβάνονται κυρίως οι βιομηχανικές και οι οικιακές διεργασίες. Οι βιομηχανικές διεργασίες περιλαμβάνουν τις εκπομπές από πετρελαιοκίνητες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, από καθαρισμό πετρελαίου, από παραγωγή πίσσας, άνθρακα, κόκ και ασφάλτου, από αποτεφρωτήρες ή καύση αποβλήτων σε χωματερές, από παραγωγή λιπασμάτων, από παραγωγή τσιμέντου και αλουμινίου και από παραγωγή ελαστικών (Καρκαλέτσης 2005; Τερζή 2005). Εκτός από τις βιομηχανικές διεργασίες, οι οικιακές διεργασίες όπως η καύση ξύλου και πετρελαίου σε τζάκια για θέρμανση τον χειμώνα οδηγούν σε αυξημένες εκπομπές ΠΑΥ. Γενικά, αρκετά καύσιμα όπως το ξύλο, το κάρβουνο και το πετρέλαιο που χρησιμοποιούνται για τις ανθρώπινες ανάγκες όπως μαγείρεμα και θέρμανση απελευθερώνουν αρκετά είδη επικίνδυνων ουσιών στις οποίες ένα μεγάλο μέρος το καταλαμβάνουν οι ΠΑΥ (Καρκαλέτσης 2005; Κεκές 2012; Τερζή 2005; Haritash & Kaushik 2009). Η καύση αστικών απορριμμάτων, χόρτων, φύλλων κ.α. σε ανοιχτούς χώρους αποτελεί σημαντική πηγή των ΠΑΥ.

2.3 Συμπεριφορά των ΠΑΥ σε αστικά εδάφη

Οι ενώσεις ΠΑΥ που καταλήγουν στα αστικά εδάφη, έχουν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από άλλα εδάφη, εξαιτίας των ανθρωπογενών πηγών. Η ικανότητα προσρόφησης τους σε σωματίδια του εδάφους οφείλεται στη σταθερή χημική δομή που έχουν, καθώς επίσης και στην υψηλή διαλυτότητα τους στην οργανική ύλη του εδάφους. Η απορρόφηση των ΠΑΥ στην οργανική ύλη συμβάλλει στην διαδικασία της υποβάθμισης των εδαφών. Επομένως, έχουν αρνητική επίδραση στα εδάφη.

Η επίδραση της ρόφησης των ενώσεων στην οργανική ύλη, αυξάνεται με την αύξηση των αριθμών δακτυλίων του βενζολίου, δεδομένου ότι συνεπάγεται αύξηση στην λιποφιλικότητα των ενώσεων των ΠΑΥ. Έχει αποδειχθεί ότι η ικανότητα αποικοδόμησης και εκχύλισης των οργανικών ενώσεων μειώνεται με τον χρόνο που έχουν έρθει σε επαφή με το έδαφος, γνωστό ως το φαινόμενο της γήρανσης. Η γήρανση του εδάφους αποτελεί αποτέλεσμα της αργής διάχυσης στην οργανική ύλη του εδάφους, καθώς και άλλοι μηχανισμοί περιλαμβάνουν τον σχηματισμό των δεσμευμένων υπολειμμάτων και την φυσική παγίδευση μέσα σε μικροπόρους του εδάφους (Lundstedt 2003).

Οι διαδικασίες αυτές βιοαποικοδομούν τους ρύπους και μειώνουν την τοξικότητα τους στο έδαφος, με αποτέλεσμα την μείωση της ποσότητας που είναι διαθέσιμη για πρόσληψη από τους ζωντανούς οργανισμούς (Lundstedt 2003). Επομένως, όταν οι ΠΑΥ έχουν χαμηλό μοριακό βάρος (2-3 βενζολικούς δακτυλίους), η αποδόμηση τους γίνεται εύκολα από αερόβιους μικροοργανισμούς, ενώ αυτοί που έχουν μεγάλο μοριακό βάρος (4-6 δακτυλίους), η αποδόμηση τους γίνεται δύσκολα (Πάκου 2010). Λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου που περιέχεται στα αστικά εδάφη, η βιοαποδόμηση των ΠΑΥ γίνεται ακόμα πιο δύσκολα, με αποτέλεσμα να παραμένουν για αρκετό χρονικό διάστημα στο έδαφος, ή να οδηγούνται στα υπόγεια ύδατα και στην ατμόσφαιρα μέσω εξάτμισης.

2.4 Τοξικότητα των ΠΑΥ

Η τοξικότητα είναι η ικανότητα που έχει μια ουσία, ώστε να προκαλεί σοβαρές βλάβες σε ζωντανούς οργανισμούς, με αποτέλεσμα να προκαλούνται καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες δράσεις ή ακόμα και φαινόμενα τερατογένεσης (Τερζή 2005). Οι επιπτώσεις από την έκθεση

σε μια επικίνδυνη ουσία εξαρτώνται κυρίως από την δόση, την διάρκεια, τον τρόπο έκθεσης, τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες που έχει (Fay et al. 1999).

Γενικά, οι ενώσεις των ΠΑΥ έχουν την ικανότητα να εμφανίζουν χαμηλά επίπεδα οξείας τοξικότητας για τον άνθρωπο. Με την αύξηση του μοριακού βάρους των ενώσεων, η οξεία τοξικότητα των ΠΑΥ αυξάνεται. Με την εισπνοή κάποιων ενώσεων των ΠΑΥ, προκαλείται το φαινόμενο οξείας τοξικότητας που έχει συμπτώματα όπως ναυτία, πονοκεφάλους, εμετούς και εφίδρωση. Η συνεχόμενη επαφή τους με την επιφάνεια του δέρματος, μπορεί να προκαλέσει δερματίτιδες (Fay et al. 1999). Μέσω του νερού και της κατάποσης του φαγητού, τα σωματίδια σκόνης και εδάφους, που περιέχουν ΠΑΥ, μπορούν να εισέλθουν στο ανθρώπινο σώμα, προκαλώντας διάφορα προβλήματα.

Σε πειραματικά εργαστήρια, πραγματοποιήθηκε η χρόνια έκθεση των πειραματόζωων σε ενώσεις των ΠΑΥ, στα οποία εμφανιστήκαν τοξικές δράσεις στο αναπαραγωγικό, καρδιαγγειακό και ανοσοποιητικό σύστημα μέχρι και την εμφάνιση του καρκίνου. Επίσης, οι ΠΑΥ μπορεί να προκαλέσουν ενδοκρινικές διαταραχές και προβλήματα γονιμότητας. Τα συγκεκριμένα πειράματα έγιναν για σύγκριση με την έκθεση του ανθρώπου στις ενώσεις αυτές (Τερζή 2005). Οι ενώσεις των ΠΑΥ που θεωρούνται ως καρκινογόνες έχουν προκαλέσει όγκους σε πειραματόζωα μέσω της εισπνοή τους σε αυτές, ή ακόμα μέσω της διατροφής τους. Μελέτες που έχουν γίνει για τον άνθρωπο έδειξαν ότι τα άτομα που εκτίθενται μέσω της αναπνοής ή μέσω της επαφής με το δέρμα για μεγάλο χρονικό διάστημα σε μείγματα που περιέχουν ΠΑΥ, οδήγησαν στην ανάπτυξη του καρκίνου (Fay et al. 1999).

Από την στιγμή που εισέρχονται στον οργανισμό, αρχίζουν να κατανέμονται στους διάφορους λιπώδεις ιστούς και υπάρχουν πολλοί παράγοντες που καθορίζουν την επίδραση τους. Κάποιοι από αυτούς τους παράγοντες μπορεί να είναι ο χρόνος και ο τρόπος έκθεσης στους ΠΑΥ, η ηλικία και το φύλο του ανθρώπου (Awata et al. 1998).

2.5 Όρια των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ στο έδαφος

Σε αστικές περιοχές τα επίπεδα συγκεντρώσεων των ενώσεων των ΠΑΥ είναι προφανώς μεγαλύτερα και αυτό αποδεικνύεται μέσα από διάφορες έρευνες και δειγματοληψίες που έγιναν από αγροτικές και αστικές περιοχές. Σε αγροτικές περιοχές τα παρατηρούμενα επίπεδα συγκεντρώσεων των ΠΑΥ στο έδαφος, μακριά από μεγάλους αυτοκινητόδρομους

κυμαίνονταν μεταξύ 0,01-10 mg/kg. Αντιθέτως, σε αστικές περιοχές οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ κυμαίνονταν μεταξύ 1-100 mg/kg. Επίσης, ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ κοντά σε πεζοδρόμια βρέθηκε να είναι 21,9 ppm των συνολικών ΠΑΥ, ενώ μακριά από τα πεζοδρόμια η συγκέντρωση των συνολικών ΠΑΥ βρέθηκε να είναι 8,3 ppm (Teaf 2008).

Η Ολλανδία είναι η χώρα πρωτοπόρος σε όλη την Ευρώπη, διότι από το 1976 είχε εντάξει την προστασία του εδάφους στην εθνική περιβαλλοντική πολιτική της. Την περίοδο του 1994 άρχισε να αναθεωρεί τα μέγιστα αποδεκτά όρια ρύπανσης εδαφών και υπόγειων υδάτων. Στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται οι πρόσφατες τιμές που θεσπίστηκαν την περίοδο του 1994-2000 (Πίνακας 2). Για τις ενώσεις ΠΑΥ δεν υπάρχουν μέγιστα αποδεκτά όρια, παρά μόνο για το σύνολο των ΠΑΥ. Η υπέρβαση της τιμής τους (intervention values-τιμές επέμβασης) αποτελεί ένδειξη σοβαρής ρύπανσης των εδαφών. Επίσης, στον πίνακα φαίνεται ξεκάθαρα η τιμή στόχος (target value) ίση με 1 mg/kg για το σύνολο των ΠΑΥ, η οποία όταν ξεπεραστεί, δηλώνει ότι τα εδάφη έχουν ελαφριάς έως μέτριας μορφής ρύπανσης. Η μέγιστη τιμή σε βιομηχανικές περιοχές, σύμφωνα με το πρότυπο της Ολλανδίας καθορίστηκε να είναι 40 mg/kg, ενώ σε οικιστικές περιοχές καθορίστηκε να είναι 6,8 mg/kg. Οι μέγιστες τιμές δεν είναι όμως πάντα οι ίδιες και τις περισσότερες φορές διαφέρουν, λόγω της διαφορετικότητας των εδαφών. Η διαφορετικότητα των εδαφών οφείλεται στην ποσότητα της οργανικής ύλης και της αργίλου. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, για τις μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων των ΠΑΥ, σύμφωνα με το πρότυπο της Ολλανδίας, η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ύλη είναι 10 % και σε άργιλο 25 % (Lamé et al. 2014).

Πίνακας 2: Μέγιστα αποδεκτά όρια ρύπανσης του εδάφους στην Ολλανδία την περίοδο 1994-2000.

Ενώσεις ΠΑΥ	Target value (mg/kg)	Intervention values (mg/kg)
Ναφθαλίνο	-	-
Ανθρακένιο	-	-
Φαινανθρένιο	-	-
Φλουορανθένιο	-	-
Χρυσένιο	-	-
Βενζο(a)ανθρακένιο	-	-
Βενζο(a)πυρένιο	-	-
Βενζο(k)φλουορανθένιο	-	-
Ινδενο(1,2,3-cd) πυρένιο	-	-
Βενζο(g,h,i)περυλένιο	-	-
Σύνολο ΠΑΥ (10 ουσίες)	1	40

Πηγή: Dutch Target and Intervention values, 2000

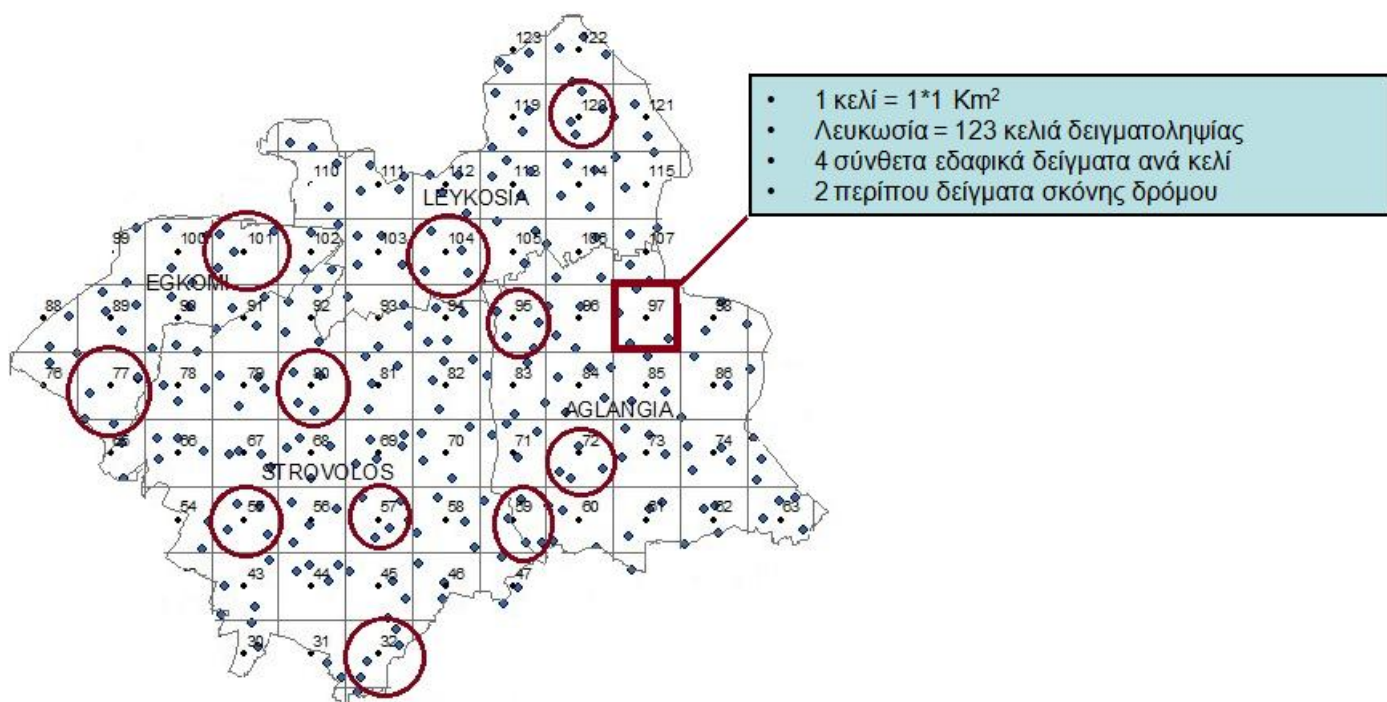
3 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης των 16 ΠΑΥ ξεχωριστά σε αστικά δείγματα εδάφους από περιοχές Στροβόλου, Αγλαντζιά, Έγκωμης και Κέντρου Λευκωσίας. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι εκχύλισης, η μέθοδος Soxhlet και η μέθοδος ανακίνησης, με σκοπό να βρεθεί η καταλληλότερη και η γρηγορότερη για την εκχύλιση των ΠΑΥ από το έδαφος. Συγκεκριμένα, η εκχύλιση των ΠΑΥ από τα δείγματα αστικού εδάφους έγινε με την μέθοδο της ανακίνησης. Παράλληλα, κατά την διαδικασία της εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν οι διαλύτες ακετόνη και διχλωρομεθάνιο (DCM), ενώ στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε το εξάνιο, ο οποίος είναι οργανικός διαλύτης, με αποτέλεσμα να διαλύονται εύκολα οι οργανικές ουσίες (ΠΑΥ) σε αυτόν.

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

4.1 Δειγματοληψία εδάφους

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε διάφορες περιοχές τις Λευκωσίας. Τα δείγματα εδάφους λήφθηκαν κυρίως από την Έγκωμη, τον Στρόβολο, την Αγλαντζιά και το κέντρο της Λευκωσίας. Στον χάρτη φαίνονται ξεκάθαρα οι περιοχές δειγματοληψίας, οι οποίες είναι κυκλωμένες με σκούρο κόκκινο χρώμα (Εικόνα 4). Κάθε περιοχή δειγματοληψίας (κελί) που είναι κυκλωμένη, περιέχει 4 δείγματα. Μετά την δειγματοληψία τα δείγματα οδηγήθηκαν στο εργαστήριο για την ανάλυση τους και συγκεκριμένα για την εύρεση πιθανής ύπαρξης των ΠΑΥ στα συγκεκριμένα αστικά εδάφη.



Εικόνα 4: Χάρτης των περιοχών δειγματοληψίας .

4.2 Μέτρηση εδαφικής υγρασίας

Χρησιμοποιήθηκαν 3 πορσελάνινες κάψες για 3 δείγματα αστικού εδάφους από περιοχές της Λευκωσίας για να γίνει η μέτρηση της εδαφικής υγρασίας. Αρχικά, ζυγίστηκαν οι κάψες χωρίς το δείγμα εδάφους και έπειτα ζυγίστηκε το βάρος της κάθε κάψας μαζί με το έδαφος. Ζυγίστηκαν 5 g εδάφους για τα 3 δείγματα ξεχωριστά και έπειτα τοποθετήθηκαν στον

φούρνο σε θερμοκρασία 105 °C για 24 ώρες για να απομακρυνθεί η υγρασία από το έδαφος. Μετά την χρονική διάρκεια 24 ωρών, τα δείγματα ζυγίστηκαν ξανά. Η διαφορά στο συνολικό βάρος της κάψας-εδάφους, πριν και μετά την ξήρανση του εδάφους δια το αρχικό αντιστοιχεί στο ποσοστό υγρασίας του εδάφους. Η υγρασία του εδάφους βρέθηκε να είναι 2 %. Έτσι, υπολογίστηκε και το βάρος ξηρού εδάφους για κάθε δείγμα.

4.3 Εκχύλιση φαινανθρένιου (PHE)

Για να γίνει έλεγχος της τεχνικής που θα ήταν η καταλληλότερη για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ΠΑΥ στο έδαφος, χρησιμοποιήθηκε το PHE για τις δύο μεθόδους που ακολουθήθηκαν. Αρχικά, έγινε έλεγχος της μεθόδου εκχύλισης με το Soxhlet και έπειτα έγινε έλεγχος με την μέθοδο της ανακίνησης.

4.3.1 Παρασκευή δειγμάτων εδάφους-PHE

Ζυγίστηκαν 0.0275 g PHE, τα οποία μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL και έπειτα προστέθηκε η ακετόνη μέχρι την χαραγή. Ξεπλύθηκε καλά η κάψα που περιείχε το PHE με την ακετόνη και τα εκπλύματα μεταφέρθηκαν στην ογκομετρική φιάλη, έτσι ώστε να μεταφερθεί όλη η ποσότητα της ουσίας στο διάλυμα. Η ογκομετρική φιάλη ανακινήθηκε με σκοπό την καλή ανάμιξη των συστατικών και την διάλυση του PHE στην ακετόνη. Η συγκέντρωση του PHE στο διάλυμα ήταν 1,1 mg/L. Μεταφέρθηκαν 1,5 mL διαλύματος PHE/ακετόνη σε γυάλινο φιαλίδιο για να γίνει έλεγχος της πραγματικής συγκέντρωσης του PHE με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας.

Στην συνέχεια, ζυγίστηκαν 100 g εδάφους. Μεταφέρθηκε το 1/3 του εδάφους (περίπου 33,3 g) σε ένα γουδί, όπου στο συγκεκριμένο προστέθηκαν τα υπόλοιπα 23,5 mL από το διάλυμα ογκομετρικής φιάλης. Έγινε άλεση του μίγματος με το γουδοχέρι μέχρι να εξατμιστεί η ακετόνη και να προσκολληθεί το PHE στο έδαφος. Το έδαφος αφέθηκε για 30 λεπτά έως ότου εξατμιστεί πλήρως η ακετόνη. Η συγκέντρωση του PHE μέσα στο έδαφος βρέθηκε να είναι 258,5 μg PHE/g εδάφους.

Έπειτα, ζυγίστηκαν 5 g αυτού του εδάφους και παρασκευάστηκαν 12 δείγματα. Κάθε δείγμα εδάφους είχε τοποθετηθεί σε γουδί και παράλληλα προστέθηκε τόση ποσότητα θεικού νατρίου (NaSO₄), όση έπρεπε για να απομακρυνθεί η υγρασία από το έδαφος (περίπου 11 g

NaSO₄). Για την ολοκληρωμένη απομάκρυνση της υγρασίας και το σπάσιμο των κόκκων, το μίγμα εδάφους αλέστηκε με το γουδοχέρι και αφέθηκε για λίγο μέχρι να εξατμιστεί.

4.3.2 Εκχύλιση με την μέθοδο Soxhlet (SOX)

Η εκχύλιση με την μέθοδο Soxhlet (Ser 148-Solvent Extractor) είναι μια μέθοδος εκχύλισης, η οποία χρησιμοποιεί πολικούς και μη πολικούς διαλύτες ανάλογα με την περίπτωση ρυπασμένου εδάφους. Προτιμούνται πολικοί διαλύτες όπως η ακετόνη στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στα εδάφη είναι χαμηλές και οι ενώσεις αυτές είναι προσροφημένες στην επιφάνεια των σωματιδίων. Οι πολικοί διαλύτες χρησιμοποιούνται για να διαλύσουν τα συσσωματώματα (Berset et al. 1999). Η μέθοδος αυτή είναι χρονοβόρα και κάθε φορά εκχυλίζει 6 δείγματα.

Μεταφέρθηκαν, τα 6 από τα 12 δείγματα εδάφους που παρασκευάστηκαν, σε ειδικά φίλτρα, τα οποία τοποθετήθηκαν στο Soxhlet. Σε 3 ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν οι διαλύτες σε αναλογίες 30 mL ακετόνη και 30 mL εξάνιο και στα υπόλοιπα 3 ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν 30 mL ακετόνη και 30 mL DCM . Τα ποτήρια αυτά τοποθετήθηκαν στη συσκευή εκχύλισης κάτω ακριβώς από τα φίλτρα (Εικόνα 5). Σκοπός της συγκεκριμένης διαδικασίας ήταν να μεταφερθεί το PHE από το έδαφος στους διαλύτες μέσω των φίλτρων.



Εικόνα 5: Μεταφορά εδάφους μέσα στα φίλτρα (αριστερά). Δείγματα για εκχύλιση στο Soxhlet (δεξιά).

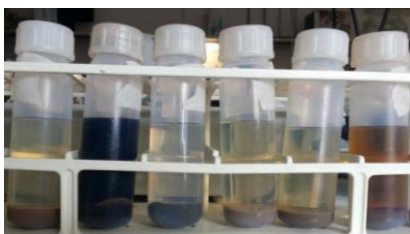
Στη συνέχεια, τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 25 mL, όπου σε κάθε μια από αυτές προστέθηκε εξάνιο μέχρι την χαραγή. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως και αφέθηκαν να εξατμιστούν σε θερμοκρασία δωματίου για λίγες ώρες. Όταν εξατμίστηκαν πλήρως, προστέθηκε σε κάθε ποτήρι ζέσεως 5 mL εξάνιο, διότι είναι οργανικός διαλύτης και έχει την ιδιότητα να δεσμεύει τις οργανικές ενώσεις. Αμέσως μετά, με την βοήθεια της σύριγγας λήφθηκαν 3 mL από το δείγμα και τοποθετήθηκε φίλτρο μπροστά από την σύριγγα με σκοπό να καθαριστεί το δείγμα από τα μικρά σωματίδια εδάφους. Το φιλτραρισμένο δείγμα τοποθετήθηκε σε φιαλίδια της GC και έπειτα έγινε η ανίχνευση του PHE στο έδαφος με την μέθοδο αέριας χρωματογραφίας (GC).

4.3.3 Εκχύλιση με την μέθοδο ανακίνησης

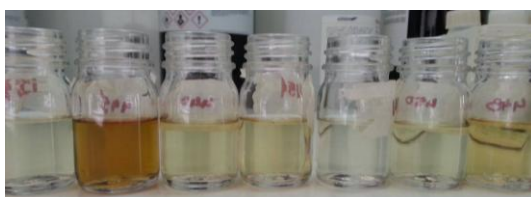
Σε σωλήνες teflon τοποθετήθηκαν τα υπόλοιπα 6 δείγματα εδάφους που ζυγίστηκαν προηγουμένως και έπειτα προστέθηκαν οι διαλύτες με τις αναλογίες 12,5 mL ακετόνη και 12,5 mL DCM σε 3 σωλήνες teflon, ενώ προστέθηκαν 12,5 mL ακετόνη και 12,5 mL εξάνιο σε άλλους 3 σωλήνες teflon. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο όργανο υπέρηχων κυμάτων (P-Selecta Ultrasons) για 30 λεπτά, στο οποίο προστέθηκε ποσότητα νερού. Η μεταφορά των υπέρηχων κυμάτων στα δείγματα γίνεται μέσω του νερού και προκαλούν διάφορες δονήσεις με σκοπό να σπάσουν τα συσσωματώματα κόκκων, για να μπορούν πιο εύκολα να απελευθερωθεί η PHE από το έδαφος.

Μετά το σπάσιμο των κόκκων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ανακίνησης. Η μέθοδος αυτή συμβάλλει στην περαιτέρω διάσπαση των κόκκων εδάφους και στην πιο εύκολη απομάκρυνση και αποκόλληση των ΠΑΥ από το έδαφος. Η ανακίνηση των δειγμάτων ρυθμίστηκε να είναι στις 150 στροφές (rpm) για 24 ώρες στο Mini orbital shaker.

Μετά το πέρας 24 ωρών, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην φυγόκεντρο τύπου sigma 6-16 K στο πρόγραμμα organic με ταχύτητα 4852 rpm, RCF (Relative centrifugal force) ίσο με 5000 °g και θερμοκρασία 18 °C για 30 λεπτά. Η φυγόκεντρος είχε σκοπό να διαχωρίσει το στερεό μέσο από το υπερκείμενο υγρό και να γίνει η μεταφορά των οργανικών ουσιών (ΠΑΥ) από το έδαφος στο υπερκείμενο (Εικόνα 6). Μετά από τη φυγοκέντριση λήφθηκαν 20 mL από το υπερκείμενο υγρό από κάθε δείγμα, τα οποία μεταφέρθηκαν σε γυάλινα δοχεία (Εικόνα 7). Τα δείγματα αυτά αφέθηκαν στον απαγωγό για 48 ώρες, έτσι ώστε να εξατμιστούν πλήρως.



Εικόνα 6: Διαχωρισμός υπερκείμενου υγρού από το στερεό μέσο μετά από φυγοκέντριση.



Εικόνα 7: Προετοιμασία διαλυμάτων μέσω μεταφοράς του υπερκείμενου υγρού σε γυάλινα δοχεία.

Έπειτα προστέθηκαν 5 mL εξάνιο στα δείγματα που εξατμίστηκαν, διότι κατά την εξατμισμό τους τα δείγματα άφησαν υπολείμματα πάνω στα τοιχώματα του γυάλινου δοχείου, τα οποία έπρεπε να υποστούν δόνηση στο Huma Twist vortex για να μεταφερθούν στο διαλύτη.

Αργότερα, λήφθηκαν 3 mL από κάθε δείγμα με την σύριγγα και τοποθετήθηκε φίλτρο το οποίο σκοπό είχε να φιλτράρει το δείγμα (Εικόνα 8). Η διαδικασία αυτή ακολουθείται με σκοπό την απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων και την προσκόλληση τους στο φίλτρο.

Το εξάνιο χρησιμοποιήθηκε γιατί είναι οργανικός διαλύτης και εύκολα διαλύονται οι οργανικές ουσίες (ΠΑΥ) σε αυτόν. Επίσης, ο αέριος χρωματογράφος έχει την ικανότητα να ανιχνεύει οργανικούς διαλύτες και γι' αυτό χρησιμοποιήθηκε το εξάνιο. Το καθαρό δείγμα που προέκυψε μεταφέρθηκε σε γυάλινα φιαλίδια, τα οποία εισάχθηκαν στον αέριο χρωματογράφο για την ανίχνευση των ΠΑΥ στα διάφορα δείγματα (Εικόνα 8).



Εικόνα 8: Μεταφορά των δειγμάτων σε γυάλινα φιαλίδια της GC, μέσω σύριγγας και φίλτρου.

4.3.4 Μέθοδος ανακίνησης σε διαφορετικές αναλογίες διαλυτών

Ζυγίστηκαν 5 g εδάφους και προστέθηκαν οι κατάλληλοι διαλύτες με συνολικό όγκο 25 mL. Επίσης, προστέθηκε το NaSO_4 σε ένα δείγμα εδάφους για να απομακρυνθεί η υγρασία. Στα υπόλοιπα δείγματα δεν προστέθηκε το NaSO_4 για να ερευνηθεί κατά πόσο η μέθοδος είναι αποτελεσματική χωρίς την επίδραση αυτού του παράγοντα. Πιο κάτω αναγράφονται οι προσθήκες που έγιναν από τους διαλύτες και το NaSO_4 :

1. 25 mL DCM+ NaSO_4
2. 20 mL DCM+5 mL ακετόνη
3. 25 mL εξάνιο
4. 25 mL ακετόνη
5. 6,25 mL ακετόνη+18,75 mL εξάνιο

Μετά την προσθήκη διαλυτών τα δείγματα τοποθετήθηκαν για 30 λεπτά στους υπέρηχους κυμάτων και έπειτα για 24 ώρες σε ανακίνηση. Τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για 30 λεπτά και ακολουθήθηκε η προετοιμασία δειγμάτων που αναφέρθηκε προηγουμένως, για την

εισαγωγή τους στον αέριο χρωματογράφο. Η πιο κατάλληλη αναλογία προσθήκης διαλυτών φάνηκε να είναι τα 20 mL DCM και 5 mL ακετόνης, μέσω των αποτελεσμάτων της αέριας χρωματογραφίας.

4.4 Εκχύλιση των ΠΑΥ από τα αστικά δείγματα εδάφους της Λευκωσίας

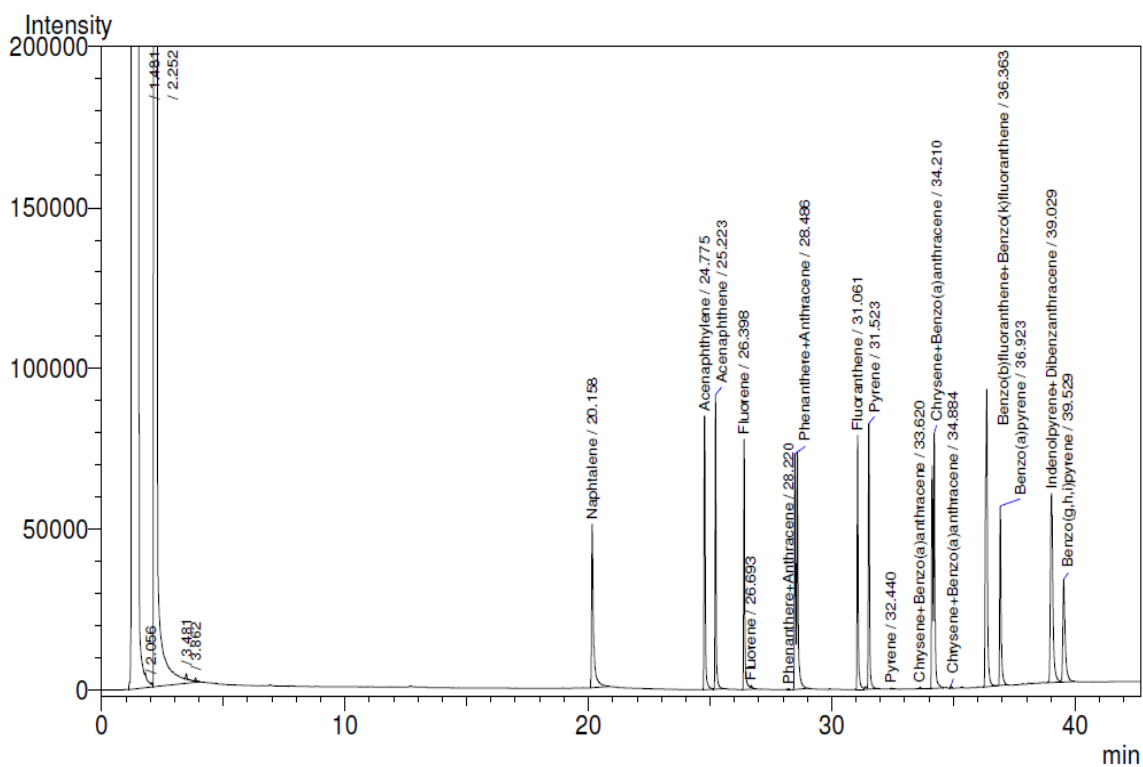
Μετά από τις μεθόδους που εξετάστηκαν για την εύρεση της καταλληλότερης μεθόδου που έπρεπε να ακολουθηθεί για την εκχύλιση των ΠΑΥ, η μέθοδος της εκχύλισης με ανακίνηση φάνηκε να είναι η πιο κατάλληλη. Ζυγίστηκαν 5 g από κάθε δείγμα εδάφους τα οποία μεταφέρθηκαν σε πλαστικούς σωλήνες Teflon. Μέσα στον απαγωγό έγινε η προσθήκη των διαλυτών και συγκεκριμένα μεταφέρθηκαν 20 mL DCM και 5 mL ακετόνης. Ακολουθήθηκε η μέθοδος της ανακίνησης όπως αναφέρθηκε πιο πάνω (4.3.3).

4.5 Μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας

Η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας χρησιμοποιείται για την ανίχνευση πτητικών ενώσεων ή για ενώσεις που καθίστανται πτητικές. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε τροποποιημένη μέθοδος του EPA 8100 για την ανάλυση των ΠΑΥ με την χρήση αέριου χρωματογράφου. Ο αέριος χρωματογράφος GC-2014 Shimadzu Gas Chromatograph που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση πρότυπου δείγματος που περιείχε 16 ΠΑΥ έχει ανιχνευτή τύπου ιονισμού φλόγας FID. Το φέρον αέριο που χρησιμοποιείται είναι το άζωτο (N₂) με συνολική ροή 18,8 mL/min, το οποίο αποτελεί την κινητή φάση στην στήλη.

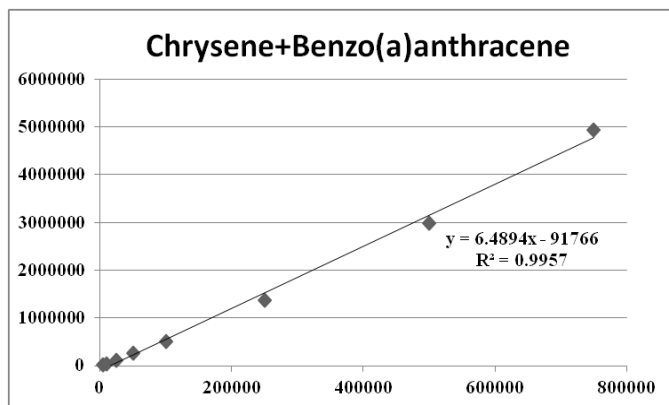
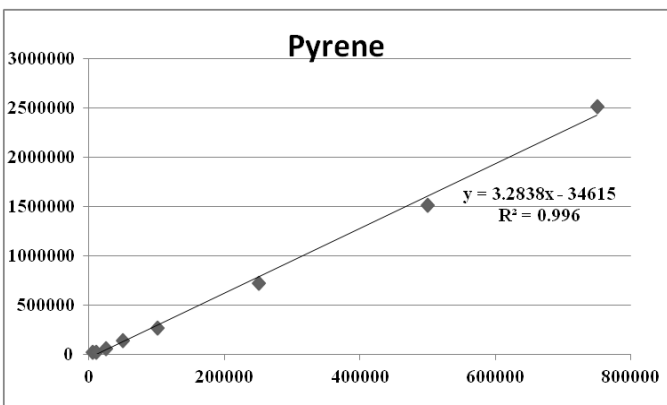
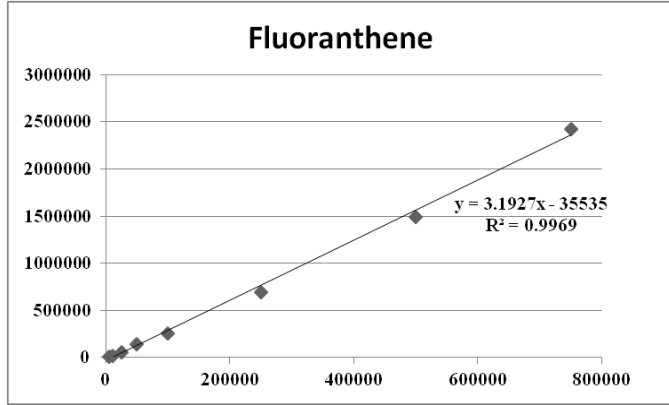
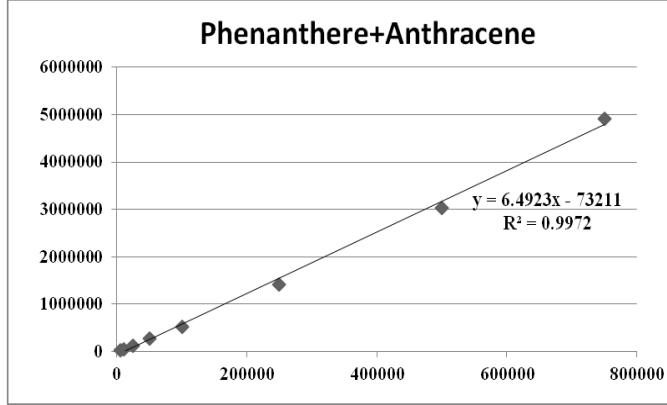
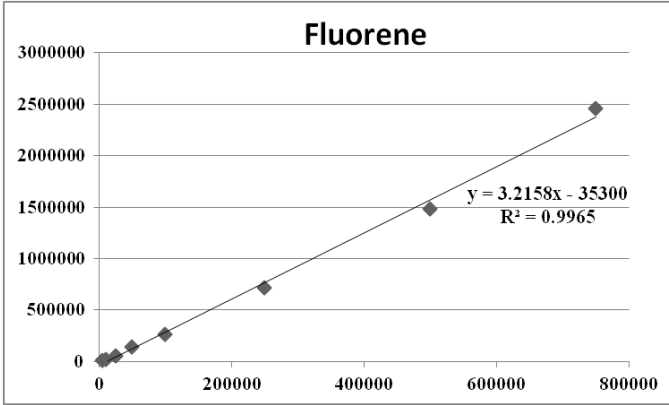
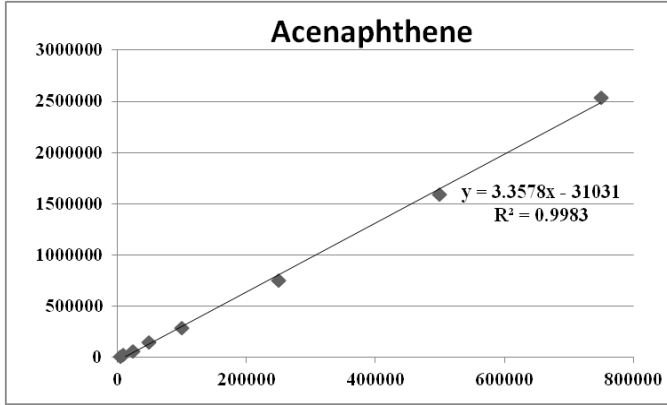
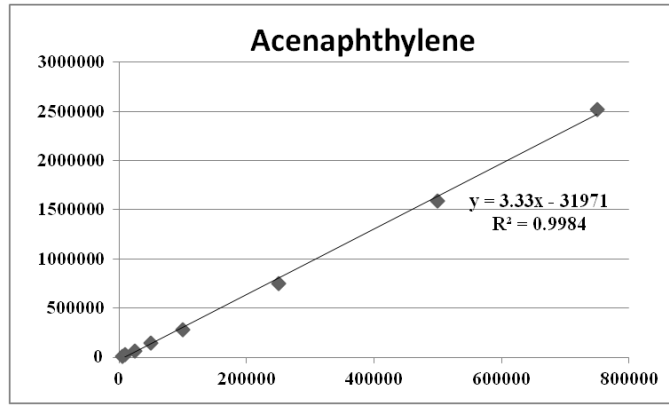
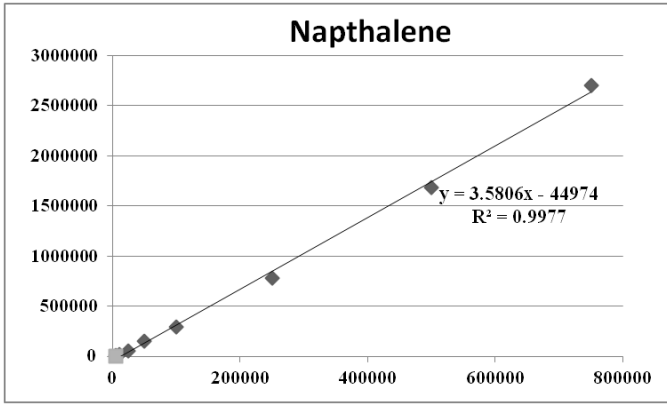
Η έκχυση του δείγματος γίνεται μέσω της μικροσύριγγας, μέσω της οποίας το δείγμα μεταφέρεται στην κορυφή της στήλης (Zebtron ZB-5), η οποία έχει μήκος 30 m διάμετρο 0,25 mm ID και πάχος φιλμ 0,25 μm. Το δείγμα στην συνέχεια με αύξηση της θερμοκρασίας εξατμίζεται. (Skoog et al. 2007). Ως κατώτατα και ανώτατα θερμοκρασιακά όρια της μεθόδου επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες 80 °C και 320 °C αντίστοιχα. Ο χρόνος παραμονής στους 80 °C καθορίστηκε στα 0 min ενώ ο αντίστοιχος χρόνος παραμονής στους 320 °C καθορίστηκε στα 5 min. Τα συστατικά του δείγματος παρασύρονται από το αδρανές αέριο κατά μήκος της στήλης και αρχίζουν να διαχωρίζονται.

Κατά την κίνηση του μίγματος μέσα στη στήλη πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των συστατικών του και στη συνέχεια η έκλουση τους και η καταγραφή της συγκέντρωσής τους στον ανιχνευτή FID (Skoog et al. 2007). Επομένως, προέκυψε το χρωματογράφημα των 16 ΠΑΥ με χρόνο έκλουσης 42,67 λεπτά (Γράφημα 1). Από τα προκύπτοντα εμβαδά των κορυφών για κάθε συγκέντρωση των ουσιών κατασκευάστηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης για κάθε μια ουσία, αφού παρασκευάστηκε το πρότυπο διάλυμα με τους 16 ΠΑΥ (Γράφημα 2).

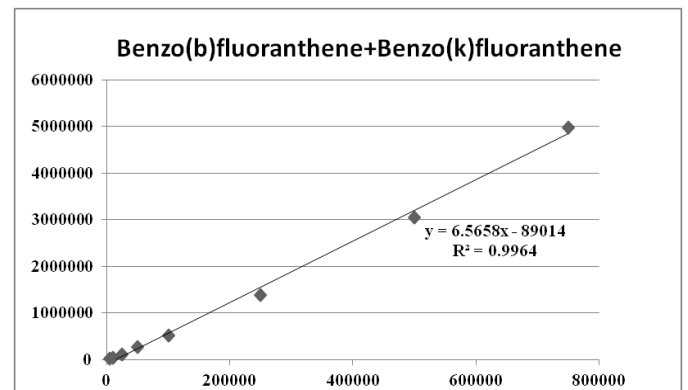
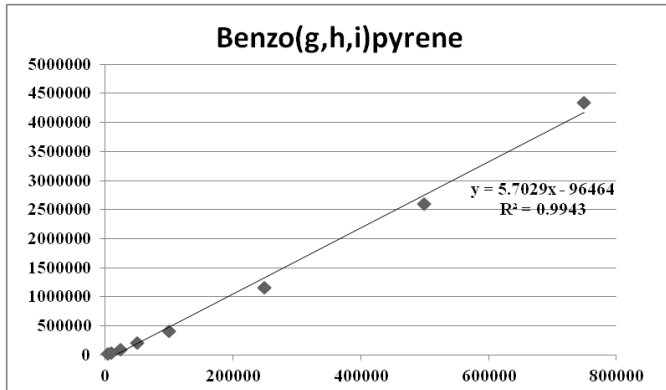
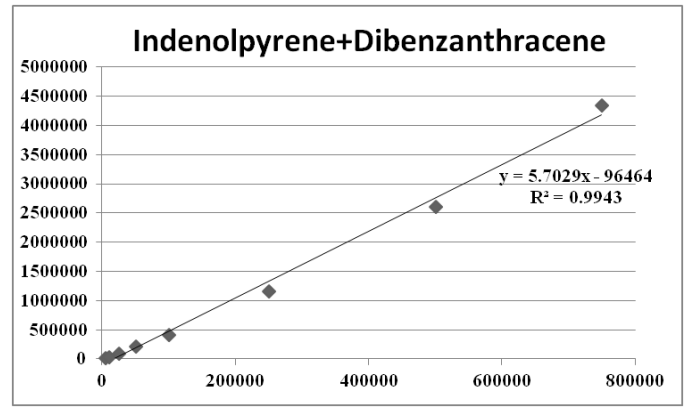
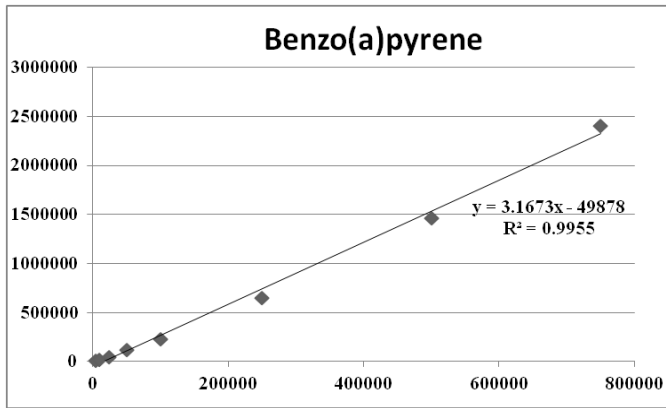


Γράφημα 1: Χρωματογράφημα με τις κορυφές των 16 ΠΑΥ σε συνάρτηση με τον χρόνο έκλουσής τους.

Area



Area



Συγκέντρωση ΠΑΥ (ppm)

Γράφημα 2: Καμπύλες βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των 16 ΠΑΥ με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας.

5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΥΤΗΣΗ

Μέσα από την ανάλυση ενός δείγματος που περιείχε τους 16 ΠΑΥ, με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας (GC) προέκυψαν οι καμπύλες βαθμονόμησης για τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης για κάθε ΠΑΥ ξεχωριστά. Ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) σε κάθε καμπύλη βαθμονόμησης φάνηκε να πλησιάζει αρκετά την ιδανική τιμή, την μονάδα (Γράφημα 2). Επομένως, με βάση τα αποτελέσματα αυτά, προέκυψαν οι συγκεντρώσεις του πρότυπου διαλύματος που περιείχε τους 16 ΠΑΥ.

Με βάση την μέθοδο που ακολουθήθηκε και την ανάλυση που έγινε, λήφθηκαν τα αποτελέσματα για κάθε περιοχή δειγματοληψίας του Στροβόλου, της Αγλαντζιάς, της Έγκωμης και του κέντρου Λευκωσίας. Οι περιοχές όπου έγινε η δειγματοληψία του εδάφους για τον Στρόβολο είναι οι περιοχές 32, 55, 57 και 80, όπου κάθε μια από αυτές περιείχε 4 σύνθετα εδαφικά δείγματα. Οι περιοχές όπου έγινε η δειγματοληψία στην Αγλαντζιά είναι οι περιοχές 59, 72 και 95 και οι περιοχές της Έγκωμης είναι οι 77 και 101. Τέλος, δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε επίσης στο κέντρο Λευκωσίας στις περιοχές 104 και 120. Συγκεκριμένα, μέσω των αποτελεσμάτων αυτών έχουν βρεθεί οι συγκεντρώσεις ΠΑΥ και κυρίως η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης για κάθε ένωση αλλά και για το σύνολο των ΠΑΥ σε όλες τις περιοχές (Πίνακας 3,4,5 και 6).

5.1 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στο Στρόβολο

Η συγκέντρωση ναφθαλίνιου κυμάνθηκε μεταξύ 0-46 $\mu\text{g/g}$, έχοντας ως μέγιστη τιμή ίση με 46,12 $\mu\text{g/g}$ από όλες τις περιοχές και συγκεκριμένα στην περιοχή 57-01. Η συγκέντρωση αυτή ξεπερνά τις υπόλοιπες τιμές των άλλων ενώσεων ΠΑΥ στην συγκεκριμένη περιοχή (Πίνακας 3). Σύμφωνα, με το νέο πρότυπο 2000, δεν καθορίστηκαν τα μέγιστα επιτρεπτά όρια για κάθε ένωση ΠΑΥ (Esdat Environmental Database Management Software 2000), εφόσον σε κάθε περιοχή το έδαφος διαφέρει. Επομένως, δεν είναι σίγουρο κατά πόσο είναι αποδεκτή η συγκεκριμένη τιμή του ναφθαλίνιου.

Το βενζο(α)πυρένιο, η ένωση που θεωρείται ότι έχει την μεγαλύτερη καρκινογόνα δράση, βρέθηκε να έχει μέγιστη συγκέντρωση ίση με 15,17 $\mu\text{g/g}$ από όλες τις περιοχές και κυρίως στην περιοχή 32-01 (Πίνακας 3). Συγκεκριμένα, η ένωση αυτή είναι αρκετά επικίνδυνη για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Έχει χρόνο ζωής που κυμαίνεται μεταξύ 160-680 μέρες,

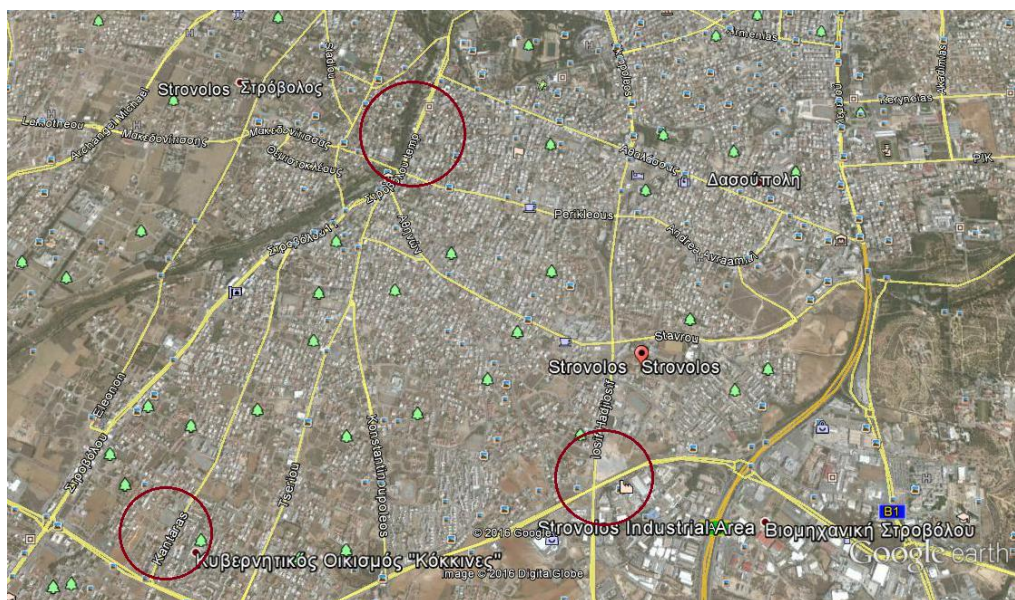
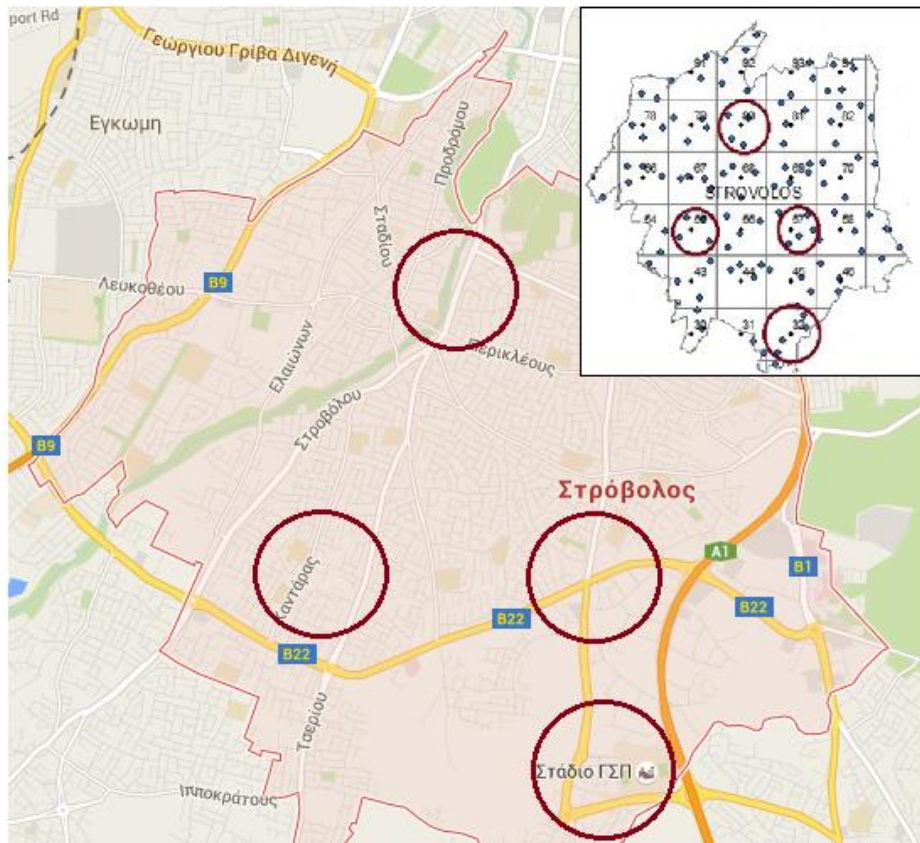
επομένως η χρόνια έκθεση του θα προκαλούσε και θάνατο. Με βάση το πρότυπο της Ολλανδίας 2000, δεν έχει καθοριστεί μέχρι στιγμής το μέγιστο και ελάχιστο επιτρεπτό όριο του βενζο(α)πυρένιου (Esdat Environmental Database Management Software 2000; Lamé et al. 2014). Η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης για κάθε ΠΑΥ, στην περιοχή Στροβόλου βρέθηκε να είναι 0 µg/g.

Όσον αφορά την συγκέντρωση του συνόλου των ΠΑΥ, η μέγιστη τιμή βρέθηκε να είναι 107,57 µg/g στην περιοχή 80-02 και η ελάχιστη 3,71 µg/g στην περιοχή 32-01 (Πίνακας 3). Σύμφωνα με το πρότυπο της Ολλανδίας η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του συνόλου των ΠΑΥ είναι 40 mg/kg ή µg/g, κάτι το οποίο δηλώνει ότι η τιμή 107,57 µg/g δεν είναι επιτρεπτή και άρα είναι αρκετά επικίνδυνη τόσο για τον άνθρωπο, όσο για το περιβάλλον. Η τιμή στόχος (target value) έχει καθοριστεί να είναι ίση με 1 µg/g και όταν ξεπεραστεί, τότε οι ΠΑΥ αρχίζουν να γίνονται επικίνδυνοι. Επομένως, η τιμή 3,71 µg/g ξεπερνά την τιμή στόχος και αρχίζει να θεωρείται επικίνδυνη για το περιβάλλον. Οι τιμές συγκεντρώσεων για κάθε ΠΑΥ, αλλά και για το σύνολο των ΠΑΥ σε κάθε περιοχή του Στροβόλου, φαίνονται ξεκάθαρα σε γραφικές παραστάσεις (Γράφημα 3 και 4).

Δεν είναι γνωστές οι ακριβείς περιοχές που έγιναν οι δειγματοληψίες, αλλά μπορούν να διευκρινιστούν περίπου από τον χάρτη (Εικόνα 9). Οι πιθανές δειγματοληψίες έγιναν κυρίως σε πάρκα (π.χ. πάρκο Αγίου Δημητρίου), στην βιομηχανική Στροβόλου και σε περιοχές με αυτοκινητόδρομους.

Πίνακας 3: Μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις ΠΑΥ για τον Στρόβολο.

ΠΑΥ	Μέγιστη συγκέντρωση (µg/g)	Ελάχιστη συγκέντρωση (µg/g)
Ναφθαλίλιο	46,12	0
Ακεναφθυλένιο	18,17	0
Ακεναφθένιο	13,53	0
Φλουορένιο	39,29	0
Φαινανθρένιο+ανθρακένιο	6,01	0
Φλουορανθένιο	5,74	0
Πυρένιο	0	0
Χρυσένιο+Βενζο(α)ανθρακένιο	3,65	0
Βενζο(β)φλουορανθένιο+Βενζο(κ)φλουορανθένιο	15,47	0
Βενζο(α)πυρένιο	15,17	0
Ινδενο(1,2,3- <i>c,d</i>)πυρένιο+Διβενζο(α,η)ανθρακένιο	1,17	0
Βενζο(γ,η,ι)περυλένιο	14,89	0
Σύνολο των ΠΑΥ	107,57	3,71



Εικόνα 9: Χάρτης των περιοχών Στροβόλου (Google Earth 2016d).

5.2 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην Αγλαντζιά

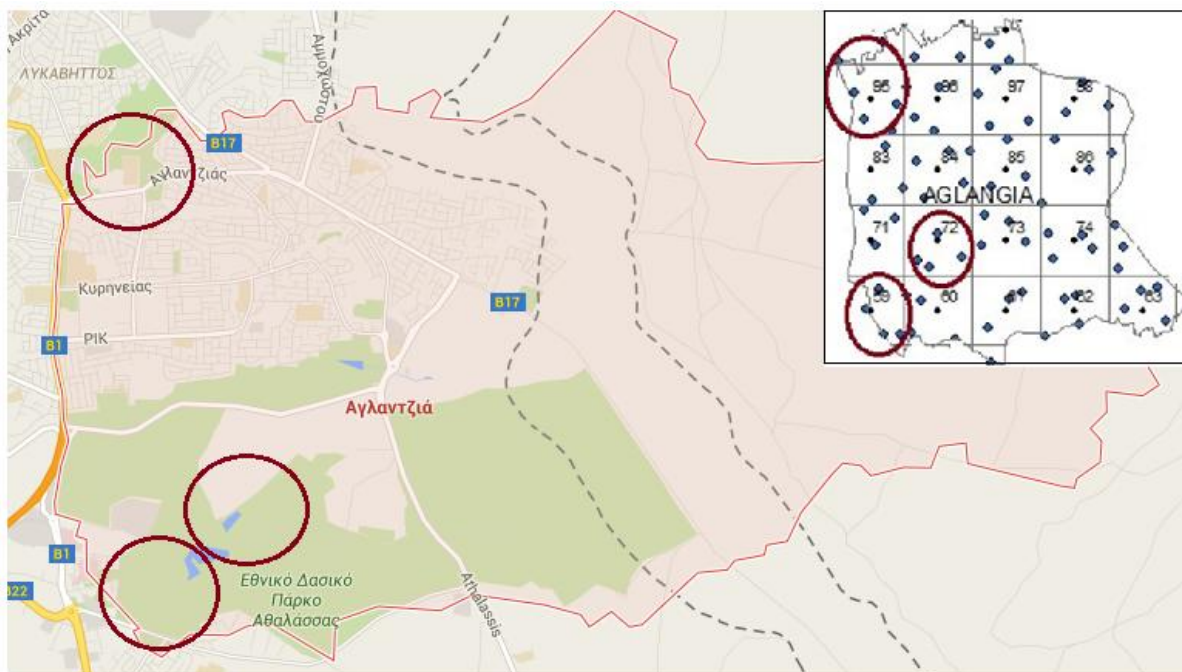
Η συγκέντρωση φλουορένιου κυμάνθηκε μεταξύ 0-128,37 $\mu\text{g/g}$, έχοντας ως μέγιστη τιμή ίση με 128,37 $\mu\text{g/g}$ απο όλες τις περιοχές και συγκεκριμένα στην περιοχή 72-01(Πίνακας 4). Η συγκέντρωση αυτή ξεπερνά τις υπόλοιπες τιμές των άλλων ενώσεων ΠΑΥ στην συγκεκριμένη περιοχή. Μέχρι στιγμής δεν έχει βρεθεί μέγιστη επιτρεπτή τιμή για την ένωση αυτή, όμως η συγκέντρωση είναι αρκετά υψηλή και κρίνεται επικίνδυνη.

Η συγκέντρωση του βενζο(α)πυρένιου κυμάνθηκε μεταξύ 0-23,56 $\mu\text{g/g}$, έχοντας ως μέγιστη τιμή ίση με 23,56 $\mu\text{g/g}$ απο όλες τις περιοχές και συγκεκριμένα στην περιοχή 95-01 (Πίνακας 4). Η τιμή αυτή είναι αρκετά υψηλή, παρόλο που δεν έχει βρεθεί το μέγιστο επιτρεπτό όριο. (Εικόνα 4 και 10).

Όσον αφορά την συγκέντρωση του συνόλου των ΠΑΥ, η μέγιστη τιμή βρέθηκε να είναι 215,72 $\mu\text{g/g}$ στην περιοχή 72-01 και η ελάχιστη 5,28 $\mu\text{g/g}$ στην περιοχή 72-02 (Πίνακας 4). Η τιμή 215,72 $\mu\text{g/g}$ κατατάσσεται στις μη επιτρεπτές τιμές, εφόσον το επιτρεπτό όριο είναι 40 $\mu\text{g/g}$ σύμφωνα με το πρότυπο της Ολλανδίας (Esdat Environmental Database Management Software 2000). Δεν φαίνεται ξεκάθαρα στον χάρτη ποιες είναι οι χρήσεις της συγκεκριμένης περιοχής 72-02 (Εικόνα 4 και 10). Σύμφωνα με τον χάρτη οι πιθανές δειγματοληψίες έγιναν κυρίως σε πάρκα, στην βιοτεχνική Αγλαντζιάς και σε περιοχές με αυτοκινητόδρομους (Εικόνα 10). Σε γραφικές παραστάσεις παριστάνονται οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές συγκεντρώσεων για κάθε ΠΑΥ, αλλά και για το σύνολο των ΠΑΥ σε κάθε περιοχή της Αγλαντζιάς (Γράφημα 5 και 6).

Πίνακας 4: Μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις ΠΑΥ για την Αγλαντζιά.

ΠΑΥ	Μέγιστη συγκέντρωση ($\mu\text{g/g}$)	Ελάχιστη συγκέντρωση ($\mu\text{g/g}$)
Ναφθαλίλιο	7,46	0
Ακεναφθυλένιο	52,73	0
Ακεναφθένιο	15,96	1,02
Φλουορένιο	128,37	0
Φαινανθρένιο+ανθρακένιο	22,43	0,24
Φλουορανθένιο	0,39	0
Πυρένιο	0	0
Χρυσένιο+Βενζο(α)ανθρακένιο	3,27	0
Βενζο(β)φλουορανθένιο+Βενζο(κ)φλουορανθένιο	11,82	0
Βενζο(α)πυρένιο	23,56	0
Ινδενο(1,2,3-c,d)πυρένιο+Διβενζο(α,h)ανθρακένιο	3,08	0
Βενζο(g,h,i)περυλένιο	10,87	0
Σύνολο των ΠΑΥ	215,72	5,28



Εικόνα 10: Χάρτης των περιοχών Αγλαντζιάς (Google Earth 2016a).

5.3 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην Έγκωμη

Την μεγαλύτερη συγκέντρωση από όλους τους ΠΑΥ είχε η ένωση βενζο(α)πυρένιο με μέγιστη τιμή ίση με 33,7 $\mu\text{g/g}$ και συγκεκριμένα στην περιοχή 101-02 (Πίνακας 5). Η συγκέντρωση αυτή ξεπερνά τις υπόλοιπες τιμές των άλλων ενώσεων ΠΑΥ στην συγκεκριμένη περιοχή. Δεν έχει καθοριστεί το μέγιστο επιτρεπτό όριο της συγκέντρωσης του βενζο(α)πυρένιου, αλλά η τιμή 33,7 $\mu\text{g/g}$ στην συγκεκριμένη περιοχή θεωρείται αρκετά υψηλή, εφόσον το βενζο(α)πυρένιο είναι η πιο καρκινογόνα ένωση. Η ένωση αυτή θα έπρεπε να έχει ως μέγιστο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης κάτω από 1 $\mu\text{g/g}$, λόγω της επικινδυνότητας της. Επίσης, το βενζο(α)πυρένιο είχε ως ελάχιστη συγκέντρωση την τιμή 0 $\mu\text{g/g}$.

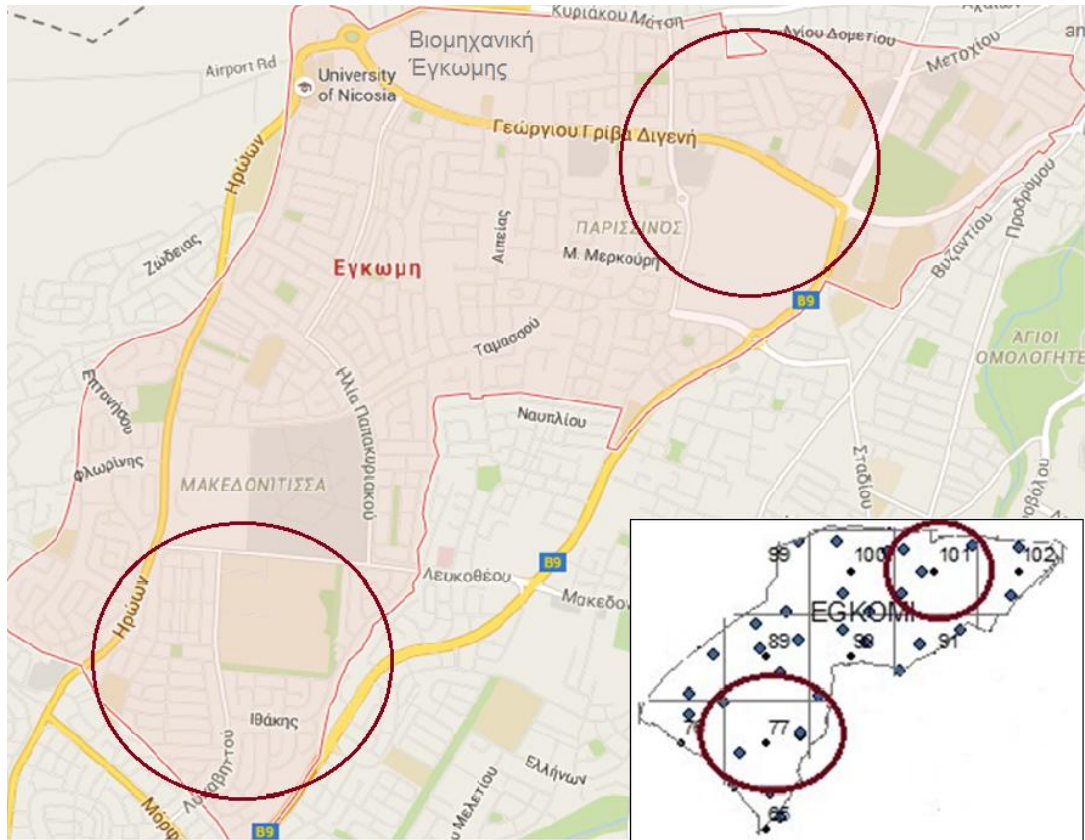
Ωστόσο, την πιο χαμηλή μέγιστη συγκέντρωση από όλους τους ΠΑΥ την είχαν το ακεναφθυλένιο, το φλουορανθένιο, το πυρένιο και το χρυσένιο+βενζο(α)ανθρακένιο, η οποία βρέθηκε να είναι ίση με 0 $\mu\text{g/g}$ (Πίνακας 5). Άρα, οι ενώσεις αυτές δεν είναι υπαρκτές στα εδάφη της Έγκωμης.

Όσον αφορά την συγκέντρωση του συνόλου των ΠΑΥ, η μέγιστη τιμή βρέθηκε να είναι 81,74 $\mu\text{g/g}$ στην περιοχή 101-02 και η ελάχιστη 7,74 $\mu\text{g/g}$ στην περιοχή 77-04 (Πίνακας 5).

Η τιμή 81,74 $\mu\text{g/g}$ κατατάσσεται στις μη επιτρεπτές τιμές, εφόσον το επιτρεπτό όριο είναι 40 $\mu\text{g/g}$ σύμφωνα με το πρότυπο της Ολλανδίας (Esdatt Environmental Database Management Software 2000) και άρα οι ΠΑΥ είναι αρκετά επικίνδυνοι στην συγκεκριμένη περιοχή. Οι ΠΑΥ μπορεί να προήλθαν από τις διάφορες δραστηριότητες της βιομηχανικής περιοχής της Έγκωμης (Εικόνα 4 και 11). Σε γραφικές παραστάσεις παριστάνονται οι τιμές συγκεντρώσεων για κάθε ΠΑΥ, αλλά και για το σύνολο των ΠΑΥ σε κάθε περιοχή της Έγκωμης (Γράφημα 7 και 8).

Πίνακας 5: Μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις ΠΑΥ της Έγκωμης.

ΠΑΥ	Μέγιστη συγκέντρωση ($\mu\text{g/g}$)	Ελάχιστη συγκέντρωση ($\mu\text{g/g}$)
Ναφθαλίνιο	2,58	0
Ακεναφθυλένιο	0	0
Ακεναφθένιο	5,12	0
Φλουορένιο	3,26	0
Φαινανθρένιο+ανθρακένιο	4,30	0,11
Φλουορανθένιο	0	0
Πυρένιο	0	0
Χρυσένιο+Βενζο(a)ανθρακένιο	0	0
Βενζο(b)φλουορανθένιο+Βενζο(k)φλουορανθένιο	23,95	0,99
Βενζο(a)πυρένιο	33,70	6,26
Ινδενο(1,2,3-c,d)πυρένιο+Διβενζο(a,h)ανθρακένιο	1,71	0
Βενζο(g,h,i)περυλένιο	16,48	0
Σύνολο των ΠΑΥ	81,74	7,74



Εικόνα 11: Χάρτης της Έγκωμης (Google Earth 2016b)

5.4 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στο κέντρο Λευκωσίας

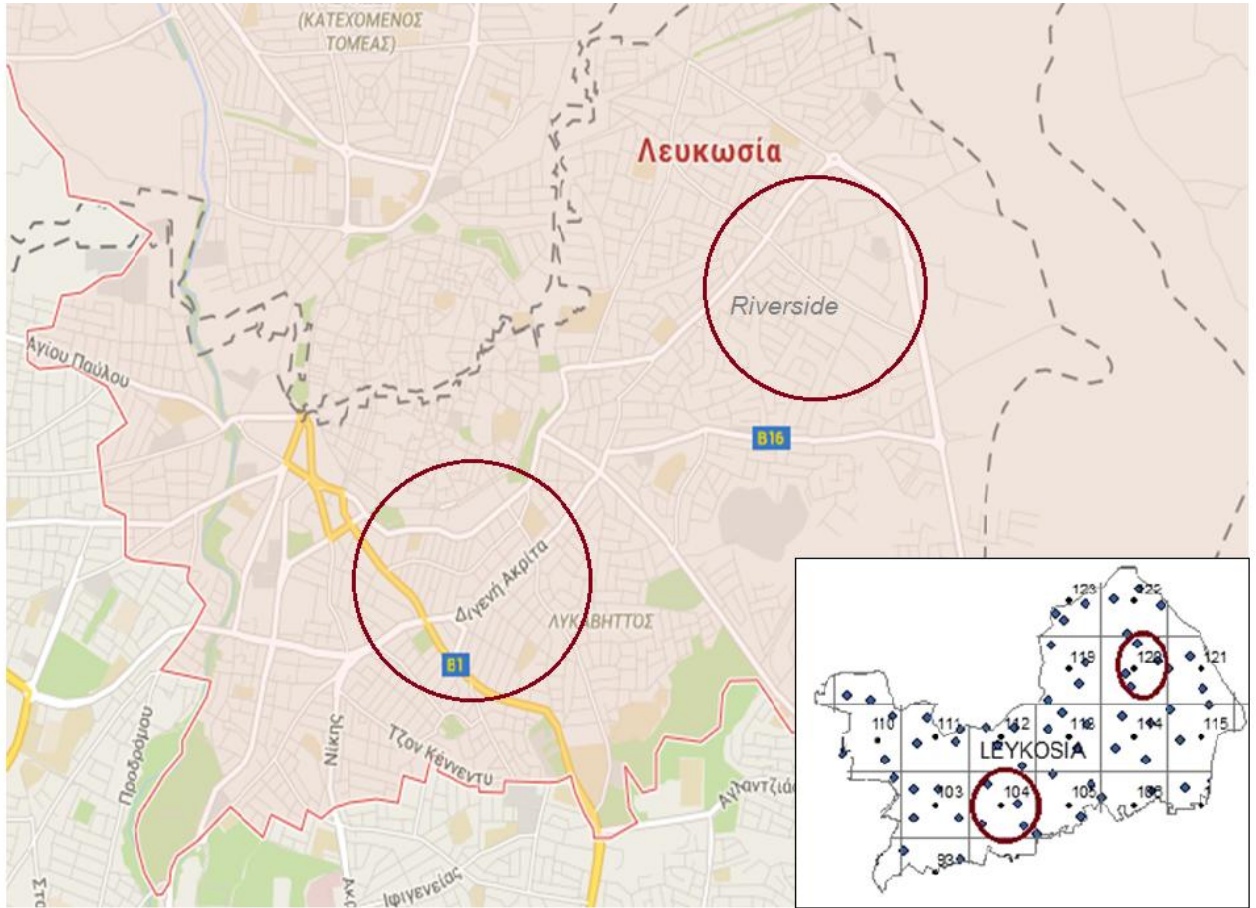
Το βενζο(g,h,i)περυλένιο έχοντας την μεγαλύτερη συγκέντρωση από όλους τους ΠΑΥ στο κέντρο της Λευκωσίας, έχει τιμή ίση με 6,67 $\mu\text{g/g}$, στην περιοχή 104-03 (Πίνακας 6). Δεν έχει καθοριστεί ακόμα η μέγιστη επιτρεπτή τιμή για την συγκεκριμένη ένωση και επειδή δεν κατατάσσεται στις καρκινογόνες ενώσεις, δεν μπορεί να διευκρινιστεί στο περίπου το μέγιστο επιτρεπτό όριο. Επίσης, το βενζο(g,h,i)περυλένιο είχε ως ελάχιστη συγκέντρωση την τιμή 0 $\mu\text{g/g}$, η οποία υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει κίνδυνος για την περιοχή, στην οποία βρέθηκε.

Ωστόσο, την πιο χαμηλή μέγιστη συγκέντρωση από όλους τους ΠΑΥ την είχαν το ακεναφθυλένιο, το πυρένιο, χρυσένιο+βενζο(a)ανθρακένιο και το ινδενοπυρένιο+διβενζοανθρακένιο, η οποία βρέθηκε να είναι για όλες αυτές τις ενώσεις ίση με 0 $\mu\text{g/g}$ (Πίνακας 5). Άρα, οι ενώσεις αυτές δεν είναι υπαρκτές στα εδάφη του κέντρου της Λευκωσίας.

Όσον αφορά την συγκέντρωση του συνόλου των ΠΑΥ, η μέγιστη τιμή βρέθηκε να είναι 21,54 µg/g στην περιοχή 104-03. Η πηγές προέλευσης των ΠΑΥ στην περιοχή μπορεί να είναι οι ταβέρνες (μαγείρεμα), τα μέσα μεταφοράς και τα σπίτια (Εικόνα 4 και 12). Η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης είναι 0 µg/g στις περιοχές 120-02 και 120-03 (Πίνακας 6). Η τιμή 21,54 µg/g δεν υπερβαίνει το μέγιστο επιτρεπτό όριο 40 µg/g, αλλά κυμαίνεται μεταξύ 1-40 µg/g και αυτό δηλώνει ότι οι ΠΑΥ μπορεί να γίνουν επικίνδυνοι, εφόσον η τιμή στόχος είναι 1 µg/g. Επίσης σε οικιστικές περιοχές το μέγιστο αποδεκτό όριο είναι 6,8 µg/g σύμφωνα με το πρότυπο της Ολλανδίας, επομένως η τιμή 21,54 µg/g θεωρείται υψηλή (Lamé et al. 2014; Esdat Environmental Database Management Software 2000) Σε γραφικές παραστάσεις παριστάνονται οι τιμές συγκεντρώσεων για κάθε ΠΑΥ, αλλά και για το σύνολο των ΠΑΥ σε κάθε περιοχή του κέντρου Λευκωσίας (Γράφημα 9 και 10).

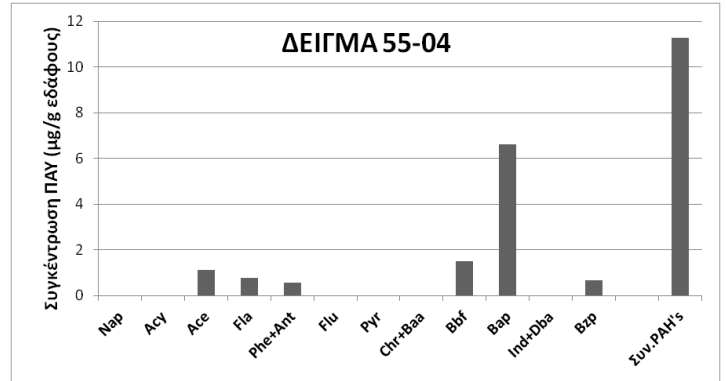
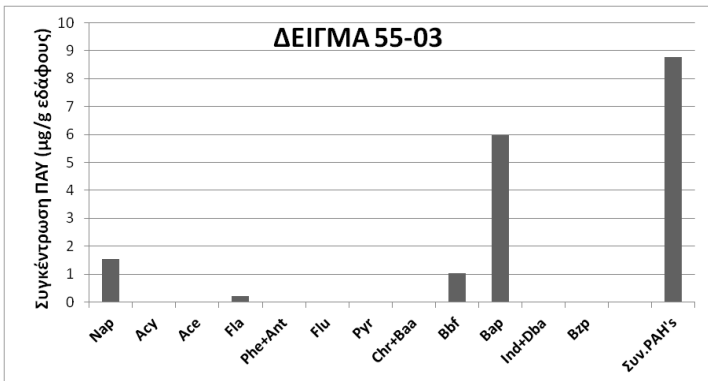
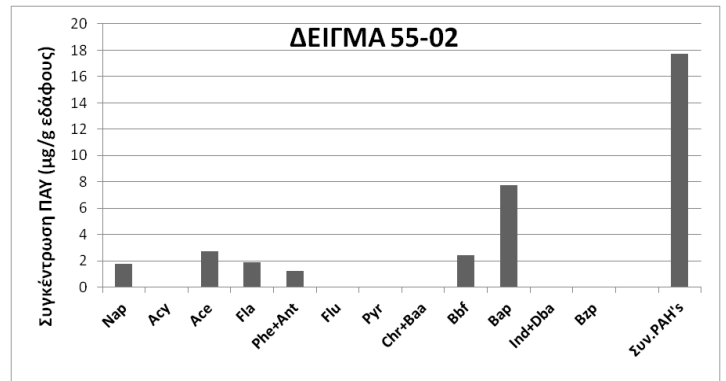
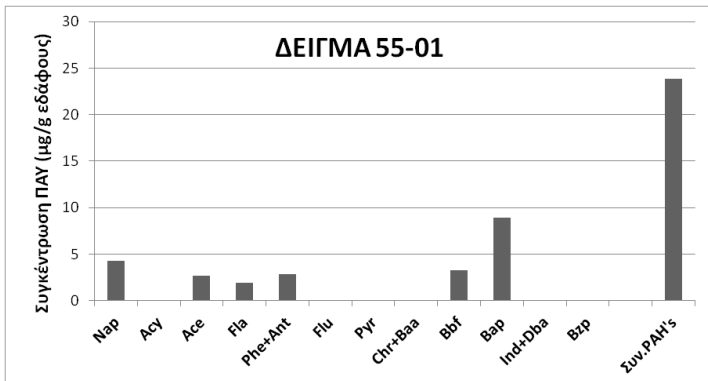
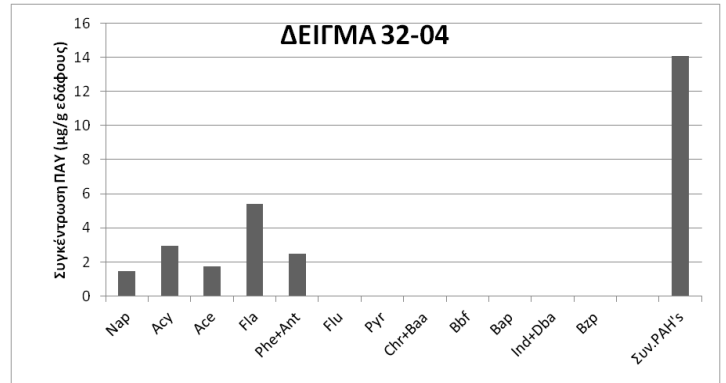
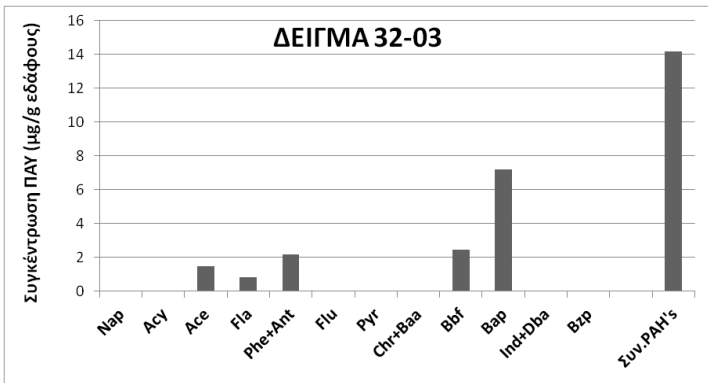
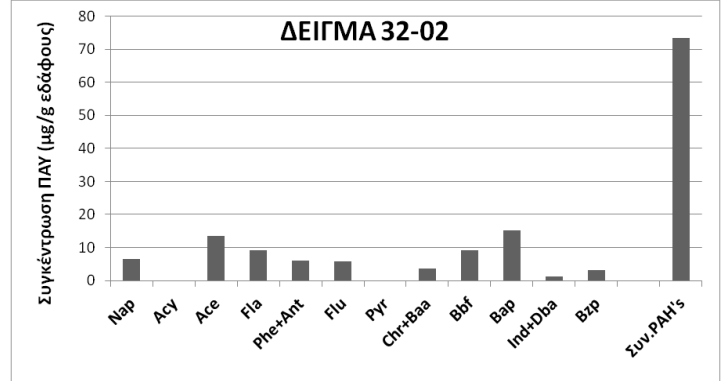
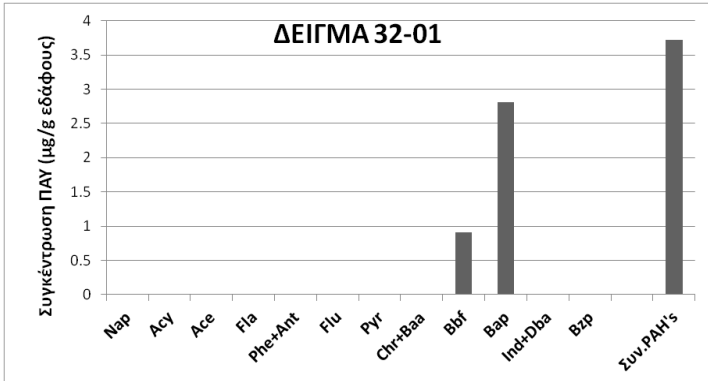
Πίνακας 6: Μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις ΠΑΥ στο κέντρο της Λευκωσίας.

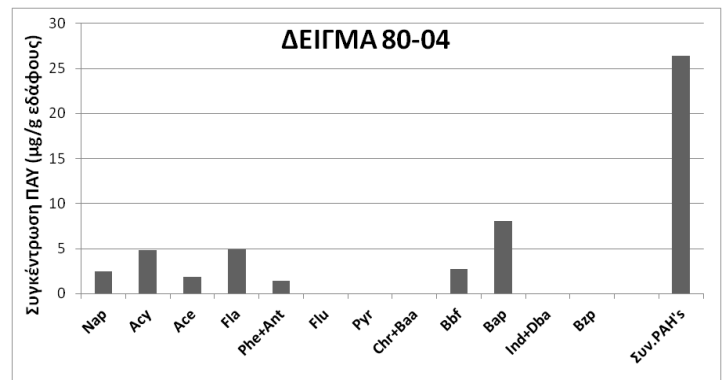
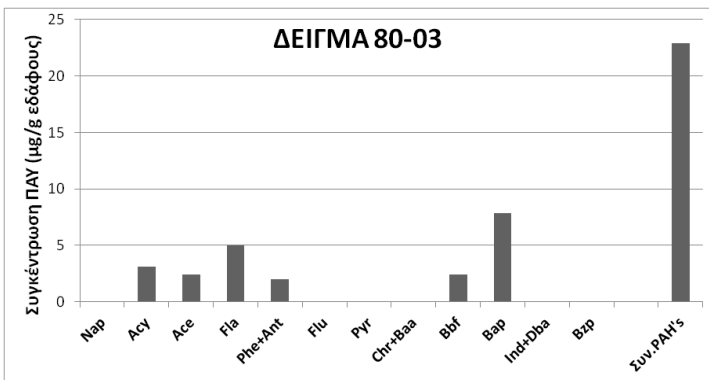
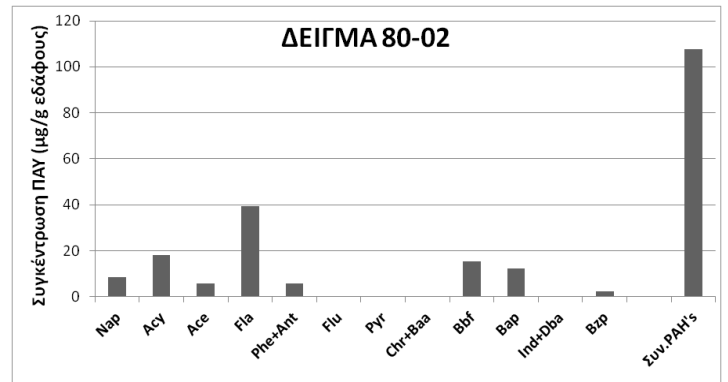
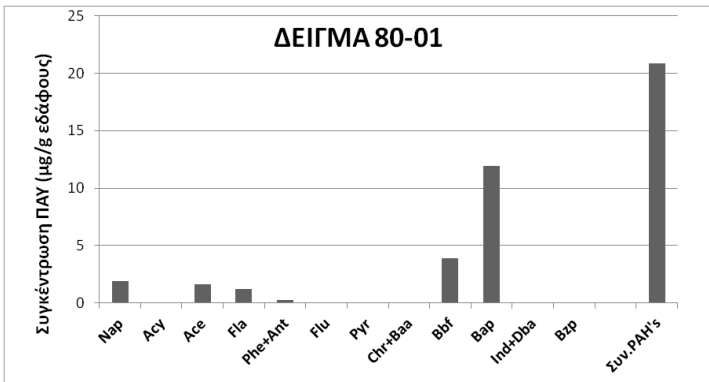
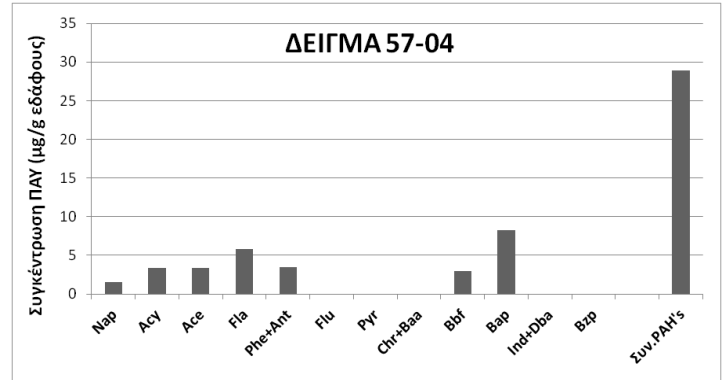
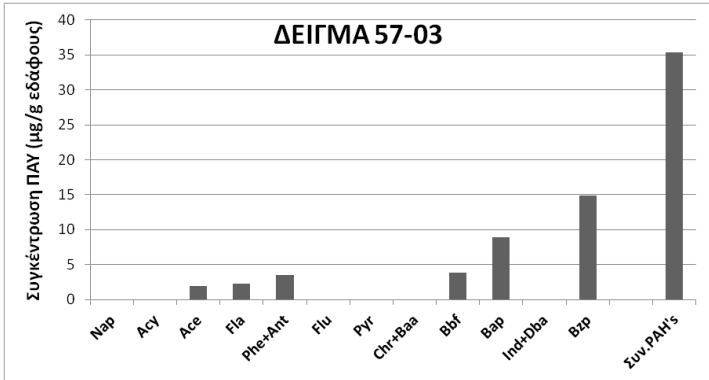
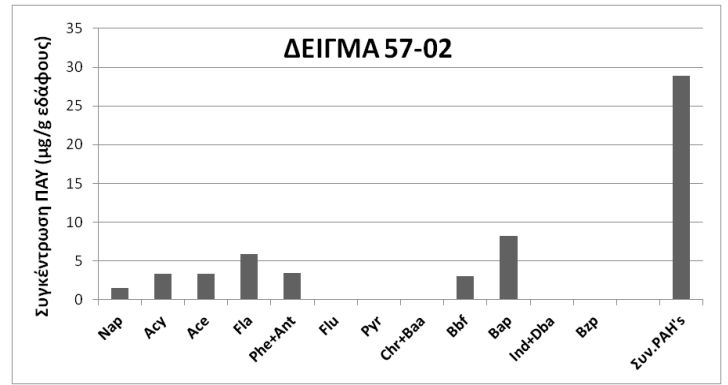
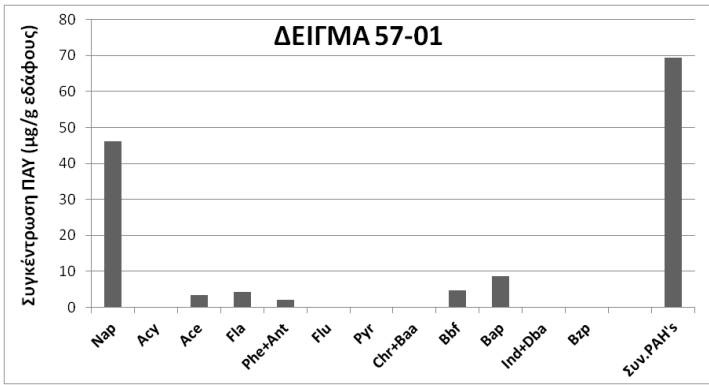
ΠΑΥ	Μέγιστη συγκέντρωση (µg/g)	Ελάχιστη συγκέντρωση (µg/g)
Ναφθαλίλιο	3,15	0
Ακεναφθυλένιο	0	0
Ακεναφθένιο	2,05	0
Φλουορένιο	1,88	0
Φαινανθρένιο+ανθρακένιο	2,64	0
Φλουορανθένιο	0,29	0
Πυρένιο	0	0
Χρυσένιο+Βενζο(a)ανθρακένιο	0	0
Βενζο(b)φλουορανθένιο+Βενζο(k)φλουορανθένιο	2,16	0
Βενζο(a)πυρένιο	6,02	0
Ινδενο(1,2,3-c,d)πυρένιο+Διβενζο(a,h)ανθρακένιο	0	0
Βενζο(g,h,i)περυλένιο	6,67	0
Σύνολο των ΠΑΥ	21,54	0



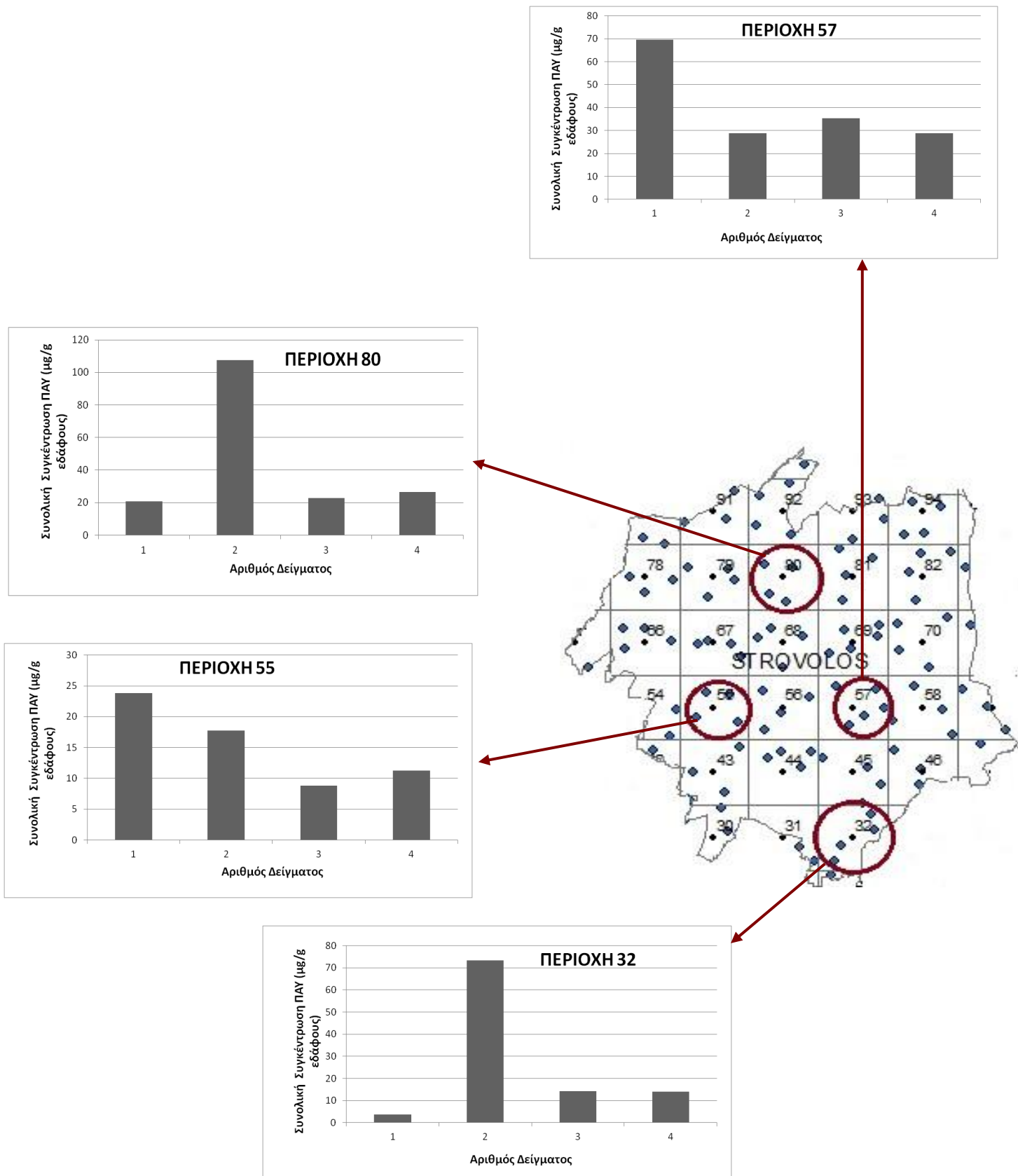
Εικόνα 12: Χάρτης των περιοχών κέντρου Λευκωσίας (Google Earth 2016c).

ΣΤΡΟΒΟΛΟΣ



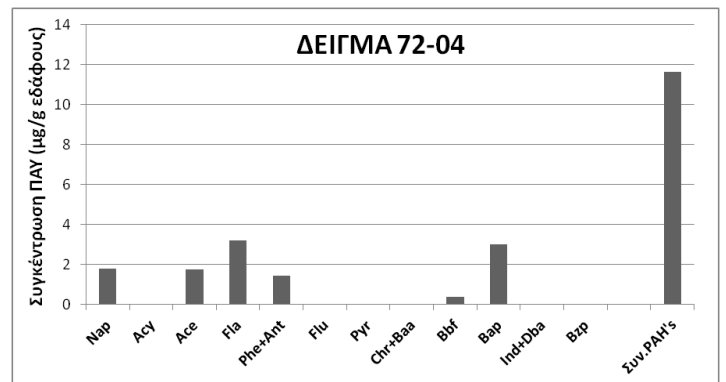
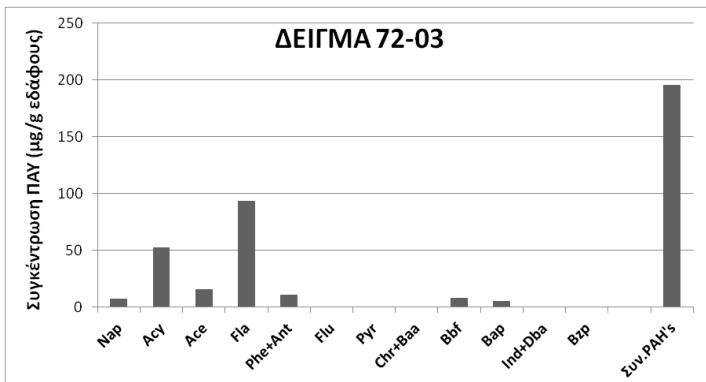
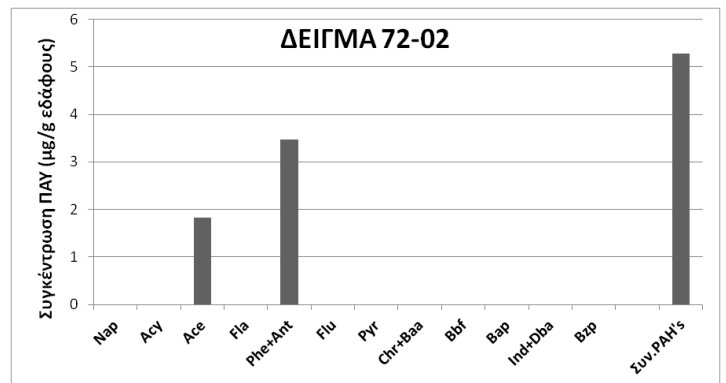
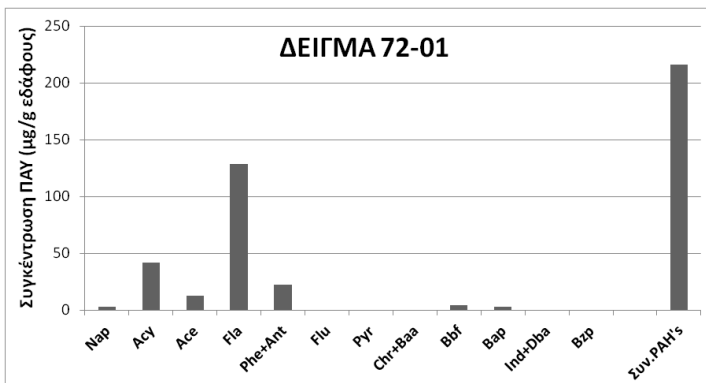
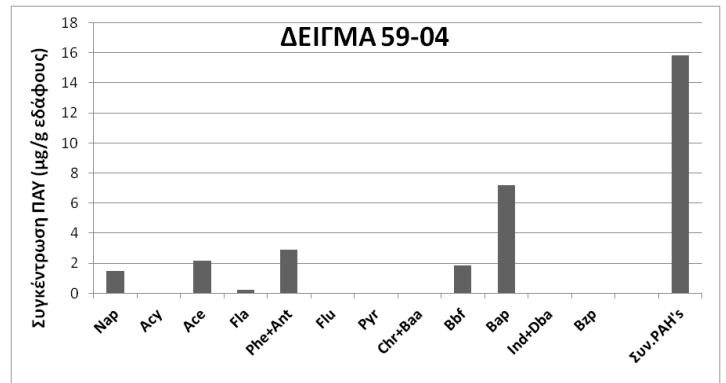
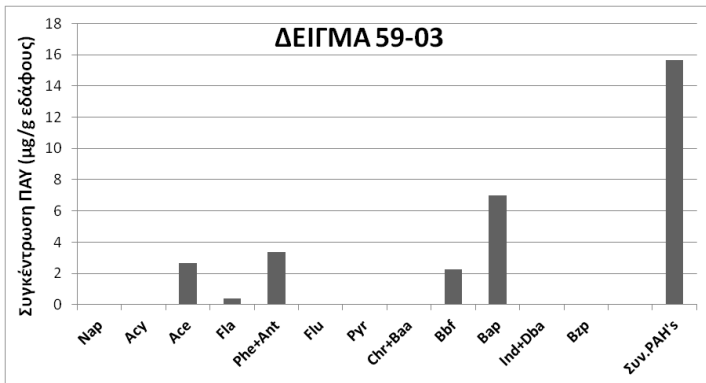
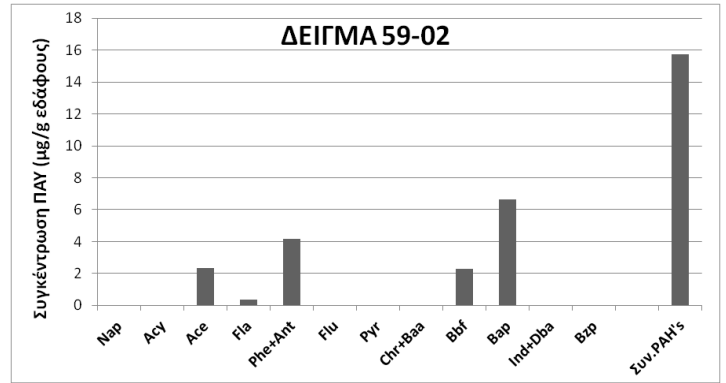
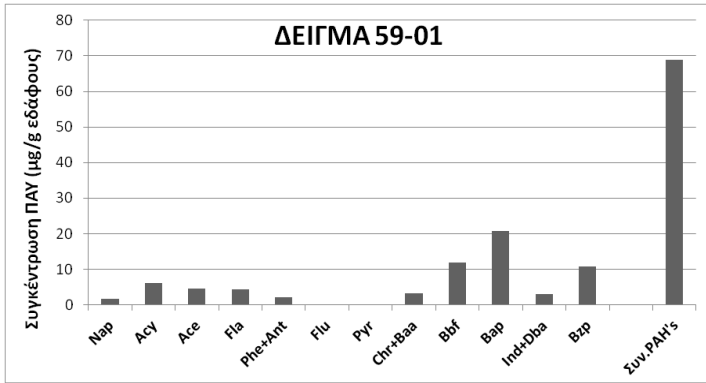


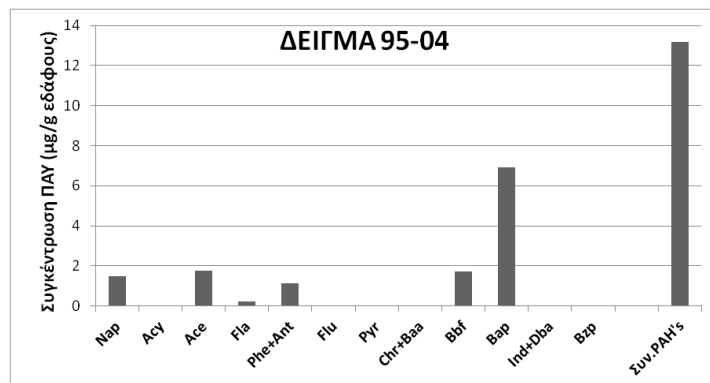
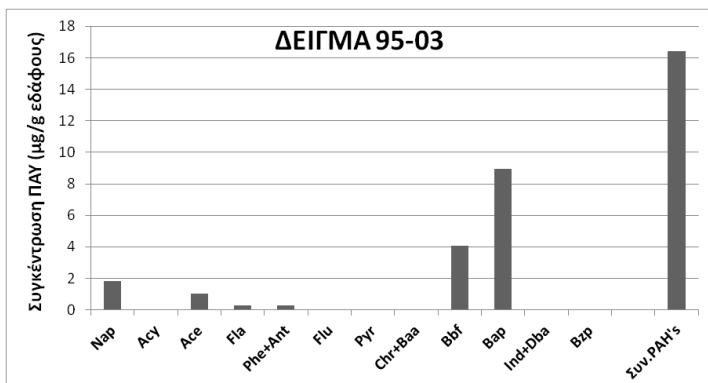
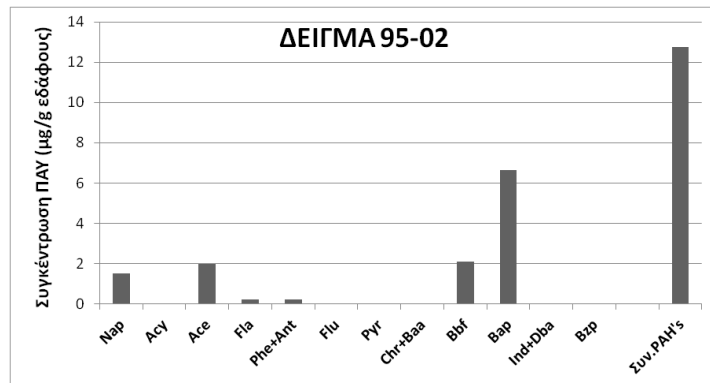
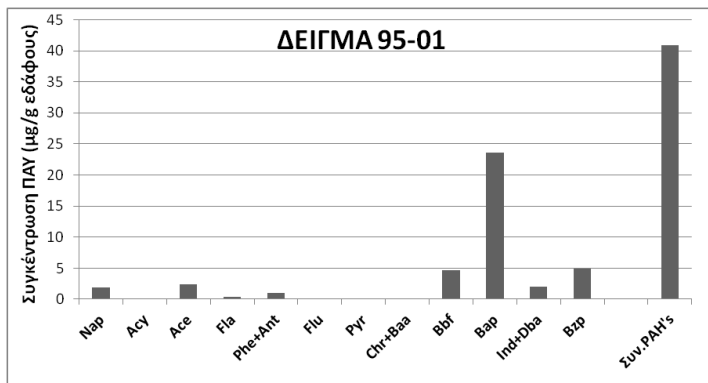
Γράφημα 3: Συγκεντρώσεις των ενώσεων ΠΑΥ (μg/g) σε αστικά δείγματα εδάφους του Στροβόλου.



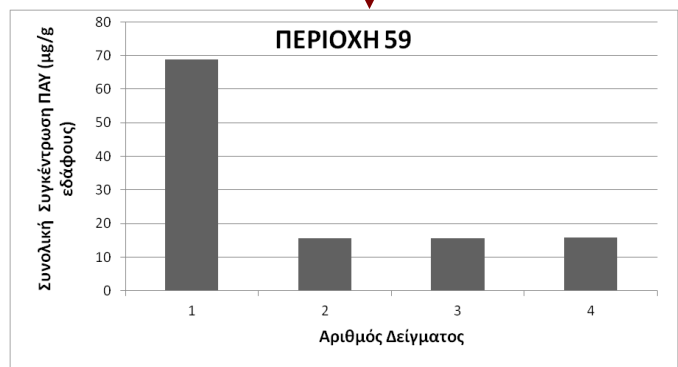
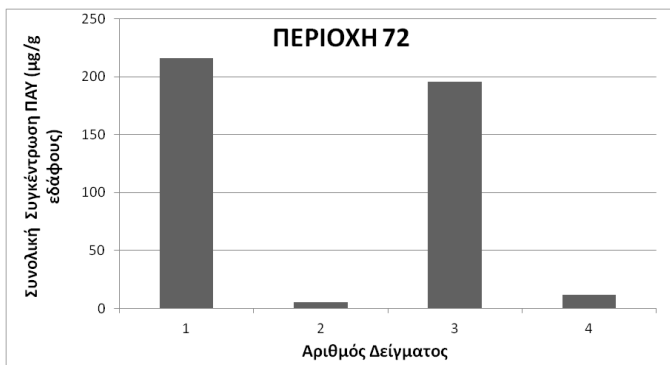
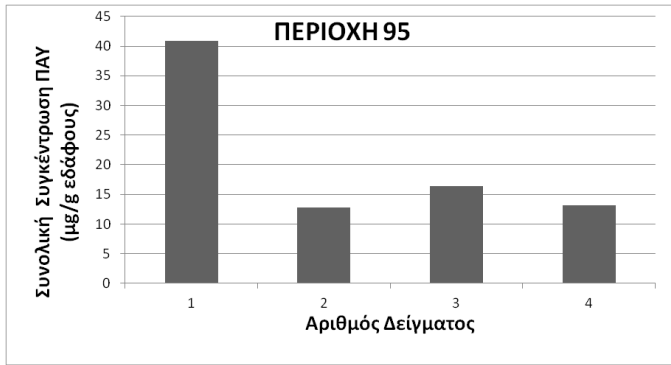
Γράφημα 4: Συγκεντρώσεις του συνόλου των ΠΑΥ σε αστικά εδάφη του Στροβόλου.

ΑΓΛΑΝΤΖΙΑ



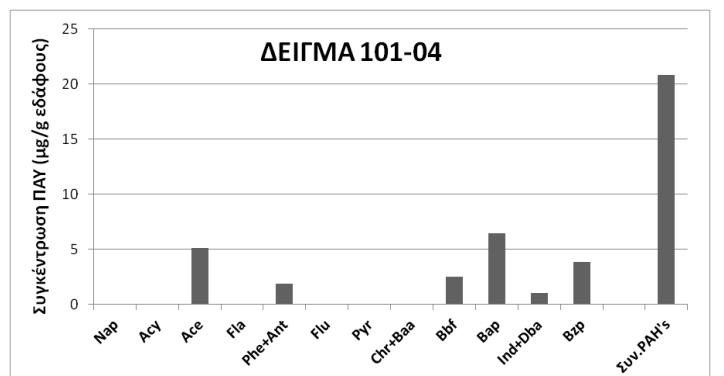
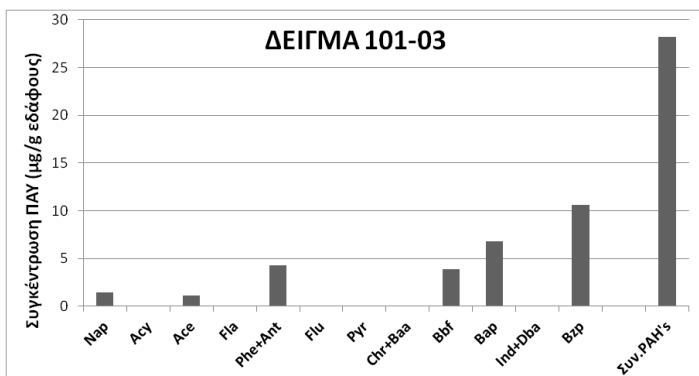
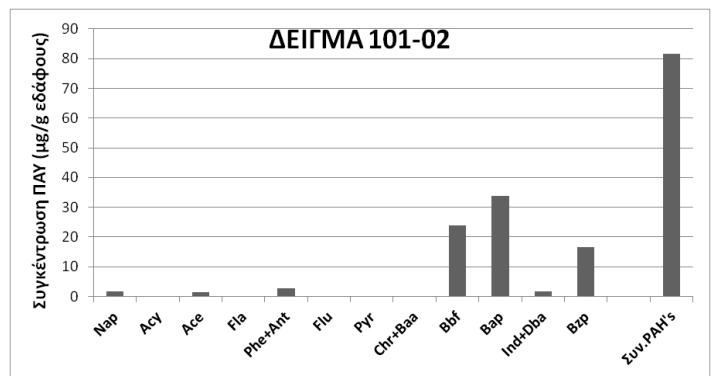
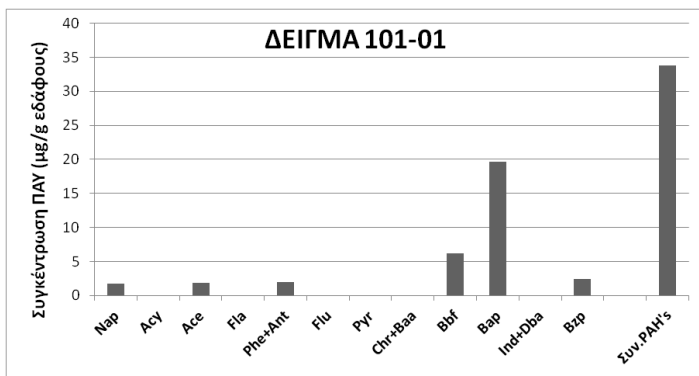
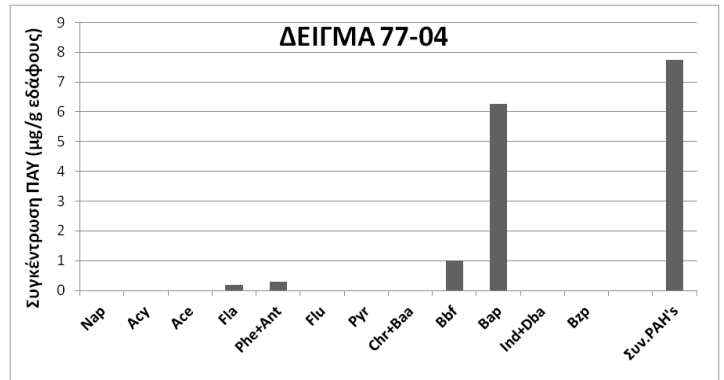
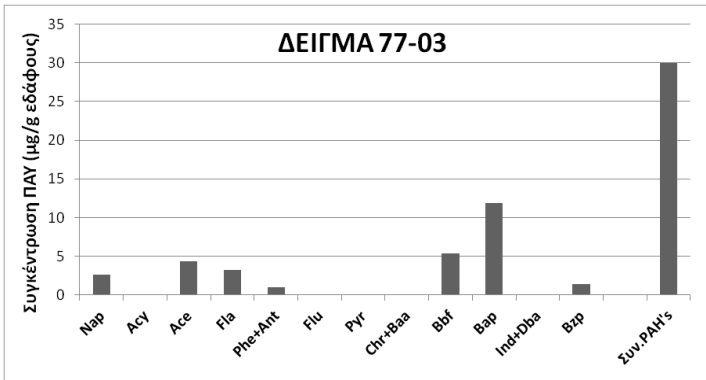
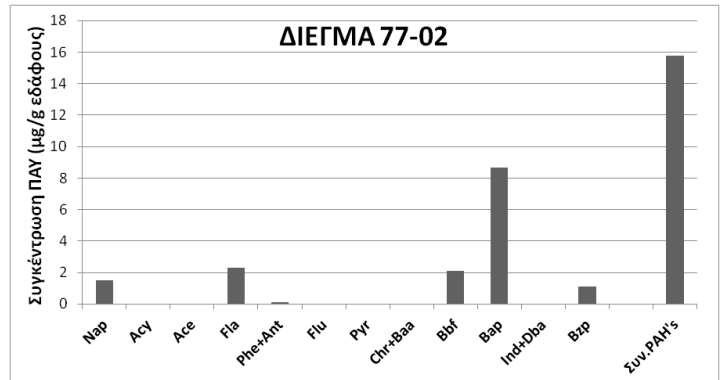
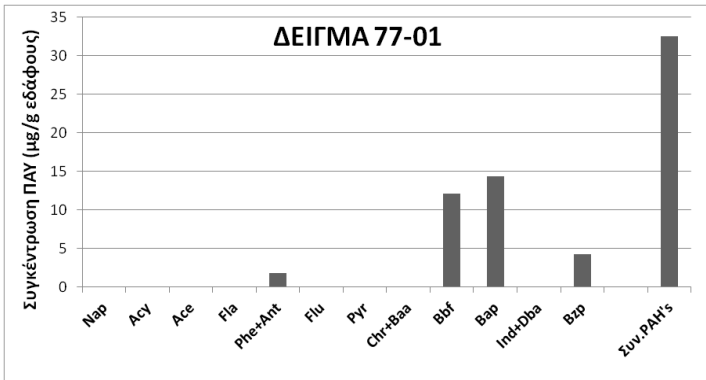


Γράφημα 5: Συγκεντρώσεις των ενώσεων ΠΑΥ (μg/g) σε αστικά δείγματα εδάφους της Αγλαντζιάς.

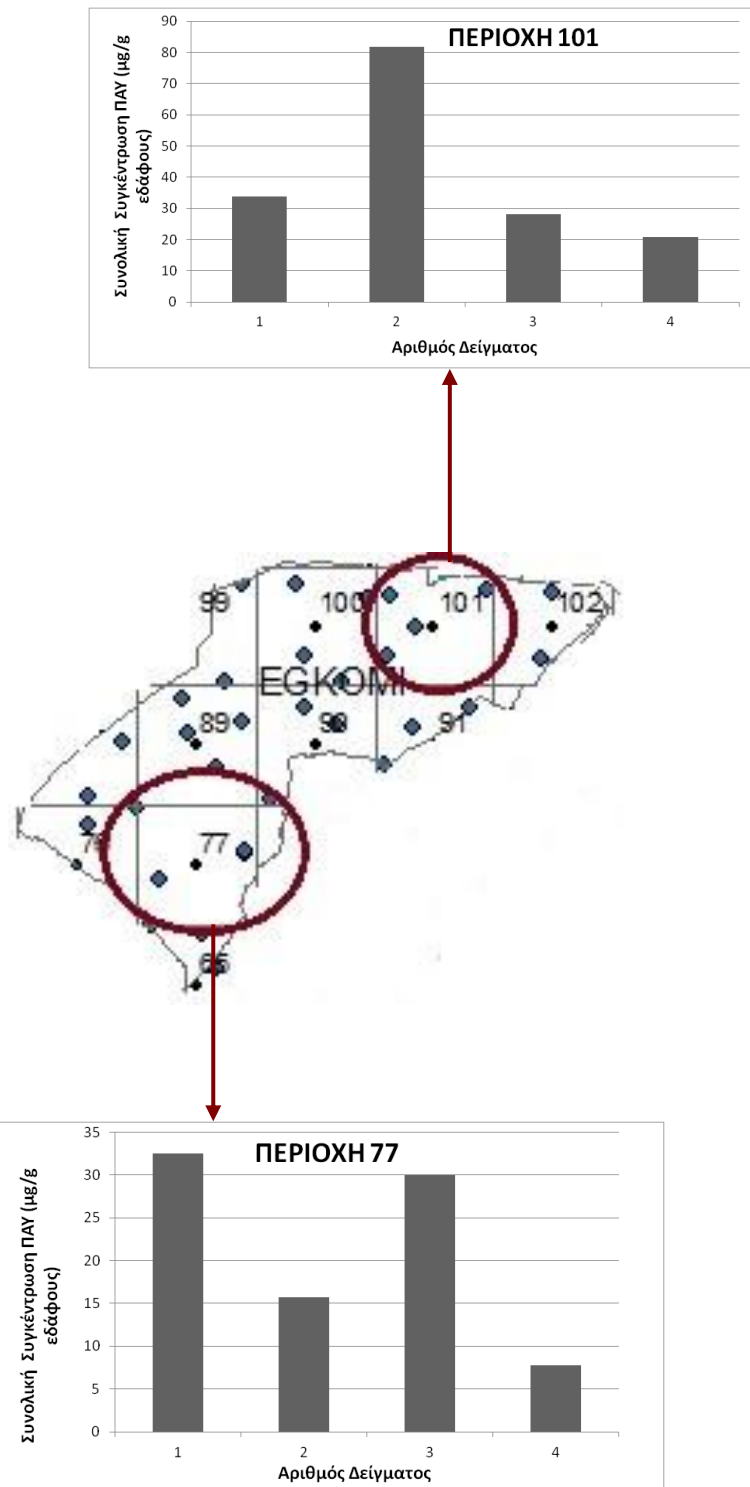


Γράφημα 6: Συγκεντρώσεις του συνόλου των ΠΑΥ σε αστικά εδάφη της Αγλαντζιάς.

ΕΓΚΩΜΗ

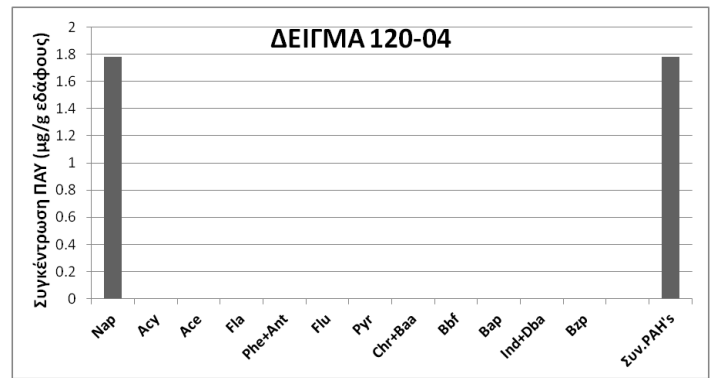
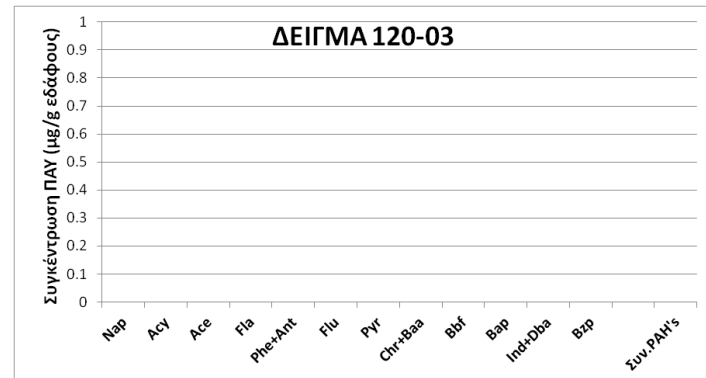
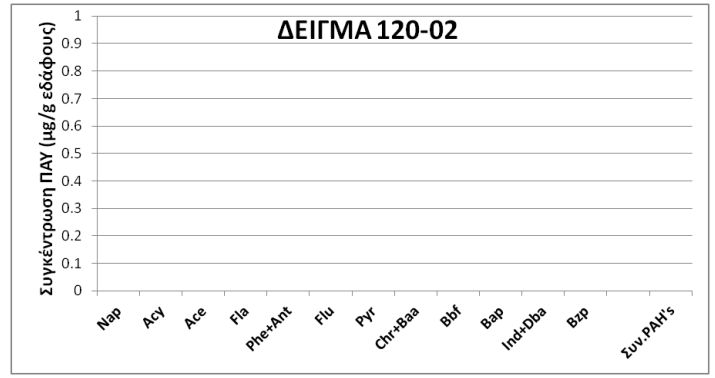
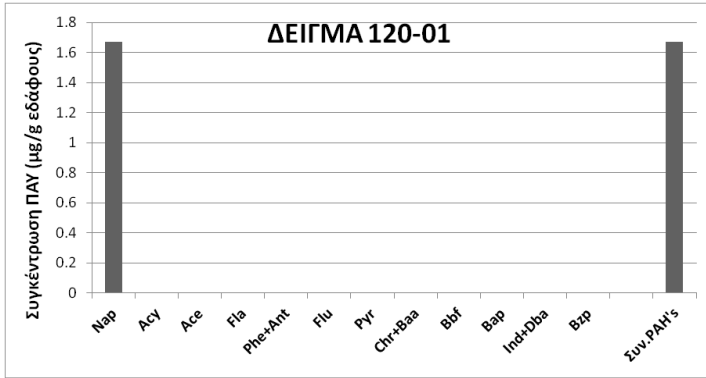
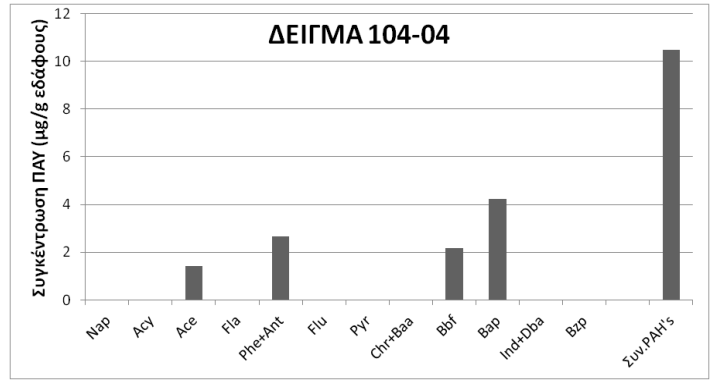
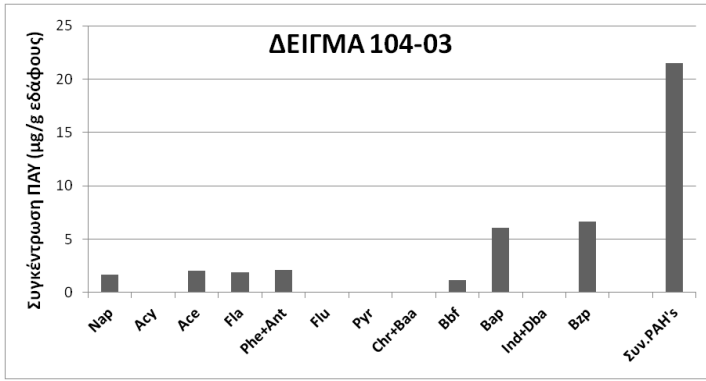
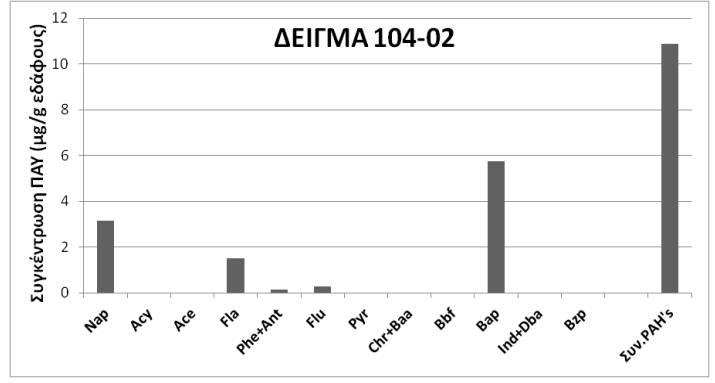
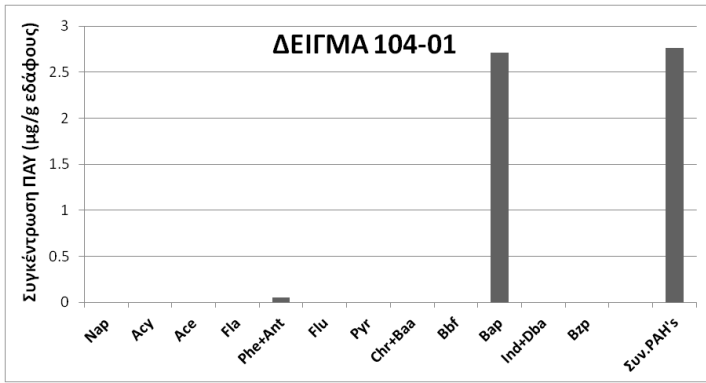


Γράφημα 7: Συγκεντρώσεις των ενώσεων ΠΑΥ (µg/g) σε αστικά δείγματα εδάφους της Έγκωμης.

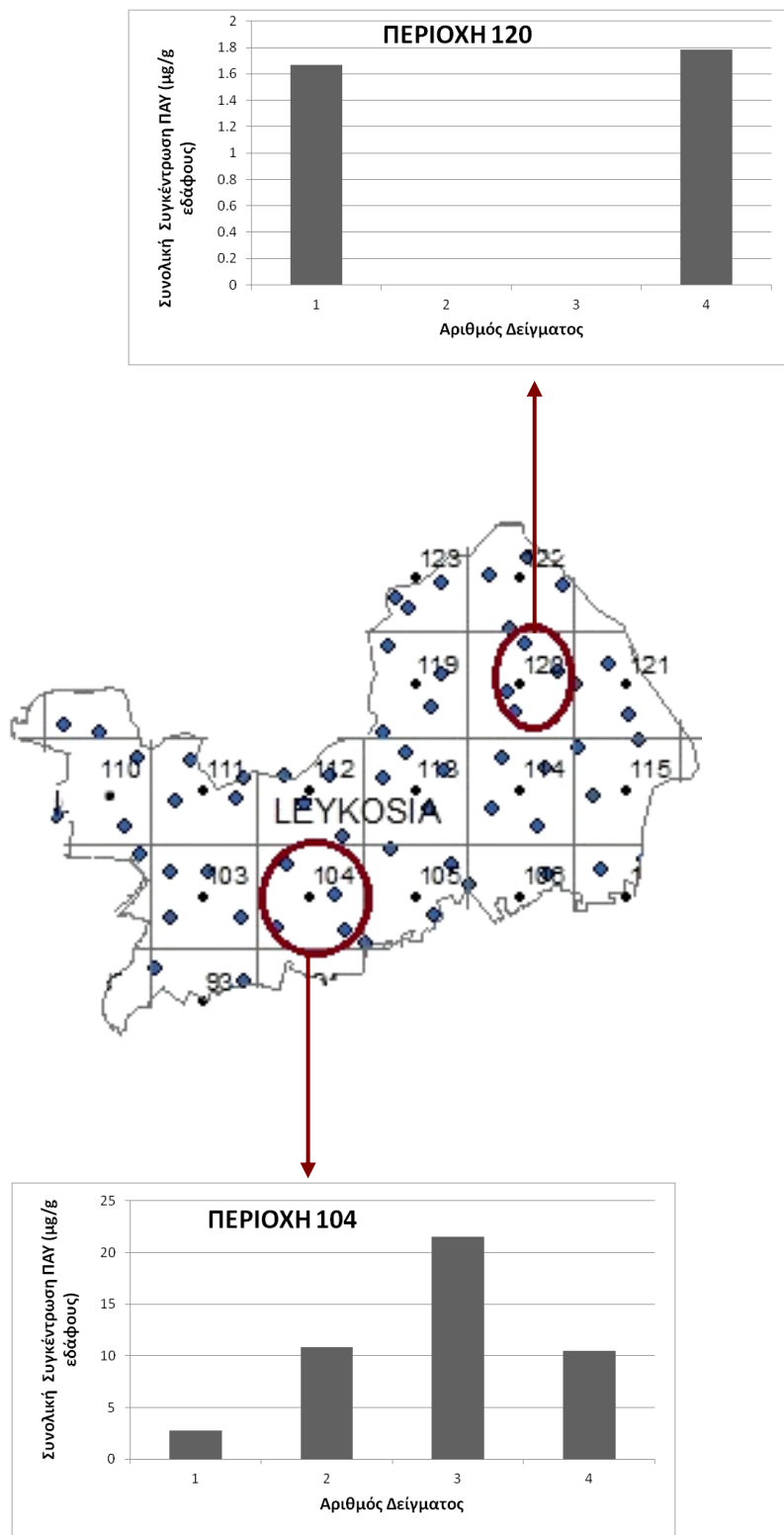


Γράφημα 8: Συγκεντρώσεις του συνόλου των ΠΑΥ σε αστικά εδάφη της Έγκωμης.

ΚΕΝΤΡΟ ΛΕΥΚΩΣΙΑΣ



Γράφημα 9: Συγκεντρώσεις των ενώσεων ΠΑΥ (μg/g) σε αστικά εδάφη του κέντρου Λευκωσίας.



Γράφημα 10: Συγκεντρώσεις του συνόλου των ΠΑΥ σε αστικά εδάφη στο κέντρο Λευκωσίας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα πτυχιακή μελέτη σκοπός ήταν ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ σε αστικά εδάφη των περιοχών Στροβόλου, Αγλαντζιάς, Έγκωμης και κέντρου Λευκωσίας. Να σημειωθεί ότι είναι η πρώτη μελέτη ανάλυσης των ΠΑΥ σε αστικά εδάφη της Κύπρου, αλλά συγκεκριμένα σε περιοχές της Λευκωσίας. Παρόλ' αυτά, οι ΠΑΥ σίγουρα παρουσιάζονται και στις υπόλοιπες περιοχές τις Κύπρου. Η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας φάνηκε να είναι αρκετά αξιόπιστη για την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων και κυρίως για τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης των 16 ΠΑΥ, μέσω των καμπύλων βαθμονόμησης που προέκυψαν.

Η χρήση της ακετόνης και του διχλωρομεθάνιου (DCM) ως διαλύτες κατά την διαδικασία εκχύλισης των ΠΑΥ, βρέθηκε να είναι αποδοτική, οδηγώντας σε ορθά αποτελέσματα, μετά από την σύγκριση που έγινε με τις καμπύλες βαθμονόμησης. Το εξάνιο, χρησιμοποιήθηκε πριν και κατά την χρήση της μεθόδου αέριας χρωματογραφίας και φάνηκε ότι οι ενώσεις ΠΑΥ έχουν μεγάλη διαλυτότητα σε αυτόν, ως οργανικός διαλύτης που είναι.

Στις περιοχές Στροβόλου, Αγλαντζιάς και Έγκωμης οι μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων του συνόλου των ΠΑΥ είναι 107,57 $\mu\text{g/g}$, 215,72 $\mu\text{g/g}$, 81,74 $\mu\text{g/g}$ αντίστοιχα. Επομένως, ξεπερνούν το μέγιστο επιτρεπτό όριο 40 $\mu\text{g/g}$ με βάση το πρότυπο της Ολλανδίας, διότι πιθανόν να βρίσκονται κοντά σε βιομηχανικές περιοχές. Οι τιμές λοιπόν δεν είναι επιτρεπτές, γι' αυτό θα πρέπει να ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα, έτσι ώστε να γίνει μείωση του συνόλου των ΠΑΥ σε κάθε περιοχή. Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης στο κέντρο της Λευκωσίας, βρέθηκε να είναι 21,54 $\mu\text{g/g}$, η οποία δεν ξεπερνά το μέγιστο επιτρεπτό όριο 40 $\mu\text{g/g}$, αλλά ξεπερνά την τιμή στόχος 1 $\mu\text{g/g}$. Επομένως, η συγκέντρωση 21,54 $\mu\text{g/g}$ κρίνεται επιβλαβής αλλά όχι σε μεγάλο βαθμό. Η μέγιστη τιμή του βενζο(a)πυρένιου στις περιοχές Στροβόλου, Αγλαντζιάς, Έγκωμης και κέντρου Λευκωσίας είναι αντίστοιχα: 15,17 $\mu\text{g/g}$, 23,56 $\mu\text{g/g}$, 33,7 $\mu\text{g/g}$ και 6,02 $\mu\text{g/g}$. Το βενζο(a)πυρένιο βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στις περιοχές αυτές, δεδομένου ότι είναι το πιο καρκινογόνο από τους ΠΑΥ.

Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης των αστικών εδαφικών δειγμάτων προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

1. Ο καθορισμός των ορίων για κάθε ΠΑΥ σε αστικά εδάφη, κυρίως του βενζο(a)πυρένιου που θεωρείται το πιο καρκινογόνο από όλα, κρίνεται απαραίτητος,

εφόσον γνωρίζουμε την επικινδυνότητα των ενώσεων αυτών και τις δυσμενείς επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσουν είτε στο περιβάλλον, είτε στον άνθρωπο.

2. Είναι απαραίτητο να γίνεται πάντα λεπτομερής αξιολόγηση της ρύπανσης στις περιοχές που μελετώνται και κυρίως να εντοπίζονται οι παράγοντες που την προκαλούν, έτσι ώστε να λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα απορρύπανσης των εδαφών στις συγκεκριμένες περιοχές.
3. Η μέθοδος εκχύλισης με ανακίνηση παρουσιάζεται ως η πιο αποτελεσματική και γρήγορη για την ανάκτηση των ΠΑΥ από αστικά εδάφη, εφόσον τα αποτελέσματα φάνηκαν να είναι αρκετά αξιόπιστα.
4. Οι κύριες πηγές προέλευσης των ΠΑΥ στις περιοχές που μελετήθηκαν είναι οι βιομηχανίες (εκπομπές και βιομηχανικά καταλύματα), η καύση οργανικών (χόρτου, ξύλου ή καρβούνου) αποβλήτων, οι κτηνοτροφικές μονάδες, οι εκπομπές των αυτοκινήτων (πετρελαιοκίνητα και βενζινοκίνητα) και οι ταβέρνες ή τα εστιατόρια (μαγείρεμα στα κάρβουνα).

6 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Με το τέλος της παρούσας πτυχιακής εργασίας και με βάση τα συμπεράσματα που εξάχθηκαν, τα οποία φάνηκαν ιδιαίτερα χρήσιμα, αφήνονται περιθώρια για μελλοντικές έρευνες. Συγκεκριμένα, η μελέτη αυτή θα μπορούσε να επεκταθεί σε δειγματοληψίες και άλλων περιοχών της Κύπρου και να γίνει η ανάλυση τους, έτσι ώστε να έχουμε μια γενική εικόνα για την ρύπανση σε αστικά εδάφη της Κύπρου από ΠΑΥ.

Θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν μέθοδοι απορρύπανσης στις υπο μελέτη περιοχές, οι οποίες θα οδηγήσουν σε μειωμένα επίπεδα ρύπανσης, μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Επίσης, ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η λεπτομερής αξιολόγηση της ρύπανσης των αστικών εδαφών σε όλη την Κύπρο, όπου με βάση αυτή θα γινόταν ο καθορισμός των μέγιστων επιτρεπτών ορίων για κάθε έναν από τους 16 ΠΑΥ.

Τέλος, για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ΠΑΥ θα μπορούσαν να εφαρμοστούν και άλλες τεχνικές όπως η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC). Με την χρήση νέων μεθόδων ανάλυσης των ΠΑΥ, ανοίγονται και άλλοι ορίζοντες.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aichner, B., Glaser, B. & Zech, W., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in urban soils from Kathmandu, Nepal. *Organic Geochemistry*, 38(4), pp.700–715.
- Anastasiou, A. et al., 2014. *The Role of Urban Agriculture in Urban Organic Waste Management in The Hague , The Netherlands*. Wageningen University.
- Awata, A. et al., 1998. *Polynuclear aromatic hydrocarbons: Properties and environmental fate*. Chemson University.
- Baek, S.O. et al., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution*, 60(3-4), pp.279–300. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF00282628> [Accessed March 29, 2016].
- Berset, J.D. et al., 1999. Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. *Analytica Chimica Acta*, 383(3), pp.263–275. Available at: <http://www.deepdyve.com/lp/elsevier/comparison-of-different-drying-extraction-and-detection-techniques-for-oq4YISKKA> [Accessed May 5, 2016].
- CCME (Canadian council of ministers of the Environment), 2010. *Canadian Soil Quality Guidelines for Carcinogenic and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Environmental and Human Health Effects)*, Scientific Criteria Document (revised).
- Craul, P.J., 1985. A description of urban soils and their desired characteristics. *Journal of Arboriculture*, 11, pp.330–339.
- Craul, P.J., *Urban Soils*, New York. Available at: <http://www.ces.ncsu.edu/fletcher/programs/nursery/metria/metria05/m57.pdf>.
- Edwards, N.T., 1983. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH's) in the Terrestrial Environment-A review. *Environmental Quality*, 12(4).
- Esdat Environmental Database Management Software, 2000. Circular on target values and intervention values for soil remediation. *Dutch Target and Intervention Values (The New Dutch List)*.

- Falandysz, J. et al., 2001. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in soils from the southern part of Poland. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 40(2), pp.173–178.
- Fay, M., Brattin, W.J. & Donohue, J.M., 1999. Public Health Statement. *Toxicology and Industrial Health*, 15, pp.652–654.
- Google Earth, 2016a. Αγλαντζιά.
- Google Earth, 2016b. Έγκωμη.
- Google Earth, 2016c. Κέντρο Λευκωσίας.
- Google Earth, 2016d. Στρόβολος.
- Graves, W., 1994. Urban Soil Temperatures and Their Potential Impact on Tree Growth. *Journal of Arboriculture*, 20(1), pp.24–27. Available at: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:URBAN+SOIL+TEMPERATURES+AND+THEIR+POTENTIAL+IMPACT+ON+TREE+GROWTH#0>.
- Gregory, J.H., Dukes, M. D., Jones, P. H., Miller, G.L., 2006. Effect of urban soil compaction on infiltration rate. *Journal of Soil and Water Conservation*, 61(3), pp.117–124.
- Gyekye, K.A., 2013. Chemical Characteristics of Urban Soils of Vasileostrovsky Ostrov and Elagin Ostrov, St Petersburg, Russia. *West African Journal of Applied Ecology*, 21(2), pp.121–133.
- Haritash, A.K. & Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), pp.1–15.
- Huang, T. et al., 2014. Assessing spatial distribution, sources, and human health risk of organochlorine pesticide residues in the soils of arid and semiarid areas of northwest China. *Environmental science and pollution research international*, 21(2014), pp.6124–35. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24474559>.
- Kim, K.-H. et al., 2013. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment international*, 60(October), pp.71–80. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412013001633>.
- Kirso, U. & Irha, N., 1998. Role of algae in fate of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. *Ecotoxicology and environmental safety*,

41(41), pp.83–89.

Kosheleva, N.E. & Nikiforova, E.M., 2016. Long-Term Dynamics of Urban Soil Pollution with Heavy Metals in Moscow. *Applied and Environmental Science*, 2016, pp.1–11.

Lamé, F., Maring, L. & Swartjes, F., 2014. Into Dutch Soils. , p.63.

Lu, S., Wang, H. & Guo, J., 2010. Magnetic response of heavy metals pollution in urban soils : magnetic proxy parameters as an indicator of heavy metals pollution. *World*, (August), pp.5–6.

Lundstedt, S., 2003. *Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes*. Univercity of Amsterdam, the Netherlands.

Masih, J. et al., 2010. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor atmosphere in the North central part of India. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), pp.190–8. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409019888> [Accessed April 27, 2016].

McClain, C. et al., 1999. Chernobyl: A theme to intergrade the natural and social science.pdf. , pp.1–9.

Mercola, J. & Droege, R., 2003. Five Common Toxic Metals to Avoid, and Where You'll Find Them. *The World's #1 Natural Health Website*. Available at: <http://articles.mercola.com/sites/articles/archive/2003/12/27/toxic-metals-part-one.aspx> [Accessed May 5, 2016].

Meuser, H., 2010. *Contaminated Urban Soils* Springer S., Available at: <https://books.google.com/books?hl=el&lr=&id=kXcpbm8d20gC&pgis=1> [Accessed February 9, 2016].

Murray, R.L., 1983. *Understanding Radioactive Waste* 2η ed., Available at: <http://www.amazon.com/Understanding-Radioactive-Waste-Raymond-Murray/dp/0935470190> [Accessed May 8, 2016].

Norra, S. & Stuben, D., 2003. *Urban soils* Institute ., Germany. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF02988664> [Accessed February 9, 2016].

Ontario Waste Management Association, 2013. Organic Waste and the aquatic environment. , p.2. Available at: <http://www.owma.org/Issues/OrganicWaste.aspx>.

- Patterson, J.C., Murray, J. J. & Short, J.R., 1980. *The impact of urban soils on vegetation*, New Jersey: Held at Rutgers-The State University of New Jersey.
- Pouyat, R. V et al., 2010. Chemical, Physical, and Biological Characteristics of Urban Soils. *Agronomy Monograph 55. Urban Ecosystem Ecology*, 0129, pp.119–152.
- Pouyat, R. V. et al., 2015. A Global Comparison of Surface Soil Characteristics Across Five Cities: A Test of the Urban Ecosystem Convergence Hypothesis. *Soil Science*, 180(4), p.1. Available at: <http://content.wkhealth.com/linkback/openurl?sid=WKPTLP:landingpage&an=00010694-900000000-99646>.
- Repetto, R., 1997. Pesticides and immunosuppression: the risks to public health. *Health policy and planning*, 12, pp.97–106.
- Sabine, M. & Griswold, W., 2009. Human Health Effects of Heavy Metals. *Environmental Science and Technology Briefs for Citizens*, (15), pp.1–6. Available at: <http://www.engg.ksu.edu/chsr/files/chsr/outreach-resources/15HumanHealthEffectsofHeavyMetals.pdf>.
- Salvagio, D. et al., 2002. Heavy metals in urban soils : a case study from the city of Palermo, Italy. , 300, pp.229–243.
- Santorufio, L., Van Gestel, C.A.M. & Maisto, G., 2012. Ecotoxicological assessment of metal-polluted urban soils using bioassays with three soil invertebrates. *Chemosphere*, 88(4), pp.418–425. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.057>.
- Scheyer, J.M. & Hipple, K.W., 2005. *Urban Soil Primer*.
- Schulz, R. & Peall, S.K.C., 2001. Effectiveness of a constructed wetland for retention of nonpoint-source pesticide pollution in the Lourens River catchment, South Africa. *Environmental Science and Technology*, 35(2), pp.422–426.
- Skoog, A.D. et al., 2007. *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης* 6η έκδοση. Εκδόσεις Κωσταράκη, ed., Αθήνα.
- Taioli, E. et al., 2007. Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental pollution on exogenous and oxidative DNA damage (EXPAH project): description of the population under study. *Mutation research*, 620(1-2), pp.1–6. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17420032> [Accessed May 5, 2016].

- Tang, L. et al., 2005. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils in Beijing, China. *Environment international*, 31(6), pp.822–8. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412005001017>.
- Teaf, C.M., 2008. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Soil : A Florida Risk Assessment Perspective. *International Journal*, 1(2), pp.1–14.
- Vijver, M.G. et al., 2004. Internal Metal Sequestration and Its Ecotoxicological Relevance: A Review. *Environmental Science & Technology*, 38(18), pp.4705–4712. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/es040354g> [Accessed May 4, 2016].
- Αναγνωστόπουλου, Δ., 2015. Βαρέα Μέταλλα: Συμπεριφορά και τρόποι αντίδρασης από τα φυτά. *Science powered by agrigate.gr*.
- Γεωργάντα, Ε.-Μ., 2004. *Η επίδραση προσθήκης οργανικών προσθετικών στη βιοδιαθεσιμότητα της φαινανθρίνης σε αγροτικά εδάφη και η εύρεση της καταλληλότερης τεχνικής για την εκχύλισή της*. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
- Θεοδωρακάκης, Μ., 2013. *Εγκυκλοπαίδεια του Περιβάλλοντος για νέους* National G. Γ. Κοπελιάδης, ed., Αθήνα.
- Καρκαλέτσης, Θ., 2005. *Μελέτη της αποδόμησης των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (PAHs)*. Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Κεκές, Μ.-Σ., 2012. *Αρωματικοί Πολυκυκλικοί Υδρογονάνθρακες στην Ατμόσφαιρα*. Ακαδημία Εμπορικού Ναυτικού Μακεδονίας.
- Κουϊμτζής, Θ., Σαμαρά-Κωνστανίνου, Κ. & Φυτιάνου, Κ., 1998. *Χημεία περιβάλλοντος* 1η ed., Θεσσαλονίκη. Available at: http://www.biblionet.gr/book/4353/Κουϊμτζής,_Θεμιστοκλής/Χημεία_περιβάλλον% [Accessed April 30, 2016].
- Μιχαήλ, Γ., 2013. *Οργανικό και Ανόργανο Άζωτο στο Περιβάλλον*. Χανιά: Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης.
- Ντάλιος, Ν. & Ροδίτης, Σ., 2010. *Η μόλυνση του περιβάλλοντος και οι οικονομικές της επιπτώσεις*. ΤΕΙ Ηπείρου. Available at: <http://docplayer.gr/4122423-I-molynsi-toy-perivallontos-kai-oi-oikonomikes-tis-eriptoseis.html> [Accessed April 23, 2016].
- Ντέμος, Κ.Σ., 2014. *Επίπτωση της χρόνιας χρήσης φυτοφαρμάκων επι της υγείας αγροτικού πληθυσμού στο νομό Αιτωλοακαρνανιάς*. Πανεπιστήμιο Πατρών.

- Πάκου, Κ., 2010. *Απομάκρυνση ξενοβιοτικών ουσιών κατά τη βιοσταθεροποίηση της ιλύος και άλλες αερόβιες διεργασίες*. Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Πασαγιάννη, Μ., 2013. *Ρύπανση των εδαφών και προστασία των υπόγειων υδάτων*. Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης.
- Τερζή, Ε., 2005. *Μελέτη της κατανομής των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) στην αέρια και σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας και των διεργασιών απομάκρυνσης τους μέσω υγρής-ξηρής απόθεσης*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Τράτσα, Μ., 1998. Τα φυτοφάρμακα σκοτώνουν: Διαταράσσουν τη διαδικασία αναπαραγωγής. *Το βήμα*. Available at: <http://www.tovima.gr/relatedarticles/article/?aid=98376> [Accessed May 7, 2016].
- Υπηρεσία Περιβάλλοντος et al., 2008. *Εθνικό Σχέδιο Δράσης για την καταπολέμηση της απερίμωσης*, Λευκωσία.
- Χελιώτη-Χατζηδημητρίου, Α., 2015. *Προσδιορισμός πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε σωματιδια PM10 στην ατμόσφαιρα του λιμανιού του Βόλου*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.