

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**«ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΤΩΝ ΜΑΚΡΟΦΥΤΩΝ POSIDONIA**  
**OCEANICA ΚΑΙ CAULERPA RACEMOSA ΣΤΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ**  
**ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΙΖΗΜΑΤΑ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**  
**ΧΡΙΣΤΙΝΑ ΜΑΣΤΟΡΑΚΗ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2005**

*Στην οικογένειά μου*

**Μέλη τριμελούς εξεταστικής επιτροπής:**

**Ευριπίδης Στεφάνου**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιβλέπων Καθηγητής)

**Νικόλαος Μιχαλόπουλος**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Σπύρος Περγαντής**

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

## **Ευχαριστίες**

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Κρήτης σε συνεργασία με το Ελληνικό Κέντρο Θαλασσιών Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε), στα πλαίσια του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος», υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ.Ευριπίδη Στεφάνου, τον οποίο ευχαριστώ για την τιμή που μου έκανε αναθέτοντάς μου την εργασία αυτή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής τους κ.κ. Νίκο Μιχαλόπουλο και Σπύρο Περγαντή, διότι τα πολύτιμα σχόλια και οι παρατηρήσεις τους συνέβαλαν στην τελική διαμόρφωση της εργασίας μου.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον Δρ. Μανόλη Τσαπάκη για την καθοδήγηση, τη διάθεσή του για βοήθεια και κυρίως για την υπομονή που έδειξε προκειμένου να ολοκληρωθεί η μελέτη μου.

Θερμά ευχαριστώ την Εύα Δακανάλη, διότι πέρα από τη φιλία της, η οποία είναι αναμφισβήτητη και εκτός Πανεπιστημιακού χώρου, η συνεργασία που είχαμε τα τελευταία χρόνια ήταν άψογη και ήταν πάντα δίπλα μου με κατανόηση και συμπαράσταση.

Επίσης, ευχαριστώ τον φίλο Δρ. Γιώργο Κουβαράκη για τις πολύτιμες συμβουλές και για την πρόθυμη βοήθειά του πάνω σε θέματα λειτουργίας ηλεκτρονικών υπολογιστών.

Δε θα ήθελα να παραλείψω να ευχαριστήσω τον Δρ. Αντώνη Κουβαράκη και τη Μαρία Αποστολάκη γιατί κατά τη διάρκεια της εργασίας ήταν κοντά, πρόθυμοι να με συμβουλέψουν και να απαντήσουν σε πολλές απορίες μου.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ την οικογένειά μου, τους γονείς μου Μιχάλη και Γωγώ και την αδελφή μου Ηλέκτρα, για τη συμπαράσταση και την ενθάρρυνσή τους όλα τα χρόνια της ζωής μου, σε όλους τους τομείς και ως ελάχιστο δείγμα αναγνώρισης για όλα όσα μου έχουν προσφέρει τους αφιερώνω την εργασία αυτή.

## Περίληψη

Το θαλάσσιο φανερόγαμο της *Posidonia oceanica* αποτελεί το κλειδί για το οικοσύστημα της Μεσογείου. Σχηματίζει λιβάδια σε βάθος 30-40 m και έχει σπουδαίο ρόλο σε πολλές οικολογικές διεργασίες. Δυστυχώς τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μείωση των λιβαδιών της *Posidonia oceanica* η οποία ενισχύεται από την εισβολή της *Caulerpa racemosa*.

Η *Caulerpa racemosa* είναι ένα ενδημικό είδος, το οποίο εξαπλώνεται γρήγορα και ανεξέλεγκτα. Η παρουσία της στο βυθό έχει σοβαρές επιπτώσεις στους υποθαλάσσιους βιότοπους της Μεσογείου. Καλύπτει τα πάντα στο βυθό και μειώνει τη χλωρίδα.

Τα μακρόφυτα προάγουν την ιζηματοπόθεση των σωματιδίων και μειώνουν την επαναιώρησή τους. Η εργασία αυτή ασχολήθηκε με την ικανότητα της *Posidonia oceanica* και της *Caulerpa racemosa* να αυξάνουν την εναπόθεση των οργανικών ρυπαντών.

Οι οργανικοί ρυπαντές που μελετήθηκαν ήταν τα βιογενή κ-αλκάνια και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Στα επιφανειακά ιζήματα των περιοχών με τα μακρόφυτα βρέθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις των οργανικών ρυπαντών σε σχέση με τις περιοχές των γυμνών ιζημάτων.

Γενικά, η *Posidonia oceanica* παρουσίασε μεγαλύτερη ικανότητα συσσώρευσης, αφού οι συνολικές συγκεντρώσεις των ρυπαντών ήταν μεγαλύτερες από αυτές που υπολογίστηκαν στην περιοχή με το μακρόφυτο της *Caulerpa racemosa*.

## Abstract

*Posidonia oceanica* is a marine phanerogam endemic to littoral Mediterranean ecosystems. This species forms extensive seagrass meadows from the surface to 30-40 m depth and plays an important role to many ecological processes. The last years has been observed a reduction of these turfs due to the presence of some invading species such as *Caulerpa racemosa*.

*Caulerpa racemosa* is an endemic species which spreads very fast. Its presence causes many problems to the sub sea environment of the Mediterranean ecosystems.

Seagrasses beds are known to promote deposition of particles and reduce resuspension. The present work is the first to the best of our knowledge which studies the effect of *Posidonia oceanica* and *Caulerpa racemosa* to the fate of the organic pollutants in the marine environment.

Organic compounds such as biogenic n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were used in order to study the effect of *Posidonia oceanica* and *Caulerpa racemosa* to their behaviour in marine sediments. In the surficial sediments of the zones characterized by the presence of these seagrasses were measured higher concentrations of the above compound classes in comparison to the sediments free of seagrasses.

*Posidonia oceanica* promoted in a higher degree the accumulation of PAHs in the surficial sediments lying underneath than *Caulerpa racemosa*.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ:

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
1.1	Παρουσία μακροφυτικών οργανισμών στη Μεσόγειο .....	1
1.1	Πηγές ρύπανσης της βενθικής κοινότητας .....	2
1.3	Αντικείμενο και στόχοι .....	2
2	POSIDONIA OCEANICA.....	4
2.1	Γενικά.....	4
2.2	Παρουσίαση της Ποσειδωνίας.....	5
2.3	Μέτρα προστασίας της Ποσειδωνίας .....	7
3	CAULERPA RACEMOSA .....	8
3.1	Γενικά.....	8
3.2	Παρουσίαση της Caulerpa racemosa .....	8
3.3	Εξάπλωση των υποθαλάσσιων εισβολέων στη Μεσόγειο.....	10
3.4	Επιπτώσεις της παρουσίας της Caulerpa racemosa.....	10
4	ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	12
4.1	ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ .....	12
4.1.1	Γενικά.....	12
4.1.2	κ-Αλκάνια .....	12
4.1.3	Μίγμα μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων (UCM).....	16
4.1.4	Ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες.....	17
4.2	ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ .....	18
4.2.1	Γενικά.....	18
4.2.2	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	19
4.2.3	Βιολογική δραστηριότητα .....	21
4.2.4	Πηγές προέλευσης.....	22
4.2.5	Διαγνωστικοί λόγοι.....	26
4.2.6	Η παρουσία των ΠΑΥ στα θαλάσσια ιζήματα.....	28
4.3	ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΥΛΙΚΟ (LOI, Loss On Ignition).....	29
4.3.1	Γενικά.....	29
5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	30
5.1	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....	30

5.2	ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ .....	31
5.2.1	Εκχύλιση δειγμάτων .....	32
5.2.2	Διαχωρισμός οργανικού υλικού .....	33
5.2.3	Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός .....	34
5.2.4	Ανάλυση τυφλών δειγμάτων .....	39
6	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ .....	40
6.1	Εισαγωγή .....	40
6.2	Αέρια χρωματογραφία (GC) με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας με τετραπολικό φίλτρο (MS) .....	40
7	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΟΥΝΙΟΥ .....	43
7.1	ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ .....	43
7.1.1	Αποτελέσματα της περιοχής γυμνού ιζήματος .....	43
7.1.2	Αποτελέσματα της περιοχής με τα λιβάδια Ποσειδωνίας .....	43
7.1.3	Συγκριτικά αποτελέσματα των δυο περιοχών .....	44
7.2	ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ .....	45
7.2.1	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της περιοχής χωρίς λιβάδια Ποσειδωνίας .....	45
7.2.2	Αναλυτικές συγκεντρώσεις .....	48
7.2.3	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της περιοχής με λιβάδια Ποσειδωνίας .....	50
7.2.4	Αναλυτικές συγκεντρώσεις .....	52
7.2.5	Συγκριτικά αποτελέσματα συγκεντρώσεων των ΠΑΥ του επιφανειακού ιζήματος για τις δυο περιοχές .....	54
7.2.6	Διαγνωστικοί λόγοι στην περιοχή με το μακρόφυτο .....	55
7.3	ΟΛΙΚΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΥΛΙΚΟ .....	55
8	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΚΥΠΡΟΥ .....	57
8.1	ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ .....	57
8.1.1	Αποτελέσματα της περιοχής γυμνού ιζήματος .....	57
8.1.2	Αποτελέσματα της περιοχής με την <i>Caulerpa racemosa</i> .....	58
8.1.3	Συγκριτικά αποτελέσματα των δυο περιοχών .....	59
8.2	ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ .....	60
8.2.1	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της περιοχής χωρίς <i>Caulerpa racemosa</i> .....	60
8.2.2	Αναλυτικές συγκεντρώσεις .....	62
8.2.3	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της περιοχής με <i>Caulerpa racemosa</i> .....	65



8.2.4	Αναλυτικές συγκεντρώσεις.....	66
8.2.5	Συγκριτικά αποτελέσματα συγκεντρώσεων των ΠΑΥ του επιφανειακού ιζήματος για τις δυο περιοχές.....	69
8.2.6	Διαγνωστικοί λόγοι στην περιοχή με το μακρόφυτο.....	70
8.2.7	Σύγκριση περιοχών Σουνίου και Κύπρου.....	70
9	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	72
1.	<i>Posidonia oceanica</i> .....	72
2.	<i>Caulerpa racemosa</i> .....	73
10	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	74

## 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

Το θαλάσσιο περιβάλλον της Ελλάδας χαρακτηρίζεται από πλούσια βιοποικιλότητα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παράκτια ζώνη της Μεσογείου, αφού στις βραχώδεις ακτές και στο θαλάσσιο τμήμα της συγκεντρώνονται τα περισσότερα είδη (ενδημικά και μη), τα οποία βρίσκουν τις κατάλληλες συνθήκες, αλλά κυρίως βρίσκουν περιοχές για την αναπαραγωγή και τη διατροφή τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η παρουσία των λιβαδιών της Ποσειδωνίας (*Posidonia oceanica*).

Δυστυχώς, όμως, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται στις θάλασσες της Μεσογείου σταθερή μείωση των υποθαλάσσιων λιβαδιών της Ποσειδωνίας, η οποία ενισχύεται και με την επίθεση δυο νέων ειδών φύκους του γένους *Caulerpa*, η *Caulerpa taxifolia* και η *Caulerpa racemosa* (Dumay et al., 2002).

### 1.1 Παρουσία μακροφυτικών οργανισμών στη Μεσόγειο

Η Μεσόγειος θάλασσα τα τελευταία εκατό χρόνια έχει δεχθεί εισβολή από διάφορα είδη, τα οποία εξαπλώνονται σε άλλες θαλάσσιες περιοχές του πλανήτη μας. Τα είδη αυτά ονομάζονται εξωτικά ή αλλόχθονα είδη (alien species, exotic species, non-indigenous species). Οι κύριες αιτίες εισόδου των ειδών αυτών στη λεκάνη της Μεσογείου είναι η φυσική μετανάστευση μέσω της διώρυγας του Σουέζ, η ναυτιλία (προσκόλλησή τους στα ύφαλα του πλοίου) και η σκόπιμη ή τυχαία εισαγωγή. Την τελευταία δεκαετία ο ρυθμός εισόδου των αλλόχθονων ειδών έχει αυξηθεί και μάλιστα περισσότερα από 300 είδη έχουν εγκλιματιστεί στη λεκάνη της Μεσογείου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η *Caulerpa taxifolia*, η οποία διέφυγε στο φυσικό περιβάλλον μέσω των συστημάτων νερού στο Μουσείο του Μονακό και εξαπλώθηκε σε θαλάσσιες περιοχές της Δ.Μεσογείου, καταλαμβάνοντας θώκους που κατείχε η *Posidonia oceanica*. Έτσι, προκλήθηκε σημαντική οικολογική καταστροφή, όχι μόνο για την Ποσειδωνία, αλλά και για άλλα είδη που εξαπλώνονταν στα λιβάδιά της (Κουτσούμπας Δ., 2003).

### 1.1 Πηγές ρύπανσης της βενθικής κοινότητας

Η διατάραξη της βενθικής κοινότητας της Μεσογείου, είναι γεγονός αναμφισβήτητο. Η ρύπανση προέρχεται από αστικά λύματα, βιομηχανικά απόβλητα, τοξικές ενώσεις (PCBs, DDT, φυτοφάρμακα). Ως κύρια αιτία μπορεί να θεωρηθεί η αστικοποίηση και βιομηχανοποίηση των χερσαίων περιοχών της Μεσογείου, καθώς επίσης και οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες που διαχέονται (average loss 350.000-500.000 tn/year) (Κουτσούμπας Δ., 2003).

Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες που εκρέονται λόγω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων έχουν καταστροφικές συνέπειες στο βενθικό οικοσύστημα. Κατά τη διαρροή των πετρελαϊκών ενώσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον τα μικρότερα μόρια εξατμίζονται ή διαλύονται στο νερό κάτω από την πετρελαϊοκηλίδα. Στην επιφάνειά της προκαλείται οξειδωση λόγω της παρουσίας του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και του ηλιακού φωτός.

Η μηχανική δράση του νερού προκαλεί τη συσσωμάτωση του πετρελαίου σε σφαιρίδια πίσσας και ημιστερεά γαλακτώματα μέσα σε διάστημα μερικών ημερών. Αυτά παραμένουν αναλλοίωτα για αρκετούς μήνες μετά το σχηματισμό τους. Κάποια ποσότητα από τα συσσωματώματα καταλήγει στον πυθμένα και ενσωματώνεται στο ίζημα. Από εκεί μπορεί να εισέλθει πάλι στη στήλη του νερού μέσω των φαινομένων διατάραξης του υποστρώματος (Κουτσούμπας Δ., 2003).

### 1.3 Αντικείμενο και στόχοι

Στην παρούσα εργασία, μελετώνται δυο θαλάσσιες περιοχές της Μεσογείου, το Σούνιο και η Λεμεσός. Χαρακτηριστικό των δυο αυτών περιοχών είναι ότι στους κόλπους τους έχουν εμφανιστεί το ανώτερο φυτό Ποσειδωνία (*Posidonia oceanica*) και το μακροφύκος *Caulerpa racemosa*, αντίστοιχα.

Γενικά, έχει βρεθεί ότι το φανερόγαμο φυτό της *Posidonia oceanica*, αυξάνει την εναπόθεση των σωματιδίων και μειώνει την επαναιώρησή τους (Gacia et al., 1999; Terrados and Duarte 2000; Gacia and Duarte 2001; Agawin and Duarte 2002; Gacia et al., 2003).

Όσον αφορά την *Caulerpa racemosa*, σε ένα διεθνές συνέδριο που πραγματοποιήθηκε πρόσφατα, παρουσιάστηκε η ικανότητά της να αυξάνει την

εναπόθεση των σωματιδίων και να μειώνει την επαναιώρησή τους, όπως ακριβώς και η *Posidonia oceanica* (Hendriks et al. in ASLO, June 2005).

Ιδιαίτερο, λοιπόν, ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα δυο αυτά μακρόφυτα αφού για πρώτη φορά θα μελετηθεί ο τρόπος αντίδρασής τους σε οργανικούς ρυπαντές, όπως αυτοί που θα παρουσιαστούν στην εργασία αυτή.

Στόχος της εργασίας αυτής είναι η μελέτη των αλειφατικών και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε θαλάσσια ιζήματα από το Σούνιο και την Κύπρο, σε περιοχές γυμνού ιζήματος (bare sediment) και σε περιοχές όπου χαρακτηρίζονται από την παρουσία των συγκεκριμένων μακρόφυτων, αλλά και η σύγκριση με τις αντίστοιχες περιοχές από τις οποίες απουσιάζουν.

## 2 POSIDONIA OCEANICA

---

### 2.1 Γενικά

Οι Ποσειδωνίες είναι θαλάσσια φανερόγαμα φυτά και δημιουργούν υποθαλάσσια λιβάδια τα οποία αποτελούν καταφύγιο για πολλούς οργανισμούς, καθώς επίσης και χώρο ωοτοκίας και απόθεσης γόνου (P. Francour et al., 1999). Είναι το πιο γνωστό ενδημικό είδος της Μεσογείου και το μεγαλύτερο στην Αδριατική θάλασσα. Μάλιστα θεωρείται το κλειδί για το οικοσύστημα της Μεσογειακής θάλασσας (Pergent, 1992). Η παράδοση θέλει το μακροφύκος αυτό να έχει πάρει το όνομά του από τον Ποσειδώνα.

Τα θαλάσσια λιβάδια της Ποσειδωνίας είναι ίσως από του κυριότερους οικοτόπους που καθορίζουν την παραγωγικότητα των ιχθυαποθεμάτων, αλλά και τη γενικότερη βιοποικιλότητα των θαλάσσιων οικοσυστημάτων.

Ανθρώπινες δραστηριότητες απειλούν τα θαλάσσια αυτά λιβάδια. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι βιομηχανικά λύματα που καταλήγουν στη θάλασσα και περιέχουν τοξικά καθώς επίσης και μηχανικές βλάβες στη θάλασσα (Peres and Picard, 1975; Short and Wyllie-Echeverria, 1996), αποτελούν αιτίες καταστροφής του μακρόφυτου.

Επίσης, σοβαρή απειλή είναι και το φαινόμενο του ευτροφισμού (Short et al., 1996). Τα λιβάδια της Ποσειδωνίας καταστρέφονται και από τις άγκυρες των πλοίων (Walker et al., 1989; Hastings et al., 1995), αλλά και από τις προπέλες (Zieman, 1976; Dawes et al., 1997).

Το ενδημικό αυτό είδος για τη Μεσόγειο, απειλείται σοβαρά από τους θαλάσσιους τροπικούς εισβολείς: την *Caulerpa racemosa* και την *Caulerpa taxifolia*. Μάλιστα, οι επιστήμονες στην Ελλάδα από το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, το Εθνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (Ε.Κ.Θ.Ε.) και το Ινστιτούτο Αλιευτικής Έρευνας (ΙΝ.ΑΛ.Ε), έχουν εντοπίσει μεγάλη κάλυψη των λιβαδιών της Ποσειδωνίας από την *caulerpa racemosa*.

Τα λιβάδια της Ποσειδωνίας με βάση την οδηγία 92/43/ΕΟΚ χαρακτηρίζονται ως τύπος οικοτόπου προτεραιότητας και προστατεύονται από τη Σύμβαση της Βαρκελώνης («Περί προστασίας της Μεσογείου από τη ρύπανση»).



**Εικόνα 2.1** Λιβάδια Ποσειδωνίας

## 2.2 Παρουσίαση της Ποσειδωνίας

Οι Ποσειδωνίες θεωρούνται ανώτερα φυτά, όπως αυτά της ξηράς, τα οποία έχουν προσαρμοστεί στο θαλάσσιο περιβάλλον. Επιστημονικά ονομάζονται *Posidonia oceanica*. Σχηματίζουν εκτεταμένα λιβάδια ή συστάδες στον αμμώδη βυθό κοντά στις ακτές μέχρι το βάθος των 40 περίπου μέτρων (G. Pergent et al., 1999).

Έχουν μακριά φύλλα σαν ταινίες (πολλές φορές φτάνουν σε μήκος ενός μέτρου και πάχος 1 cm), (Drew and Jupp, 1976). Βγάζουν άνθη και καρπούς (E. Balestri, F. Cinelli, 2003), και οι ρίζες τους στερεώνονται στην άμμο. Το ριζωμά τους είναι πυκνό (σαν πλέγμα) και επιστημονικά ονομάζεται 'matte' (Romero et al., 1994).

Το οξυγόνο που ελευθερώνεται κατά τη φωτοσύνθεση, λόγω της μεγάλης έκτασης που καταλαμβάνουν τα λιβάδια της Ποσειδωνίας, συμβάλλει σημαντικά στην οξυγόνωση του νερού. Για το λόγο αυτό θεωρούνται αυτότροφα οικοσυστήματα (Romero et al., 1994; Mateo et al., 1997; Hemminga and Duarte, 2000).

Στη Μεσόγειο τα λιβάδια της Ποσειδωνίας συγκροτούν οικοσυστήματα, τα οποία αποτελούν τόπους κατοικίας, αναπαραγωγής και ανάπτυξης πλήθους θαλάσσιων οργανισμών (Bell and Harmelin-Vivien, 1983; Lepoint et al., 1999; Sanchez-Jerez et al., 1999). Έτσι, συμβάλλουν στην διατήρηση της βιοποικιλότητας.

Τα υπολείμματα των φύλλων τους βγαίνουν στις ακτές, αλλά ένα μεγάλο ποσοστό από αυτά συσσωρεύονται στο βυθό. Εκεί, με την πάροδο του χρόνου αποσυντίθενται και ξαναμπαίνουν με τον τρόπο αυτό στην τροφική αλυσίδα, συμβάλλοντας έτσι στον βιολογικό κύκλο.

Εξαιτίας του εκτεταμένου ριζικού τους συστήματος, βοηθούν στη συγκράτηση της

άμμου του πυθμένα και σχηματίζουν « πάγκους » που προφυλάσσουν τις παραλίες από τη διάβρωση των κυμάτων και των παράκτιων ρευμάτων.

Οι Ποσειδωνίες αντιμετωπίζουν προβλήματα από τις τοξικές ουσίες που εκπλέονται και καταλήγουν στα ιζήματα της θάλασσας (Chabert et al., 1984; Florou et al., 1985; Maserti et al., 1988; Malea and Haritonidis, 1989; Calmet et al., 1991), αλλά και από την εισβολή νέων φυτικών ειδών, όπως την *Caulerpa racemosa*, που τείνουν να την εκτοπίσουν από ζώνες που αναπτυσσόταν χωρίς ιδιαίτερους ανταγωνισμούς σε αμμώδη υποστρώματα σε βάθη 2-50 μέτρα.



**Εικόνα 2.2** Ομοιότητα της Ποσειδωνίας με τα φυτά της ξηράς

Η *Posidonia oceanica* είναι πλούσια σε δομικούς υδρογονάνθρακες (C/N>65%) (Melis and Cattivello, 1999b) και μπορεί να συγκριθεί με άλλες φυτικές βιομάζες (Baldissera Nordio et al., 1967).

Όπως όλα σχεδόν τα μακρόφυτα η Ποσειδωνία συσσωρεύει μεγάλο μέρος ρυπαντών, όπως βαρέα μέταλλα (Chabert et al., 1984; Florou et al., 1985; Maserti et al., 1988; Malea and Haritonidis, 1989; Calmet et al., 1991). Σύμφωνα με μελέτες η συγκέντρωση του υδράργυρου (Hg) στα φύλλα της Ποσειδωνίας έχει βρεθεί ίση με 73,4 ng/g και στο ρίζωμά της ίση με 43,4 ng/g (G.Pergent, C.Pergent-Martini, 1999).

Η παρουσία της στο βυθό αλλάζει την κίνηση του νερού και η απουσία της προκαλεί διάβρωση του ιζήματος (Gacia et al., 2001).

### 2.3 Μέτρα προστασίας της Ποσειδωνίας

Τα λιβάδια της Ποσειδωνίας, αναμφισβήτητα, έχουν μεγάλη οικολογική σημασία, διότι αποτελούν βιότοπους υποστήριξης μεγάλης ποικιλίας οργανισμών (ζωικών και φυτικών), καταφύγιο και τόπο αναπαραγωγής των ζωικών οργανισμών. Επίσης, εμπλουτίζουν το θαλάσσιο νερό με άφθονο οξυγόνο και γενικά διατηρούν την οικολογική ισορροπία στον περιβάλλοντα χώρο (P. Francour, et al., 1999).

Η *Posidonia oceanica* προστατεύεται από τη Σύμβαση της Βέρνης και τον περί Προστασίας και Διαχείρισης της Φύσης και της Άγριας Ζωής Νόμο [αρ.153 (1) του 2003]. Συμπεριλαμβάνεται, επίσης, και στον κατάλογο των προστατευόμενων ειδών του πρωτοκόλλου της Σύμβασης της Βαρκελώνης, το οποίο σχετίζεται με τις προστατευόμενες περιοχές και τη βιολογική ποικιλομορφία στη Μεσόγειο.

Προστασία παρέχεται και από τον περί Αλιείας Νόμο και τους κανονισμούς του 1990-2000. Σύμφωνα με τον κανονισμό 21, απαγορεύεται η αλιεία με τράτα σε βάθος νερού μικρότερο από 30 οργιές (55 μέτρα).

Στα πλαίσια του Δικτύου «Φύση 2000» προγραμματίζεται η δημιουργία θαλάσσιων προστατευόμενων περιοχών και έχουν προταθεί θαλάσσιες περιοχές που χρήζουν προστασίας [1].

Γενικά, τα προτεινόμενα μέτρα προστασίας της Ποσειδωνίας είναι τα ακόλουθα:  
Στους κατόχους σκαφών: να ελέγχονται προσεκτικά οι άγκυρες και οι αλυσίδες τους, όταν γίνεται αναχώρηση από το αγκυροβόλιο.

Στους ψαράδες: να γίνεται έλεγχος στα δίκτυα και στις τράτες.

Στους δύτες: να γίνεται έλεγχος στον εξοπλισμό πριν από κάθε κατάδυση.

Στους κατόχους ενυδρείων: να μην αγοράζουν τροπικά φύκη, κυρίως του γένους Κολέρπα.

Στους εμπόρους ειδών για ενυδρεία: να μη εισάγουν φύκη της οικογένειας Κολέρπα [2].



### 3 CAULERPA RACEMOSA

---

#### 3.1 Γενικά

Το θαλάσσιο γένος *Caulerpa* αποτελείται από 1000 περίπου είδη, τα περισσότερα από τα οποία συναντώνται σε εύκρατες και τροπικές περιοχές (Dumay et al., 2002). Τα τροπικά θαλάσσια φυτά *Caulerpa taxifolia* (Καουλέρπα Ταξιφόλια) και *Caulerpa racemosa* (Καουλέρπα Ρασεμόζα) αποτελούν υποθαλάσσια χλωρίδα και εξαπλώνονται με ταχείς ρυθμούς στο βυθό, μεταβάλλοντας έτσι το θαλάσσιο οικοσύστημα (Jean M. Jaubert et al., 2003).

Χαρακτηριστικό του γένους *Caulerpa*, απ' όπου πήρε και το όνομα, είναι ο άξονας (*caulos*) που έρπει (*epira*). Τα τελευταία χρόνια έχουν 'εισβάλει' και στη Μεσόγειο και απειλούν το ενδημικό είδος *Posidonia oceanica*.

Το 1984 έγινε αισθητή η παρουσία της *Caulerpa taxifolia* κοντά στο Μονακό και οι ερευνητές συνέδεσαν την εμφάνισή της με το Ωκεανογραφικό Μουσείο που υπάρχει εκεί (Meinesz and Hesse, 1991; Jousson et al., 1998; Wiedenmann et al., 2001). Σήμερα καλύπτει πάνω από 13.000 εκτάρια (κυρίως στη Γαλλική και Ιταλική Ριβιέρα) και 180 χιλιόμετρα ακτής σε έξι χώρες της Δυτικής Μεσογείου. Οι ταξιφόλιες αποκαλούνται 'φύκη δολοφόνοι' (*killer algae*) και δεν έχουν αναφερθεί στις ελληνικές ακτές.

Η *Caulerpa taxifolia* ξεχωρίζει από το βελονοειδές σχήμα των φύλλών της που διακλαδίζονται εκατέρωθεν των κάθετων διακλαδώσεων στον έρποντα άξονα. Το χρώμα της είναι πράσινο φωσφορίζον. Η *Caulerpa racemosa* έχει ανάλογη διαμόρφωση, αλλά τα φύλλα της έχουν στρογγυλοποιημένο σχήμα στις άκρες και σχετικά αραιότερη ανάπτυξη στους κάθετους κλάδους. Το χρώμα της είναι πρασινωπό.

Η παρούσα εργασία ασχολείται με το είδος *Caulerpa racemosa* που εμφανίζεται στην Κύπρο και συγκεκριμένα στον κόλπο της Λεμεσού.

#### 3.2 Παρουσίαση της *Caulerpa racemosa*

Το χλωροφύκος *Caulerpa racemosa* εμφανίστηκε στη Δυτική Μεσόγειο στις αρχές του 1990 (Alongi et al., 1993), αλλά το σημείο εισαγωγής της δεν έχει ακόμα

διευκρινιστεί (Verlaque et al., 2000; Durand et al., 2002). Το 2000 για πρώτη φορά αναφέρθηκε η παρουσία της σε 11 Μεσογειακές χώρες (Αλβανία, Κροατία, Κύπρος, Γαλλία, Ελλάδα, Ιταλία, Λιβύη, Μάλτα, Ισπανία, Τυνησία και Τουρκία), (Verlaque et al., 2003). Σήμερα υπολογίζεται ότι καλύπτει περισσότερα από 50.000 εκτάρια σε όλες τις χώρες της Μεσογείου.

Η *Caulerpa racemosa* αναπτύσσεται με ευκολία σε όλους τους τύπους των θαλάσσιων πυθμένων, τόσο αμμωδών όσο και βραχωδών. Έχει αναφερθεί η παρουσία του ακόμα και σε βάθος 60 μέτρων.

Το μακροφύκος αυτό αποτελείται από ένα γιγάντιο κύτταρο με χιλιάδες κόμβους. Εξαιτίας της σωληνωτής δομής του, μπορεί να μεταφέρει πολύ γρήγορα τα θρεπτικά συστατικά από τις ρίζες ως τα φύλλα, σε αντίθεση με άλλα φύκη τα οποία πρέπει να διοχετεύουν τα απαραίτητα συστατικά για την ανάπτυξή τους από κύτταρο σε κύτταρο.

Πολλαπλασιάζεται με καταβολάδες (αγενώς), (Duarte et al., 1997; Marba and Walker, 1999). Για το λόγο αυτό οι επιστήμονες συνιστούν να καθαρίζονται από τα υπολείμματα των φυκών οι άγκυρες των πλοίων και των σκαφών αναψυχής. Αξίζει να σημειωθεί ότι, έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών (Ε.Κ.Θ.Ε), έδειξαν ότι η *Caulerpa racemosa* πολλαπλασιάζεται και εγγενώς (δηλαδή σεξουαλικά): κάθε κόμβος μετατρέπεται σε γαμέτες, θηλυκούς και ασερνικούς, οι οποίοι ενώνονται στο νερό και στη συνέχεια εγκαθίστανται στο βυθό σχηματίζοντας ένα νέο φυτό (P.Panayotidis et al., 2001).



Εικόνα 3.1 *Caulerpa racemosa*

### 3.3 Εξάπλωση των υποθαλάσσιων εισβολέων στη Μεσόγειο

Το μακροφύκος *Caulerpa racemosa* έχει συμπεριφορά επεκτατικού εισβολέα (Boudouresque et al., 1996; Piazzì et al., 1997). Είναι σοβαρή απειλή για βιολογική ρύπανση του θαλάσσιου οικοσυστήματος της Μεσογείου. Εξαπλώνεται πολύ γρήγορα και αναπτύσσεται ανεξέλεγκτα και αυτό γιατί αρκεί ένα πολύ μικρό τμήμα του φύκους για να αναπτυχθεί ένας νέος πυρήνας εξάπλωσης.

Την εξάπλωσή του ενισχύουν τα αλιευτικά εργαλεία, τα σκάφη και τα θαλάσσια ρεύματα. Επίσης, αιτία εξάπλωσης είναι και το γεγονός ότι στην Μεσογειακή θάλασσα, σε αντίθεση με τις τροπικές, απουσιάζουν οι θηρευτές.

Η *caulerpa racemosa* παράγει ένα κυτταροτοξικό συστατικό την *caulerpenyne* (Dumay et al., 2002). Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι οι ουσίες που παράγει η *Caulerpa racemosa* επηρεάζουν τους διηθηματοφάγους οργανισμούς, όπως οι σπόγγοι, οι οποίοι νεκρώνονται καθώς το μακροφύκος καταστρέφει τους αμυντικούς μηχανισμούς τους.

### 3.4 Επιπτώσεις της παρουσίας της *Caulerpa racemosa*

Σύγχρονες μελέτες απέδειξαν ότι η παρουσία της *Caulerpa racemosa* έχει σοβαρές επιπτώσεις στους υποθαλάσσιους βιότοπους της Μεσογείου. Καλύπτει τα πάντα στο βυθό μειώνοντας έτσι τη χλωρίδα (Piazzì et al., 1997a, 1997b; Piazzì and Cinelli, 1999). Αυτό δικαιολογείται από τη μορφή του μακροφύκους αυτού, το οποίο σχηματίζει πλέγματα, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.2.

Παράλληλα, μειώνει την τροφή των φυτοφάγων οργανισμών και των ψαριών. Η παρουσία του φύκους αυτού μεταβάλλει την σύνθεση των βενθικών βιοκοινοτήτων, οι οποίες αποτελούν καταφύγιο για πολλούς θαλάσσιους οργανισμούς. Γενικά, παρατηρείται σημαντική μείωση της βιοποικιλότητας και ανατροπή της οικολογικής ισορροπίας (C.F.Boudouresque et al., 2002).



**Εικόνα 3.2** Πλέγματα της *Caulerpa racemosa*

Γενικά, η επακτατική τάση της *Caulerpa racemosa* λειτουργεί σε βάρος της Ποσειδωνίας. Οι συνέπειες του ανταγωνισμού ανάμεσα στα δυο αυτά μακροφυτά είναι έμμεσες και αφορούν στην παραγωγή θρεπτικών συστατικών (Ceccherelli and Cinelli, 1998, 1999; Peirano, 2001; Piazzi et al., 2001a,b; Dumay et al., 2002a,b), αλλά και άμεσες και αφορούν στην παραγωγή βιοενεργών ουσιών (όπως για παράδειγμα η caulerpenyne, CYN), (De Villele and Verlaque, 1995; Dumay et al., 2002b).

## 4 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΕΝΩΣΕΩΝ

---

### 4.1 ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

#### 4.1.1 Γενικά

Στην κατηγορία των αλειφατικών υδρογονανθράκων ανήκουν τα κ-αλκάνια (n-alkanes), το μη διαχωριζόμενο μίγμα των κυκλικών διακλαδιζόμενων και ακόρεστων υδρογονανθράκων (Unresolved Complex Mixture of branched hydrocarbons, UCM) καθώς και οι ισοπρενοειδείς και τρικυκλικοί τερπενοειδείς υδρογονάνθρακες (Gogou et al., 1996).

#### 4.1.2 κ-Αλκάνια

##### 4.1.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Το σημείο τήξης ( $T_m$ ) των κ-αλκανίων αυξάνει καθώς μεγαλώνει ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στο μόριο της ένωσης. Το γεγονός αυτό έχει παρατηρηθεί κυρίως για τα κ-αλκάνια με αριθμό ατόμων μικρότερο του 10 ( $n_c < 10$ ).

Έχει βρεθεί επίσης ότι το ιξώδες ( $\eta_m$ ) είναι ανάλογο με τον αριθμό των ατόμων στην ανθρακική αλυσίδα. Η τιμή του για ζυγό αριθμό είναι μικρότερη από αυτή για μονό.

Η θερμότητα τήξης ( $q_m$ ) για τα κ-αλκάνια με ζυγό αριθμό ατόμων έχει μεγαλύτερη τιμή από την αντίστοιχη των κ-αλκανίων με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα. Η διαφορά στις τιμές της θερμότητας τήξης για δυο παρεκείμενα κ-αλκάνια (π.χ. κ-C<sub>12</sub> και κ-C<sub>13</sub>) αυξάνει πάνω από 50%.

Γενικά οι φυσικοχημικές ιδιότητες των κ-αλκανίων εξαρτώνται από την πυκνότητά τους. Έχει μετρηθεί η πυκνότητα για έξι από αυτά (n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>, n-C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>, n-C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>, n-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, n-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>, n-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>) κοντά στο σημείο τήξης τους στην υγρή και στερεή φάση. Παρατηρήθηκε μικρή αύξηση της πυκνότητας σε αναλογία με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας και στις δυο φάσεις.

#### 4.1.2.2 Πηγές προέλευσης

Τα κ-αλκάνια ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους διακρίνονται σε δυο κατηγορίες:

1) **Βιογενή:** τα αλκάνια αυτά διακρίνονται περαιτέρω σε εκείνα που έχουν χερσαία και θαλάσσια πρόελευση. Τα πρώτα αποτελούν συστατικά του κηρού της εφυμενίδας ανωτέρων χερσαίων φυτών ( Schauer et al., 1996; 1999; 2002; Hildemann et al., 1996; Rogge et al., 1993b; 1993d) και τα δεύτερα προέρχονται από φυτοπλαγκτονικούς και ζωοπλαγκτονικούς οργανισμούς, θαλάσσια φύκη και βακτήρια.

Τα κ-αλκάνια, των οποίων η αλυσίδα αποτελείται από 23-35 άτομα άνθρακα (κ-C<sub>23</sub> –κ-C<sub>35</sub>), με μεγαλύτερη αφθονία για τα ομόλογα κ-C<sub>27</sub>, κ-C<sub>29</sub> και κ-C<sub>31</sub>, υποδηλώνουν συνεισφορά από χερσαίες πηγές και ειδικότερα από τους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών. Τα κ-αλκάνια με μικρότερο αριθμό ατόμων άνθρακα από 20 (<κ-C<sub>20</sub>), με σημαντικότερη αφθονία των ομολόγων κ-C<sub>15</sub>, κ-C<sub>17</sub> και κ-C<sub>19</sub> υποδεικνύουν συνεισφορά θαλάσσιων πλαγκτονικών οργανισμών, οι οποίοι τα βιοσυνθέτουν (Sargent and Gatten, 1976).

Οι κατανομές των κ-αλκανίων που προέρχονται από χερσαίες και θαλάσσιες πηγές παρουσιάζουν μεγαλύτερη αφθονία των ομολόγων με ανθρακική αλυσίδα μονού αριθμού ατόμων άνθρακα σε σχέση με εκείνα με ζυγό αριθμό (odd-over-even predominance). Αυτό σχετίζεται άμεσα με το μηχανισμό βιοσύνθεσης των λιπιδίων στους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών (Kolattukudy, 1976). Η επιφάνεια των φύλλων αποτελείται από ένα στρώμα λιπιδίων που τους δίνει μια λεία όψη «κερωμένου» φύλλου και τα προστατεύει από απώλειες οξυγόνου και την εξάτμιση του νερού προς την ατμόσφαιρα (Rogge et al., 1993d).

Τα αλκάνια μικροβιακής/βακτηριακής προέλευσης παρουσιάζουν διαφορετική κατανομή, συνήθως από κ-C<sub>12</sub> έως κ-C<sub>22</sub> και δεν παρατηρείται προτίμηση στην βιοσύνθεση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων (Grimalt and Albaiges, 1987).

2) **Ανθρωπογενή:** τα αλκάνια αυτά αποτελούν συστατικά του πετρελαίου καθώς και προϊόντα, τα οποία προκύπτουν από την καύση φυσικών απολιθωμάτων (πετρέλαιο, γαιάνθρακες). Παρουσιάζουν μια κατανομή ομολόγων που κυμαίνεται από κ-C<sub>10</sub> έως κ-C<sub>40</sub> με μέγιστο της κατανομής για τα ομόλογα κ-C<sub>16</sub> και κ-C<sub>18</sub> ενώ δεν παρατηρείται προτίμηση των ζυγών έναντι των μονών ομολόγων.

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η κατανομή των αλειφατικών υδρογονανθράκων με βάση τις πηγές προέλευσής τους.

**Πίνακας 4.1 Κατανομή των αλειφατικών υδρογονανθράκων σύμφωνα με τις πηγές προέλευσης**

<b>Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες</b>	
<b>Βιογενείς</b>	<b>Ανθρωπογενείς</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Χερσαίοι</b> κ-C<sub>23</sub> – κ-C<sub>35</sub>: κηροί φύλλων Προτίμηση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων</li> <li>• <b>Θαλάσσιοι</b> &lt;κ-C<sub>20</sub>, πριστάνιο: φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν προτίμηση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων</li> <li>• <b>Μικροβιακοί / Βακτηριακοί</b> κ-C<sub>23</sub> – κ-C<sub>35</sub> Δεν παρουσιάζεται καμία προτίμηση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Πετρελαιοί</b> κ-C<sub>10</sub> – κ-C<sub>40</sub>, UCM, ισοπρενοειδείς, α-οπάνια, τρικυκλικά στεράνια: Δεν παρουσιάζεται καμία προτίμηση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων</li> </ul>

#### 4.1.2.3 Διαγνωστικοί λόγοι

Για να γίνει σαφής διάκριση της προέλευσης των κ-αλκανίων, χρησιμοποιούνται οι μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι, οι οποίοι δίνουν πληροφορίες για τις πηγές προέλευσής τους.

Ο **Δείκτης Προτίμησης Άνθρακα** (Carbon Preference Index, CPI), ορίζεται για τα αλκάνια ως ο λόγος των συγκεντρώσεων των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων (Bray and Evans, 1961) και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της σχετικής σπουδαιότητας των ανθρωπογενών και βιογενών πηγών των κ-αλκανίων. Δίνεται από τη σχέση:

$$CPI = \frac{1}{2} \left[ \frac{\sum_{i=1}^z n_0}{\sum_{i=1}^{z-1} n_e} \right] + \frac{1}{2} \left[ \frac{\sum_{i=1}^n n_0}{\sum_{i=1}^{z+1} n_e} \right]$$

όπου:  $n_0$  είναι η συγκέντρωση των κ-αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα και  $n_e$  είναι η συγκέντρωση των κ-αλκανίων με ζυγό αριθμό ατόμων. Οι δείκτες προτίμησης άνθρακα για όλο το εύρος των κ-αλκανίων, για τα πετρογενή και βιογενή κ-αλκάνια δίνονται από:

- $CPI_1 = \frac{\sum(C_{13} - C_{35})}{\sum(C_{12} - C_{34})}$  για όλο το εύρος των κ-αλκανίων
- $CPI_2 = \frac{\sum(C_{13} - C_{25})}{\sum(C_{12} - C_{24})}$  για τα πετρογενή κ-αλκάνια
- $CPI_3 = \frac{\sum(C_{25} - C_{35})}{\sum(C_{24} - C_{34})}$  για τα βιογενή κ-αλκάνια

Για  $CPI > 1$  υποδειλώνονται σημαντικές βιογενείς πηγές εκπομπής, ενώ για  $CPI \leq 1$  ανθρωπογενείς πηγές (Simoneit et al., 1982; Rogge et al., 1993a). Για τα χερσαία κ-αλκάνια ο δείκτης CPI έχει υψηλές τιμές και κυμαίνονται από 3-6 (Colombo et al., 1989; Gogou et al., 1996).

Ειδικά για τα κ-αλκάνια που εκπέμπονται από τον κηρό της επιφάνειας των φύλλων οι δείκτες CPI παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές (6-9), με κυρίαρχα τα ομόλογα κ-C<sub>29</sub> και κ-C<sub>31</sub> (Simoneit, 1986; Simoneit and Mazurek, 1982, Rogge et al., 1993d). Αντίθετα, τα πετρελαικής προέλευσης κ-αλκάνια παρουσιάζουν δείκτη  $CPI \leq 1$  και κυμαίνονται μεταξύ των ομολόγων κ-C<sub>12</sub> και κ-C<sub>35</sub>.

Στον πίνακα 4.2 που ακολουθεί φαίνονται ορισμένα ομόλογα των κ-αλκανίων και οι εκπομπές τους.

**Πίνακας 4.2 Πηγές εκπομπής κ-αλκανίων**

κ-αλκάνια	Εκπομπές
κ-C <sub>21</sub> έως κ-C <sub>29</sub>	ψήσιμο στα κάρβουνα <sup>a</sup>
κ-C <sub>15</sub> έως κ-C <sub>33</sub>	καυσαέρια αυτοκινήτων, καύση diesel <sup>b</sup>
κ-C <sub>19</sub> έως κ-C <sub>41</sub>	σκόνη από το δρόμο <sup>c</sup>
κ-C <sub>19</sub> έως κ-C <sub>36</sub>	κηρός εφυμενίδας των φύλλων <sup>d</sup>
κ-C <sub>19</sub> έως κ-C <sub>33</sub>	φυσικό αέριο (οικιακές χρήσεις) <sup>e</sup>
κ-C <sub>14</sub> έως κ-C <sub>34</sub>	καύση κάρβουνου <sup>f</sup>
κ-C <sub>20</sub> έως κ-C <sub>35</sub>	καπνός τσιγάρου <sup>f</sup>
κ-C <sub>14</sub> έως κ-C <sub>32</sub>	πίσσα <sup>g</sup>
κ-C <sub>19</sub> έως κ-C <sub>33</sub>	λέβητες πετρελαίου <sup>h</sup>
κ-C <sub>19</sub> έως κ-C <sub>40</sub>	καύση κάρβουνου σε τζάκια <sup>i</sup>

<sup>a</sup>Schauer et al., 1999b; Rogge et al., 1991, <sup>b</sup>Schauer et al., 1999a, 2002; Rogge et al., 1993b; Fraser et al., 1999, <sup>c</sup>Rogge et al., 1993c, <sup>d</sup>Rogge et al., 1993d, <sup>e</sup>Rogge et al., 1993e, <sup>f</sup>Rogge et al., 1994, <sup>g</sup>Rogge et al., 1997a, <sup>h</sup>Rogge et al., 1997b, <sup>i</sup>Rogge et al., 1998.

Ένα ακόμη διαγνωστικό κριτήριο για τις πηγές προέλευσης των κ-αλκανίων είναι η **προτίμηση των μονών ως προς τα ζυγά ομόλογα** (Odd-over-Even Predominance, OEP, Kanouras et al., 1998). Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τις κατανομές OEP



είναι αρκετά λεπτομερείς, αφού παρέχουν στοιχεία για κάθε ομόλογο χωριστά και υποδεικνύουν, επίσης, το/τα μέγιστα της κατανομής των ομολόγων. Για το σχεδιασμό των ΟΕΡ κατανομών υπολογίζεται για κάθε ομόλογο το πηλίκιο:

$$OEP = \left\{ 1 / \left[ (C_{n-2} + 6C_n + C_{n+2}) / (4C_{n-1} + 4C_{n+1}) \right] \right\}^{(n-1)}$$

όπου  $C_n$  είναι η συγκέντρωση του ομολόγου το οποίο αποτελείται από  $n$  άτομα άνθρακα. Το διάγραμμα μιας ΟΕΡ κατανομής σχεδιάζεται με βάση τις ΟΕΡ τιμές σε συνάρτηση με το μήκος της αλυσίδας του αντίστοιχου κ-αλκανίου.

Το **βιογενές «wax» περιεχόμενο** κάθε κ-αλκανίου είναι ένας ακόμα διαγνωστικός λόγος (Simoneit et al., 1990) και δίνεται από την εξίσωση:

$$waxC_n = C_n - 0,5[C_{n-1} + C_{n+1}]$$

Αρνητικές τιμές του  $waxC_n$  λαμβάνονται ίσες με το μηδέν. Για κάθε κ-αλκάνιο υπολογίζεται το βιογενές περιεχόμενο και στη συνέχεια υπολογίζεται η εκατοστιαία συνεισφορά των βιογενών πηγών (%βιογενές περιεχόμενο), σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\%wax = \frac{\sum waxC_n}{\sum C_n}$$

#### 4.1.3 Μίγμα μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων (UCM)

Το μίγμα των μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων (Unresolved Complex Mixture of branched hydrocarbons, UCM) είναι μίγμα κυκλικών και διακλαδισμένων, κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων, οι οποίοι δεν διαχωρίζονται με την αέρια χρωματογραφία.

Χαρακτηριστικό του UCM στο χρωματογράφημα είναι η ανύψωση της γραμμής την βάση (base line). Η εμφάνισή του στο χρωματογράφημα του κλάσματος των αλειφατικών υδρογονανθράκων σε περιβαλλοντικά δείγματα υποδεικνύει ρύπανση από άκαυστα πετρελαιοειδή προϊόντα (Simoneit and Mazurek, 1982; Simoneit 1989), καθώς επίσης ρύπανση από υπολείμματα πετρελαίου, τα οποία έχουν υποστεί εκτενή αποικοδόμηση (Venkatesan et al., 1980; Readman et al., 1987).

Το μέγιστο της κατανομής του UCM παρατηρείται συνήθως, στην περιοχή έκλυσης των κ-αλκανίων κ-C<sub>22</sub> ή/και κ-C<sub>30</sub>, ανάλογα με την πηγή προέλευσης αυτών των υδρογονανθράκων. Η πρώτη κατανομή είναι χαρακτηριστική των ελαφρών προϊόντων απόσταξης του πετρελαίου (π.χ. βενζίνη), ενώ η δεύτερη χαρακτηρίζει τα βαρέα προϊόντα απόσταξης (π.χ. diesel, λιπαντικά λάδια) ή/και τα υπολείμματα αποικοδόμησης του πετρελαίου (Voudrias and Smith, 1986).

Στα θαλάσσια δείγματα παρατηρείται μια διαφορετική κατανομή του UCM η οποία εντοπίζεται στην περιοχή του χρωματογραφήματος όπου εκλύονται τα κ-αλκάνια με μικρότερη ανθρακική αλυσίδα (κ-C<sub>16</sub> έως κ-C<sub>22</sub>). Η ιδιαιτερότητα αυτή αποδίδεται στην μικροβιακή αποικοδόμηση του οργανικού υλικού πλαγκτονικής προέλευσης (Venkatesan and Kaplan, 1980).

Οι υδρογονάνθρακες που απαρτίζουν το UCM, είναι περισσότερο ανθεκτικοί σε σχέση με τα κ-αλκάνια, όσον αφορά στις διεργασίες αποικοδόμησης και στις χημικές μετατροπές των οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον. Ως διαγνωστικό κριτήριο για την εκτίμηση του μεγέθους της πετρελαιικής ρύπανσης και της έκτασης της αποικοδόμησης της οργανικής ύλης στο περιβάλλον χρησιμοποιείται ο λόγος της συγκέντρωσης του UCM προς τα κ-αλκάνια (UCM/κ-αλκάνια) (Simoneit, 1984).

#### 4.1.4 Ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες

Στα περιβαλλοντικά δείγματα συναντώνται κυρίως δυο ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες: το πριστάνιο (2,6,10,14-τετραμέθυλο-πενταδεκάνιο) και το φυτάνιο(2,6,10,14-τετραμέθυλο-εξαδεκάνιο). Και τα δυο παράγονται σε μικρές ποσότητες στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Συγκεκριμένα, το πριστάνιο βιοσυντίθεται από ορισμένα είδη διατόμων (Blumer et al., 1971; Volkman et al., 1980), από ορισμένα βακτήρια (Han and Calvin, 1969), καθώς και από μερικά είδη ζωοπλαγκτού (Volkman et al., 1992). Το φυτάνιο παράγεται από ορισμένα είδη διατόμων καθώς και από ορισμένα είδη μεθανογενών βακτηρίων υπό αναερόβιες συνθήκες (Volkman et al., 1980).

Οι δυο αυτοί ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες έχουν προσδιοριστεί ως συστατικά του ορυκτού άνθρακα (carbon bitumens) και του πετρελαίου (Powell, 1988). Όταν ο λόγος Pr/Ph στα περιβαλλοντικά δείγματα προσεγγίζει την τιμή 1, θεωρείται ενδεικτικός για πετρελαϊκή ρύπανση (εφόσον συνοδεύεται και από άλλους μοριακούς

δείκτες πετρελαικής ρύπανσης). Όταν ο λόγος παίρνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας, θεωρείται ενδεικτικός της συνεισφοράς από θαλάσσιες πηγές και ειδικότερα από πλαγκτονικούς οργανισμούς.

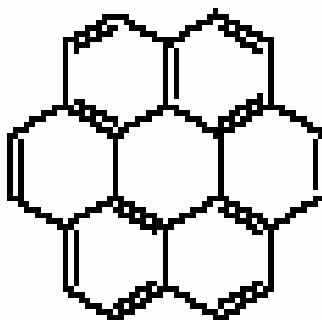
Γενικά, οι ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες θεωρούνται πιο σταθεροί σε σχέση με τα κ-αλκάνια, όσον αφορά τις διεργασίες μικροβιακής αποικοδόμησης. Ως δείκτες για την εκτίμηση της βιοαποικοδόμησης της οργανικής ύλης στα περιβαλλοντικά δείγματα χρησιμοποιούνται οι λόγοι κ-C<sub>17</sub>/Pr και κ-C<sub>18</sub>/Ph (Venkatesan et al., 1980; Berthou et al., 1981).

## 4.2 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

### 4.2.1 Γενικά

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) αποτελούν μέλη μιας κατηγορίας οργανικών ρυπαντών και είναι προϊόντα της ατελούς καύσης και πυρόλυσης οργανικού υλικού. Ανήκουν στην κατηγορία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (Bidleman, 1998) και κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Εξαιτίας της χημικής σταθερότητάς τους (Halsall, 2001) μπορούν να μεταφέρονται σε πολύ μακρινές αποστάσεις από το σημείο εκπομπής τους (Masclat et al, 1988).

Οι ΠΑΥ αποτελούνται από 2 ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους σε γραμμική, γωνιακή ή συμπλεγματική διάταξη. Πολλές από τις ενώσεις έχουν πάρει το όνομά τους εμπειρικά. Έτσι, το ναφθαλένιο έχει ονομαστεί λόγω της απομόνωσής του από το υπόλειμμα της πίσσας (νάφθα), το χρυσένιο λόγω του χρώματός του και το κορωνένιο λόγω του σχήματός του, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Εικόνα 4.1 Το κορωνένιο

Τα μικρότερου μοριακού βάρους ΠΑΥ (2 δακτύλιοι) βρίσκονται κυρίως στην αέρια

φάση, ενώ αυτοί με μεγαλύτερο μοριακό βάρος (5-7 δακτύλιοι) βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στην σωματιδιακή φάση. Τα ενδιάμεσα μέλη (3-4 δακτύλιοι) κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης.

Διάφορες έρευνες έχουν πιστοποιήσει την καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο δράση των ΠΑΥ (Holmberg and Ahlberg 1983, Lewtas 1990, Finlayson-Pitts and Pitts 2000).

Δεκαέξι μέλη αποτελούν ρύπους άμεσης προτεραιότητας (priority pollutants) σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA). Τα μέλη αυτά είναι τα: ναφθαλένιο, ακεναφθυλένιο, ακεναφθένιο, φλουορένιο, φαινανθρένιο, ανθρακένιο, φλουορανθένιο, πυρένιο, βένζο[α]ανθρακένιο, χρυσένιο, βένζο[b]φλουορανθένιο, βένζο[k]φλουορανθένιο, βένζο[α]πυρένιο, διβενζο[α,h]ανθρακένιο, βένζο[g,h,i]περυλένιο και ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο.

Το βένζο[α]πυρένιο είναι γνωστό για την καρκινογόνο δράση του. Βρίσκεται στην αιθάλη και στον καπνό του τσιγάρου. Έχει αποδειχθεί ότι η έκθεση σε μικρές ποσότητες μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του δέρματος σε ποντίκια (John McMurry, 1998).

Ο καπνός του τσιγάρου αποτελεί μια από τις σημαντικότερες πηγές ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων (Menzie et al., 1992).

## 4.2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες

### 4.2.2.1 Διαλυτότητα

Όλοι οι ΠΑΥ (με εξαίρεση κάποια υδρογονωμένα παράγωγα) είναι στερεά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μικρή διαλυτότητά τους στο νερό οφείλεται στο γεγονός ότι απουσιάζει πολικός υποκαταστάτης από τα μόριά τους ('το όμοιο διαλύει το όμοιο'). Η διαλυτότητα εξαρτάται από:

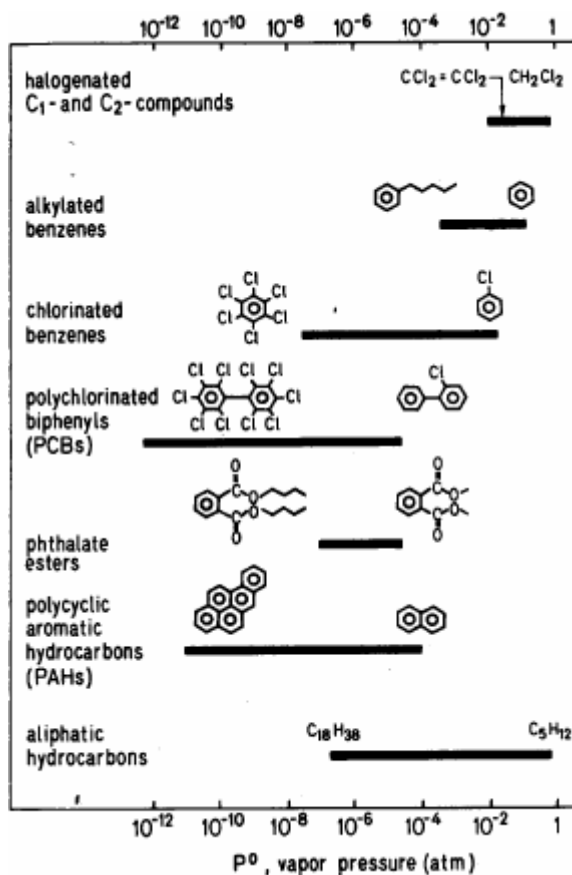
- 1) τον αριθμό των ατόμων άνθρακα
- 2) τον όγκο του μορίου και
- 3) το μήκος του μορίου

Μόρια με μεγαλύτερο αριθμό βενζολικών δακτυλίων παρουσιάζουν μικρότερη διαλυτότητα σε σχέση με αυτά που έχουν μικρότερο αριθμό. Γενικά η διαλυτότητα είναι μια φυσικοχημική ιδιότητα η οποία επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, την ύπαρξη άλλων οργανικών ενώσεων και την αλατότητα. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και όσες

περισσότερες οργανικές ενώσεις υπάρχουν στην υδατική φάση, τόσο αυξάνεται και η διαλυτότητα. Αντίθετα, αύξηση της αλατότητας προκαλεί σημαντική μείωση της διαλυτότητας (Schwarzenbach et al., 1993).

#### 4.2.2.2 Τάση ατμών

Οι ΠΑΥ ανήκουν στην κατηγορία των ημιπτητικών ενώσεων (Semi Volatile Organics Compounds, SVOCs). Η κατανομή μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης είναι συνάρτηση της τάσης ατμών τους, η οποία, όσο αυξάνει ο αριθμός των βενζολικών δακτυλίων στο μόριο των ΠΑΥ, τόσο μειώνεται. Λόγω της μικρής πτητικότητας οι τάσεις ατμών είναι δύσκολο να προσδιοριστούν πειραματικά (Schwarzenbach et al., 1993).



**Εικόνα 4.2** Φάσμα τιμών στους  $25^{\circ}C$  της τάσης ατμών ( $P^0$ ) για τις σημαντικότερες κατηγορίες οργανικών ρυπαντών (Schwarzenbach et al., 1993)

#### 4.2.2.3 Σταθερά Henry

Η σταθερά Henry (H) είναι μια φυσικοχημική ιδιότητα που αφορά στο σύστημα

αέρα-νερό το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία και είναι ίση με το πηλίκο της συγκέντρωσης της ουσίας που βρίσκεται στην αέρια φάση προς τη συγκέντρωσή της στην υδατική φάση. Δίνεται από τη σχέση:

$$H = \frac{P_i}{C_w} \text{ (atm.l.mol}^{-1}\text{)}$$

Όπου H είναι η σταθερά του Henry,  $P_i$  είναι η μερική πίεση της ένωσης και  $C_w$  είναι η διαλυτότητά της στο νερό.

Οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται είναι:

- 1) η θερμοκρασία
- 2) η αλατότητα
- 3) η ύπαρξη άλλων οργανικών ενώσεων

Συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της σταθεράς Henry, η αύξηση της αλατότητας επιφέρει μείωση και τέλος, η παρουσία άλλων οργανικών ενώσεων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της σταθεράς H.

H σταθερά Henry για τα ΠΑΥ μειώνεται σημαντικά, καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος. Έτσι, για το ναφθαλένιο είναι  $0,42 \text{ atm.l.mol}^{-1}$ , ενώ για το βένζο(a)πυρένιο είναι  $0,00074 \text{ atm.l.mol}^{-1}$ .

#### 4.2.3 Βιολογική δραστηριότητα

Μεγάλος αριθμός ερευνών έχουν πιστοποιήσει τη μεταλλαξιογόνο και καρκινογόνο δράση των ΠΑΥ (Holmberg and Ahlborg 1983, Lewtas 1990, Finlayson-Pitts and Pitts 2000). Οι ΠΑΥ εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό, μεταβολίζονται και παράγουν ενώσεις με κυτταροτοξικές, μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες. Ο μεταβολισμός γίνεται με τη βοήθεια ενός ενζύμου που βρίσκεται στο ήπαρ (Mixed Function Oxygenase, MFO).

Η αναπνοή είναι ο άμεσος παράγοντας επαφής του ανθρώπου με τους ΠΑΥ, ενώ το φαγητό (κατανάλωση λαχανικών και άλλων ρυπασμένων προϊόντων, Menzie et al., 1992) αποτελεί τον έμμεσο παράγοντα. Γενικά, η έκθεση του ανθρώπου στους ΠΑΥ, οφείλεται και ενισχύεται συγχρόνως από τη μόλυνση της ατμόσφαιρας.

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι επιδρούν στην αναπνευστική λειτουργία των οργανισμών

και συνδέονται άμεσα με καρδιακές παθήσεις (Pope et al., 1991, Seaton 1995). Τα ΠΑΥ κατανέμονται στα υπόμικρα σωματίδια (<2,5μm), τα οποία αποτελούν το αναπνεύσιμο κλάσμα, το σημαντικότερο για την αύξηση των αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία.

Η βιολογική δραστικότητα των ΠΑΥ αποδίδεται από τους παράγοντες τοξικής ισοδυναμίας (Toxic Equivalence Factor, TEF). Οι παράγοντες αυτοί δείχνουν κατά πόσο περισσότερο τοξική είναι ένα μέλος των ΠΑΥ σε σχέση με το βένζο[α]πυρένιο. Το BaP θεωρείται ότι έχει παράγοντα τοξικής ισοδυναμίας ίσο με 1 (TEF=1).

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές TEF για τους τοξικότερους ΠΑΥ (Nielsen et al., 1996).

**Πίνακας 4.3 Παράγοντες τοξικής ισοδυναμίας (TEF) (Nielsen et al., 1996)**

ΠΑΥ	TEF	ΠΑΥ	TEF
Βένζο[α]ανθρακένιο	0,1	Βένζο[k]φλουορανθένιο	0,1
Χρυσένιο	0,01	Βένζο[ghi]περυλένιο	0,02
5-μέθυλχρυσένιο	1,0	Ίνδενο[1,2,3-cd]πυρένιο	0,1
Βένζο[α]πυρένιο	1,0	Κυκλοπέντα[cd]πυρένιο	0,02
Βένζο[b]φλουορανθένιο	0,1	Διβένζο[a,l]πυρένιο	10,0

#### 4.2.4 Πηγές προέλευσης

Οι ΠΑΥ απαντώνται σε διάφορα τμήματα του περιβάλλοντος, όπως στον αέρα, στα επιφανειακά νερά, στα ιζήματα, στο έδαφος ακόμα και στην τροφή.

Οι πηγές προέλευσης των ΠΑΥ διακρίνονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Ως φυσικές θεωρούνται οι πυρκαγιές δασών, οι εκρήξεις ηφαιστειών (Nikolaou et al., 1984), και η βιοσύνθεση του πλαγκτόν, βακτηρίων και φυτών (Laflamme et al., 1978).

Το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών ΠΑΥ είναι ανθρωπογενούς προέλευσης. Ελάχιστοι είναι αυτοί που παράγονται στο εμπόριο, όπως τα: ναφθαλένιο, φλουορένιο, ανθρακένιο, φαινανθρένιο, φλουορανθένιο και πυρένιο. Είναι γνωστή η χρήση του ναφθαλενίου ως σκοροαπωθητικό, το οποίο ως πτητική ένωση απελευθερώνεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κατά τη χρήση του. Ανάλογα με την πηγή προέλευσης διακρίνονται σε πυρογενείς, ορυκτογενείς και βιογενείς.

#### 4.2.4.1 Πυρολυτική προέλευση

Στην κατηγορία των πυρολυτικών ΠΑΥ ανήκουν εκείνοι οι οποίοι σχηματίζονται κατά την ατελή ή πλήρη καύση (πυρόλυση) του οργανικού υλικού. Οι διεργασίες αυτές χαρακτηρίζονται από την παραγωγή ΠΑΥ με 4-6 δακτύλιους, καθώς και από τη μεγαλύτερη αφθονία των μη υποκατεστημένων έναντι των αλκυλο-υποκατεστημένων ομολόγων.

Για τις διεργασίες καύσης που γίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. 2200<sup>0</sup>C) και αποτελούν χαρακτηριστικές θερμοκρασίες για την τέλεια καύση των πετρελαιοειδών, έχει βρεθεί ότι τα μη υποκατεστημένα ομόλογα των ΠΑΥ αποτελούν σχεδόν το 100% του συνόλου των παραγόμενων ΠΑΥ. Σε θερμοκρασίες μικρότερες των 2200<sup>0</sup>C (π.χ. 1100<sup>0</sup>C, χαρακτηριστική θερμοκρασία καύσης ξύλου και γαιάνθρακα), παρατηρείται παραγωγή αλκυλο υποκατεστημένων ΠΑΥ τα οποία, όμως, δεν ξεπερνούν σε αφθονία τα μη υποκατεστημένα ομόλογα (Lee et al.,1977; Sportstol et al.,1983).

Οι πυρολυτικές διαδικασίες διακρίνονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Ως φυσικές θεωρούνται οι πυρκαγιές των δασών και οι εκρήξεις ηφαιστείων. Ανθρωπογενείς πηγές είναι ο καπνός των τσιγάρων, οι εξατμίσεις των οχημάτων, η καύση σε υψηλές θερμοκρασίες ορυκτών (γαιάνθρακα, φυσικού αερίου, πετρελαίου και παραγώγων του), οι εκπομπές από μηχανές εσωτερικής καύσης κ.α. Σημαντικές εκπομπές ΠΑΥ προκαλούνται και από την καύση στερεών απορριμμάτων.

#### 4.2.4.2 Ορυκτογενής προέλευση

Οι ορυκτογενείς ΠΑΥ προέρχονται από τη διεργασία ατελούς καύσης των πετρελαιοειδών. Στην ατμόσφαιρα τα ορυκτογενή ομόλογα προέρχονται από τις εκπομπές των αυτοκινήτων, ενώ στο θαλάσσιο περιβάλλον ένα μεγάλο ποσοστό προέρχεται από ατυχήματα των πλοίων (Simoneit 1984; Teal et al., 1978).

Τα αυτοκίνητα θεωρούνται κύρια πηγή εκπομπής ρύπων. Τα σωματίδια που εκπέμπονται από τα αυτοκίνητα περιέχουν ΠΑΥ καθώς και παράγωγα αυτών (οξυγονωμένα και αζωτούχα). Τα ΠΑΥ εκπέμπονται από τις μηχανές των αυτοκινήτων, ψύχονται και ενσωματώνονται στα σωματίδια με διαδικασίες συμπύκνωσης και προσρόφησης.

Οι ΠΑΥ πετρογενούς προέλευσης είναι κυρίως μόνο-, δι- και τρι- αρωματικά



συστήματα με MB<228. Μεγαλύτερη αφθονία παρουσιάζουν τα μέλη εκείνα που ανήκουν στις σειρές του ναφθαλενίου, του διβενζοθιοφενίου και του φαινανθρενίου. Σε αντίθεση με τους πυρολυτικής προέλευσης ΠΑΥ, οι πετρογενείς χαρακτηρίζονται από σημαντική αφθονία των άλκυλο-υποκατεστημένων ομολόγων έναντι των μη υποκατεστημένων (Laflamme and Hites, 1978).

#### 4.2.4.3 Βιογενής προέλευση

Στην κατηγορία των βιογενών ΠΑΥ ανήκουν τα μέλη που παράγονται από διεργασίες διαγένεσης από πρόδρομες οργανικές ενώσεις, οι οποίες έχουν βιογενή προέλευση. Οι διεργασίες διαγένεσης περιλαμβάνουν την σταδιακή «in situ» αρωματοποίηση στεροειδών και τερπενοειδών ενώσεων σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες.

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι ΠΑΥ που συναντώνται σε ιζήματα λιμνών και θαλασσών. Το ρετένιο, το πιμανθρένιο και το περυλένιο είναι βιογενείς πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες. Το ρετένιο και το πιμανθρένιο παράγονται από την αποκαρβοξυλίωση και αφυδρογώνωση του αβιοτικού και του πιμαρικού οξέως αντίστοιχα (Laflamme and Hites 1978; Benner 1995). Το περυλένιο παράγεται από πυρολυτικές διεργασίες, αλλά και από αναερόβιες διεργασίες στα θαλάσσια ιζήματα (Laflamme and Hites 1978; Venkatesan 1988).

Στους πίνακες 4.3 και 4.4 φαίνονται ορισμένες τυπικές εκπομπές ΠΑΥ από βιομηχανικές διεργασίες σε διάφορα μέρη της γης και εκπομπές κατά την επεξεργασία κάρβουνου και πετρελαίου (πηγή: International Programme on Chemical Safety, IPCS 1998).

Πίνακας 4.4 Μέλη των ΠΑΥ

Ένωση	Ένωση	Συντομογραφία ΠΑΥ
Φλουορένιο	Fluorene	Fl
Φαινανθρένιο (D <sub>10</sub> )	Phenanthrene (D <sub>10</sub> )	D <sub>10</sub> -Phe
Φαινανθρένιο	Phenanthrene (Phe)	Phe
Ανθρακένιο	Anthracene	An
3-Μεθυλ-φαινανθρένιο	3-Methyl-Phenanthrene (MP)	C1-Phe
2-Μεθυλ-φαινανθρένιο	2-Methyl-Phenanthrene (MP)	C1-Phe
1-Μεθυλ-φαινανθρένιο	1-Methyl-Phenanthrene (MP)	C1-Phe
4-Μεθυλ-φαινανθρένιο	4-Methyl-Phenanthrene (MP)	C1-Phe
3,6Διμέθυλ-φαινανθρένιο	3,6DMP	3,6DMP
2,6Διμέθυλ-φαινανθρένιο	2,6DMP	2,6DMP
2,7Διμέθυλ-φαινανθρένιο	2,7DMP	2,7DMP
1,3/2,10/3,9/3,10Διμέθυλ-φαινανθρένιο	1,3/2,10/3,9/3,10DMP	1,3/2,10/3,9/3,10DMP
1,6/2,9Διμέθυλ-φαινανθρένιο	1,6/2,9DMP	1,6/2,9DMP
Φλουορανθένιο	Fluoranthene	Fluo
1,7Διμέθυλ-φαινανθρένιο	1,7DMP	1,7DMP
2,3Διμέθυλ-φαινανθρένιο	2,3DMP	2,3DMP
1,9/4,9Διμέθυλ-φαινανθρένιο	1,9/4,9DMP	1,9/4,9DMP
1,8Διμέθυλ-φαινανθρένιο	1,8DMP	1,8DMP
Πυρένιο (D <sub>10</sub> )	Pyrene (D <sub>10</sub> )	D <sub>10</sub> -Py
Πυρένιο	Pyrene	Py
Μέθυλ-πυρένιο/φλουορανθένιο(2)	Methyl-pyrene/fluoranthene (MP/F)(2)	C1-202
Μέθυλ-πυρένιο/φλουορανθένιο(1)	Methyl-pyrene/fluoranthene (MP/F)(1)	C1-202
Μέθυλ-πυρένιο/φλουορανθένιο(3)	Methyl-pyrene/fluoranthene (MP/F)(3)	C1-202
Ρετένιο	Retene	Ret
4(H)-κύκλο[cd]πυρένιο	4(H)-cyclo[cd]pyrene (CycPyr)	4H-CY
Βένζο[a]ανθρακένιο	Benzo[a]anthracene(B[a]A)	BaA
Χρυσένιο/τριφαινυλένιο	Chrysene/triphenylene	Chr/T
Βένζο[b]φλουορανθένιο	Benzo[b]fluoranthene (B[b]Fluo)	BbF
Βένζο[k]φλουορανθένιο	Benzo[k]fluoranthene (B[k]Fluo)	BkF
Βένζο[b/j/k]φλουορανθένιο	Benzo[b/j/k]fluoranthene (B[bjk]Fluo)	BbjkF
Βένζο[e]πυρένιο	Benzo[e]pyrene (B[e]P)	BeP
Βένζο[a]πυρένιο	Benzo[a]pyrene (B[a]P)	BaP
Περυλένιο (D <sub>12</sub> )	Perylene (D <sub>12</sub> )	D <sub>12</sub> -Per
Περυλένιο	Perylene (Per)	Per
Ανθρανθρένιο	Anthranthrene (A)	Anthr
Ίνδανο[1,2,3-cd]πυρένιο	Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP)	IP
Διβένζο(a,h)ανθρακένιο	Dibenzo(a,h)anthracene	DBA
Βένζο[ghi]περυλένιο	Benzo[ghi]perylene(Bper)	BghiP

**Πίνακας 4.5 Εκπομπές ΠΑΥ από επεξεργασία κάρβουνου και πετρελαίου (IPCS, 1998)**

Πηγές εκπομπής	Τυπικές εκπομπές/κατανομές
Δημιουργία κοκ	B(e)P & B(a)P: 0,2 mg/kg (coal charged) PAH: 15 mg/kg (coal charged)
Μετατροπή κάρβουνου	Chrysene: 1μg/g (καύση κάρβουνου) Naphthalene: 1500μg/g (καύση κάρβουνου)
Διύλιση πετρελαίου	Naphthalene & παράγωγα: 85% ΠΑΥ(Διύλιση) 2-3 δακτύλιους: 94% ΠΑΥ(Διύλιση) 5 δακτύλιους: ~0,1% ΠΑΥ(Καταλυτική διάσπαση) ΠΑΥ: 0,1 tpa (Canada) 11 tpa (Germany)

**Πίνακας 4.6 Εκπομπές ΠΑΥ από βιομηχανικές διεργασίες (IPCS, 1998)**

Πηγές εκπομπής	Τυπικές εκπομπές/κατανομές
Κινητήρες οχημάτων (φυσικό καύσιμο)	Nap, Phe & παράγωγα: 69-92% ΠΑΥ Nap: 31-25% ΠΑΥ B(a)P: 0,02mg/kg (καύση κάρβουνου) B(e)P: 0,03mg/kg (καύση κάρβουνου) B(a)P: 0.1 tpa (Germany) PAH: 0,1 tpa (Norway) PAH: 11 tpa (Canada)
Κλίβανοι αποτέφρωσης (καύση απορριμμάτων)	B(a)P: 0,001 tpa (Germany) PAH: 50 tpa (USA) PAH: 2.4 tpa (Canada)
Παραγωγή αλουμινίου	B(a)P: 0,11 kg/t αλουμίνιο PAH: 4,4 kg/t αλουμίνιο 1000 tpa (USA) 930 tpa (Canada)
Παραγωγή σιδήρου και χάλυβα	PAH: 34 tpa (Norway) PAH: 19 tpa (Canada)
Χυτήρια	PAH: 1,3 tpa (Netherlands)
Διαδικασίες σύντηξης	1,3 tpa (Netherlands)
Παραγωγή φωσφόρου	0,2 tpa (Netherlands)

#### 4.2.5 Διαγνωστικοί λόγοι

Η εξακρίβωση των πηγών προέλευσης των ΠΑΥ γίνεται με τη βοήθεια των μοριακών διαγνωστικών λόγων. Ορισμένες ενώσεις έχουν επιλεγεί και οι τιμές των

συγκεντρώσεων τους είναι ενδεικτικές για τις πηγές προέλευσής τους. Οι διαγνωστικοί λόγοι είναι:

- 1) **CPAHs/TPAHs**: ο λόγος 9 μη αλκυλιωμένων ΠΑΥ (φλουορανθένιο, πυρένιο, βένζο[α]πυρένιο, χρυσένιο, βένζο[α]ανθρακένιο, ίνδενο[1,2,3]πυρένιο, βένζο[e]πυρένιο, βένζο[ghi]περυλενίου, βένζοφλουορανθένιο) προς την ολική συγκέντρωση των ΠΑΥ.
- 2) **MP/P**: ο λόγος των μεθυλ-φαινανθρενίων προς το φαινανθρένιο.
- 3) **[An/(An+Ph)]**: ο λόγος του ανθρακενίου προς το άθροισμα ανθρακενίου και φαινανθρενίου.
- 4) **[Fluo/(Fluo+Py)]**: ο λόγος του φλουορανθενίου προς το άθροισμα φλουορανθενίου και πυρενίου.
- 5) **[BaA/(BaA+ChrT)]**: ο λόγος του βένζο[α]ανθρακενίου προς το άθροισμα των βένζο[α]ανθρακενίου και χρυσενίου/τριφαινουλενίου.
- 6) **[IP/(IP+BghiP)]**: ο λόγος του ίνδενο(1,2,3-cd)πυρενίου προς το άθροισμα του ίνδενο(1,2,3-cd)πυρενίου και βένζο(ghi)περυλενίου.
- 7) **[1,7-DMP/(1,7-DMP+2,6-DMP)]**: ο λόγος του 1,7 διμέθυλ-φαινανθρενίου προς το άθροισμα των 1,7 διμέθυλ-φαινανθρενίου και 2,6 διμέθυλ-φαινανθρενίου.

Στον πίνακα 4.5 παρουσιάζονται ορισμένα από τα πιο γνωστά διαγνωστικά κριτήρια για την προέλευση των ΠΑΥ.

**Πίνακας 4.7 Κυριότεροι διαγνωστικοί λόγοι ΠΑΥ (Kavouras and Stefanou, 2002)**

Διαγνωστικοί λόγοι	Μαζούτ <sup>a</sup> (μέση τιμή ± S.E)	Λιπαντικά/Λάδια <sup>b</sup> (μέση τιμή ± S.E)	Εκπομπές αυτοκινήτων <sup>a</sup> (μέση τιμή ± S.E)	Καπνός τσιγάρου <sup>b</sup>
<b>Fluo/(Fluo+Py)</b>	0.18 ± 0.06	0.36 ± 0.08	0.43 ± 0.08	0.48
<b>BaA/(BaA+ChrT)</b>	0.16 ± 0.12	0.50	-	0.28
<b>BeP/(BeP+BaP)</b>	0.87 ± 0.10	0.64 ± 0.10	0.53 ± 0.05	-
<b>IP/(IP+BghiP)</b>	-	0.25 ± 0.05	0.18 ± 0.03	-

<sup>a</sup>Sicre et al., 1987, <sup>b</sup>Rogge et al., 1994  
S.E.: τυπικό σφάλμα

**Πίνακας 4.8 Πηγές προέλευσης με βάση τις τιμές των διαγνωστικών λόγων των ΠΑΥ**

	<b>Πηγές</b>	<b>Τιμές</b>	
<b>An/(An+Ph)</b>	πετρελαϊκή πυρογενής	<0,10 >0,10	Budzinski et al., 1997
<b>Fluo/(Fluo+Py)</b>	ορυκτογενής πυρογενής κάυση ξύλου, κάρβουνου ή χόρτου	<0,40 0,40 έως 0,50 >0,50	Yunker et al., 2002
<b>IP/(IP+BghiP)</b>	πετρελαϊκή πυρογενής κάυση ξύλου, κάρβουνου ή χόρτου	<0,20 0,20 έως 0,50 >0,50	Yunker et al., 2002 Jenkins et al., 1996 Fine et al., 2001
<b>ΣMePh/Ph</b>	πυρολυτική πυρογενής	<1 1 έως 8	Prahl et al., 1984 Takada et al., 1990

#### 4.2.6 Η παρουσία των ΠΑΥ στα θαλάσσια ιζήματα

Η εναπόθεση των ΠΑΥ στα θαλάσσια ιζήματα γίνεται μέσω ποικίλων διεργασιών. Σημαντικότερες πηγές τους θεωρούνται η ατμοσφαιρική εναπόθεση, οι δημοτικοί και βιομηχανικοί βιολογικοί καθαρισμοί, τα ποτάμια, καθώς επίσης, και τα ατυχήματα κατά τη μεταφορά αργού πετρελαίου. Η εισροή τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, γίνεται μέσω της ξηρής και υγρής εναπόθεσης.

Η εναλλαγή των ΠΑΥ μεταξύ ατμόσφαιρας και θάλασσας, είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα μέλη με 2 έως 4 αρωματικούς δακτυλίου. Η ανταλλαγή των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων μεταξύ ατμόσφαιρας και νερού διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο στην εισροή των ενώσεων αυτών σε μεγάλα υδάτινα οικοσυστήματα, όπως οι Great Lakes των ΗΠΑ (Mackay et al., 1986; Baker and Eisenreich, 1990, Achman et al., 1993; Hornbuckle et al., 1994; Totten et al, 2001) και στους ωκεανούς (GESAMP 1989, Iwata et al., 1993). Η μεταφορά των ΠΑΥ διαμέσου της επιφάνειας νερού-αέρα είναι μια συνεχής διαδικασία, η οποία λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα και προς τις δυο κατευθύνσεις (Schwarzenbach et al., 1993). Η ξηρή εναπόθεση μπορεί να διακριθεί στην μεταφορά λόγω της απορρόφησης αερίων ΠΑΥ στη στήλη του νερού, καθώς και στη ν εναπόθεση σωματιδίων λόγω της βαρύτητας.

Η διεργασία της υγρούς εναπόθεσης είναι συνεχής και χωρίζεται σε δυο ευδιάκριτες διαδικασίες: σε αυτές που γίνονται μέσα στο σύννεφο (in cloud) και σε αυτές που γίνονται κάτω από το σύννεφο (below cloud). Η διάλυση των αερίων ΠΑΥ στις σταγόνες της βροχής μέσα και κάτω από το σύννεφο ελέγχεται από την ταχύτητα

διάχυσης (όπως περιγράφεται από το νόμο του Henry). Αντίθετα, οι ενώσεις που βρίσκονται σε σωματιδιακή μορφή απομακρύνονται από διεργασίες που ελέγχονται από μετεωρολογικές συνθήκες, από τη διαλυτότητα, τον αριθμό και το μέγεθος των σωματιδίων.

Από τη στιγμή εισαγωγής τους στο θαλάσσιο οικοσύστημα οι ΠΑΥ υπόκεινται σε διάφορες φυσικοχημικές μεταβολές, όπως διάλυση, προσρόφηση και εκρόφηση στο σωματιδιακό υλικό του θαλάσσιου νερού και ιζήματος, φωτοοξειδωση και τέλος βιοαποικοδόμηση από τους θαλάσσιους οργανισμούς (Neff et al., 1979).

Η συσσώρευση των ΠΑΥ στα θαλάσσια ιζήματα ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από τα γεωχημικά χαρακτηριστικά του ιζήματος. Το οργανικό περιεχόμενο, η περιεκτικότητα σε μαύρο άνθρακα, η πολικότητα και η υφή του ιζήματος (grain size), είναι οι σημαντικότερες παράμετροι (Weber et al., 1992, Gustafsson et al., 1997a, Burgess et al., 2001). Επομένως, η συσσώρευση των ΠΑΥ στα θαλάσσια ιζήματα εξαρτάται τόσο από τη ροή μάζας, όσο και από τα χαρακτηριστικά του ιζήματος. Οι πυρογενείς ΠΑΥ, οι οποίοι συνδέονται κυρίως με το στοιχειακό άνθρακα, είναι ανθεκτικότεροι στις βιολογικές και χημικές διεργασίες καταστροφής τους.

### **4.3 ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΥΛΙΚΟ (LOI, Loss On Ignition)**

#### **4.3.1 Γενικά**

Τα θαλάσσια ιζήματα αποτελούν τα μεγαλύτερο απόθεμα οργανικού άνθρακα στη γη (K. Seiter et al., 2004). Το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού άνθρακα δημιουργείται με την διαδικασία της φωτοσύνθεσης από τα χερσαία φυτά και από το φυτοπλαγκτό.

Γενικά στο βυθό, όσο αυξάνεται το βάθος, ελαττώνεται η ποσότητα του οργανικού άνθρακα. (Suess, 1980; Betzer et al., 1984; Martin et al., 1987; Pace et al., 1987; Berger et al., 1989; Antia et al., 2001). Η συσσώρευσή του στο βυθό των ωκεανών αποτελεί βασικό παράγοντα της θαλάσσιας πρωτοταγούς παραγωγής (marine primary production, PP).

## 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το πειραματικό μέρος για την ανάλυση και επεξεργασία των θαλάσσιων ιζημάτων πραγματοποιήθηκε, αρχικά στο Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε) και στη συνέχεια στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ.) του Πανεπιστημίου Κρήτης.

### 5.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η δειγματοληψίες των θαλάσσιων ιζημάτων έγιναν στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος MEDVEG (2001-2004). Το MEDVEG είναι ένα ερευνητικό πρόγραμμα το οποίο χρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Σκοπός είναι η μελέτη της δυναμικής των βενθικών κοινοτήτων της χλωρίδας στην παράκτια ζώνη της Μεσογείου. Το πρόγραμμα περιλαμβάνει εντατικές δειγματοληψίες και πειραματικές μελέτες σε τέσσερις εγκαταστάσεις, στην Κύπρο, την Ελλάδα, την Ιταλία και την Ισπανία.

Τα δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία προέρχονταν από δυο περιοχές, του Σούνιου και της Κύπρου (συγκεκριμένα από τον κόλπο της Λεμεσού).



Οι δειγματοληψίες από την πρώτη περιοχή πραγματοποιήθηκαν τον Ιούνιο του

2003, ενώ για την δεύτερη τον Ιούλιο του 2003. Όλα τα δείγματα προέρχονταν από βάθος 17m.

Από το Σουνίου αναλύθηκαν ιζήματα από δυο περιοχές στον ίδιο κόλπο. Η μια χαρακτηριζόταν από την παρουσία της *Posidonia oceanica* (περιοχή R3 5) και η άλλη από την απουσία της (περιοχή R3 6). Για τον κόλπο της Λεμεσού πάρθηκαν 3 δείγματα για κάθε βάθος, από το ίδιο σημείο της περιοχής και οι αναλύσεις στηρίχτηκαν στον μέσο όρο των τιμών. Η περιοχή με την *Caulerpa racemosa* ήταν η CVI (a, b, c), ενώ η περιοχή στον ίδιο κόλπο, όπου απουσίαζε, ήταν η CREF (a, b, c).

Οι δειγματολήπτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πυρηνολήπτες διαμέτρου 4 cm. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικά κυλινδρικούς σωλήνες (corer) και συντηρήθηκαν στην κατάψυξη σε θερμοκρασία  $-30^{\circ}\text{C}$ . Με τη χρήση σπάτουλας έγινε η αποκόλληση των ιζημάτων περίπου ανά δυο εκατοστά.

Στη συνέχεια τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε συσκευή ψυχρής ξήρανσης (freeze drier), για 24-48 ώρες. Σκοπός ήταν η απομάκρυνση του νερού. Το νερό εξαχνώνεται υπό χαμηλή θερμοκρασία ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) μέχρι το βάρος των ιζημάτων να παραμείνει σταθερό. Ακολούθησε κονιοποίηση με τη βοήθεια γουδιού και συντήρηση των δειγμάτων σε κατάψυξη στους  $-20^{\circ}\text{C}$ .

## 5.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η αναλυτική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια (Gogou et al., 1998) :

- 1) εκχύλιση των δειγμάτων
- 2) διαχωρισμό του οργανικού υλικού
- 3) ταυτοποίηση και ποσοτικό προσδιορισμό

Η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός για τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) και για τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες έγινε με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας (GC) και ανιχνευτή φασματοσκοπίας μάζας (Mass Spectrometry Detector, MS).



### 5.2.1 Εκχύλιση δειγμάτων

Η ποσότητα των δειγμάτων που εκχυλίστηκαν κυμαινόταν από 5-10g. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φυσίγγια κυτταρίνης (Cellulose Extraction Thimples, Whatman) διαμέτρου 25mm και μήκους 80mm. Τα φυσίγγια είχαν καθαριστεί με τη μέθοδο της εκχύλισης σε υπερήχους (Ultrasonic Extraction). Για την εκχύλιση αυτή αρχικά χρησιμοποιήθηκε διαλύτης ακετόνη για μισή ώρα και κ-εξάνιο για άλλη μισή ώρα. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα με αντλία για 24 ώρες και φυλάχτηκαν σε καθαρό μέρος.

Τα δείγματα τοποθετούνταν σε συσκευές Soxhlet (εικόνα 5.1), όπου γινόταν η προσθήκη 25μl από τα εσωτερικά πρότυπα των ΠΑΥ (D<sub>10</sub>-Phenanthrene, D<sub>10</sub>-Pyrene και D<sub>12</sub>-Perylene, Dr.Ehrenstorfer GmbH) συγκέντρωσης 3,33ng/m<sup>3</sup> και 25μl από τα αντίστοιχα εσωτερικά πρότυπα των αλκανίων (tetracosane-d<sub>50</sub>, hexadecane-d<sub>34</sub>).

Στις συσκευές Soxhlet έγινε προσθήκη κ-εξανίου υψηλής καθαρότητας (Supra Solve). Η ποσότητα του διαλύτη εκχύλισης ήταν περίπου 250ml. Η εκχύλιση γινόταν για 24 ώρες. Το τελικό εκχύλισμα συμπυκνώθηκε μέχρις όγκου 2ml σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rota-vaρ), μεταφέρθηκε σε απιοειδές φιαλίδιο (vial) και κατόπιν συμπυκνώθηκε έως 1ml υπό ροή αζώτου (N<sub>2</sub>).



**Εικόνα 5.1** Συσκευή Soxhlet

### 5.2.2 Διαχωρισμός οργανικού υλικού

Ο διαχωρισμός του οργανικού υλικού έγινε με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας. Η μέθοδος αποτελεί μια τροποποιημένη μορφή από τους Mandalakis et al., 2001, της μεθόδου που περιγράφεται από τους Gogou et al. , 1998.

Όλα τα υλικά (βαμβάκι, silica gel) εκχυλίστηκαν πριν την χρήση τους σε συσκευή Soxhlet. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αρχικά μεθανόλη/ακετόνη (Merck), υψηλής καθαρότητας με αναλογία 1:1 και δυο φορές με διχλωρομεθάνιο (Merck) για 24 ώρες. Μετά την εκχύλιση, η silica gel τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 50<sup>0</sup>C για 48 ώρες, προκειμένου να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του διχλωρομεθανίου. Για την ενεργοποίησή της τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 150<sup>0</sup>C για 3 ώρες. Τόσο το βαμβάκι όσο και η silica gel φυλάχτηκαν σε καθαρό μέρος.

Μετά την διαδικασία της εκχύλισης, το εκχύλισμα μεταφέρθηκε στην κορυφή μιας στήλης υγρής χρωματογραφίας πληρωμένη με 1,5g ενεργοποιημένης silica gel (SiO<sub>2</sub>, Merck 70-230 Mesh). Το μήκος της στήλης ήταν 25cm και η εσωτερική διάμετρος 6mm.

Η ροή του διαλύτη είχε ρυθμιστεί στα 1,4ml/min με τη χρήση ρεύματος αζώτου. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στο πακετάρισμα της κολώνας για την αποφυγή φυσαλίδων. Οι φυσαλίδες εμποδίζουν την ομοιόμορφη κάθοδο του δείγματος, καθώς αυτό παρασύρεται από τους διαλύτες και κατά συνέπεια εμποδίζουν τον σωστό διαχωρισμό των κλασμάτων.

Ο πρώτος διαλύτης έκλουσης ήταν 7ml κ-εξάνιο και παρέσυρε τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες (1<sup>ο</sup> κλάσμα). Η δεύτερη έκλουση έγινε με 5ml κ-εξανίου και 15ml μίγματος κ-εξανίου/τολουολίου σε αναλογία 9,5/5,4 και παρέσυρε τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (2<sup>ο</sup> κλάσμα). Όλοι οι διαλύτες ήταν υψηλής καθαρότητας (Supra Solve grade).

#### 5.2.2.1 Επεξεργασία 1<sup>ου</sup> κλάσματος

Στο πρώτο κλάσμα προστέθηκε στοιχειακός υδράργυρος Hg, προκειμένου να απομακρυνθεί πιθανή ποσότητα στοιχειακού θείου S που υπήρχε στα ιζήματα. Ακολούθησε ανακίνηση στους υπέρηχους για 3 λεπτά. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια πιππέτας Pasteur απομακρύνθηκε το δεσμευμένο θείο (με τη μορφή στερεού).

Το κλάσμα συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα έως όγκου 0,5ml και

μεταφέρθηκε σε φιαλίδιο (vial). Ακολούθησε συμπύκνωση έως όγκου 20μl υπό ελαφριά ροή αζώτου. Τα δείγματα σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη σε θερμοκρασία -20°C.

### 5.2.2.2 Επεξεργασία 2<sup>ου</sup> κλάσματος

Στο δεύτερο κλάσμα προστέθηκε μεθανόλη (MeOH) σε αναλογία με τον διαλύτη 1:3. Σκοπός της προσθήκης αυτής, ήταν η δημιουργία αζεοτροπικού μίγματος με το τολουόλιο, χαμηλώνοντας έτσι το σημείο ζέσεως και επιταχύνοντας παράλληλα την εξάτμιση. Το κλάσμα μεταφέρθηκε στον περιστροφικό εξατμιστήρα και συμπυκνώθηκε μέχρις όγκου 0,5ml.

Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο (vial) και συμπυκνώθηκε μέχρις όγκου 20μl σε ρεύμα αζώτου. Τα δείγματα σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη (-20°C) μέχρι τη χρήση τους στην αέρια χρωματογραφία.

## 5.2.3 Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός

### 5.2.3.1 Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των αλειφατικών υδρογονανθράκων, έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου (Internal Standard, IS).

Ως εσωτερικά πρότυπα χρησιμοποιήθηκαν οι ενώσεις hexadecane-d<sub>34</sub> (890ng/μl \*30μl) και tetracosane-d<sub>50</sub> (423ng/μl \*50μl). Το χρωματογράφημα χωρίστηκε σε 2 χρονικά διαστήματα. Στο πρώτο χρονικό διάστημα αντιστοιχήθηκε το IS1 (hexadecane-d<sub>34</sub>) και προσδιορίστηκαν τα C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, ενώ στο δεύτερο χρονικό διάστημα, αντιστοιχήθηκε το IS2 (tetracosane-d<sub>50</sub>) και προσδιορίστηκαν τα C<sub>21</sub>-C<sub>35</sub>.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της υπό μελέτης ένωσης x στα δείγματά μας, υπολογίστηκε αρχικά ο σχετικός συντελεστής απόκρισης (Relative Response Factor, RRF) της ένωσης x, ως προς το εσωτερικό πρότυπο (IS). Ο σχετικός συντελεστής απόκρισης υπολογίστηκε από την εξίσωση:

$$RRF_x = (A_x \cdot C_{IS}) / (A_{IS} \cdot C_x) \quad (5.1)$$

όπου RRF είναι ο σχετικός συντελεστής απόκρισης της συγκεκριμένης ένωσης x, A<sub>x</sub>

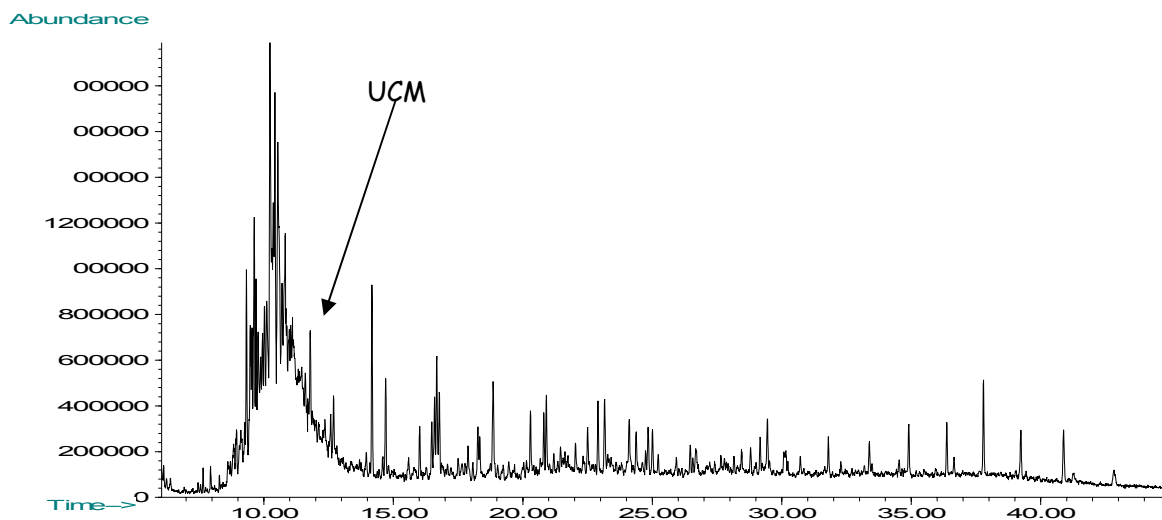
είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής της ένωσης (area),  $A_{IS}$  είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής του εσωτερικού προτύπου,  $C_{IS}$  και  $C_x$  είναι οι συγκεντρώσεις του εσωτερικού προτύπου και της ένωσης x αντίστοιχα.

Η συγκέντρωση της ένωσης x στα δείγματα υπολογίστηκε από την εξίσωση:

$$C_x = (A_x \cdot C_{IS}) / A_{IS} \cdot RRF_x \quad (5.2)$$

Για τις ενώσεις, οι οποίες δεν περιέχονταν στο διάλυμα RRF, ο συντελεστής σχετικής απόκρισης θεωρήθηκε ίσος με το μέσο όρο των αντίστοιχων τιμών RRF των ενώσεων με παραπλήσιο μοριακό βάρος.

Η ταυτοποίηση των αλειφατικών υδρογονανθράκων βασίστηκε στον χρόνο κατακράτησης (Retentional Time, RT) των επιλεγμένων ιόντων. Παρακάτω εμφανίζεται ένα χαρακτηριστικό χρωματογράφημα των κ-αλκανίων στο οποίο φαίνεται και το UCM. Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφονται οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, καθώς και οι αντίστοιχοι χρόνοι κατακράτησης (RT) σε min.



Εικόνα 5.2 Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα των κ-αλκανίων

Πίνακας 5.2.1 Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες και οι αντίστοιχοι χρόνοι κατακράτησης

Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες	Χρόνοι κατακράτησης (RT) σε min
<i>C</i> <sub>11</sub>	6,13
<i>C</i> <sub>12</sub>	7,65
<i>C</i> <sub>13</sub>	9,14
<i>C</i> <sub>14</sub>	10,82
<i>C</i> <sub>15</sub>	12,69
<i>C</i> <sub>16</sub>	14,70
<i>C</i> <sub>17</sub>	16,77
<i>C</i> <sub>18</sub>	18,85
<i>C</i> <sub>19</sub>	20,89
<i>C</i> <sub>20</sub>	22,88
<i>C</i> <sub>21</sub>	24,81
<i>C</i> <sub>22</sub>	26,66
<i>C</i> <sub>23</sub>	28,43
<i>C</i> <sub>24</sub>	30,14
<i>C</i> <sub>25</sub>	31,78
<i>C</i> <sub>26</sub>	33,37
<i>C</i> <sub>27</sub>	34,89
<i>C</i> <sub>28</sub>	36,36
<i>C</i> <sub>29</sub>	37,78
<i>C</i> <sub>30</sub>	39,22
<i>C</i> <sub>31</sub>	40,86
<i>C</i> <sub>32</sub>	42,80
<i>C</i> <sub>33</sub>	45,09
<i>IS 1</i>	14,16
<i>IS 2</i>	29,42

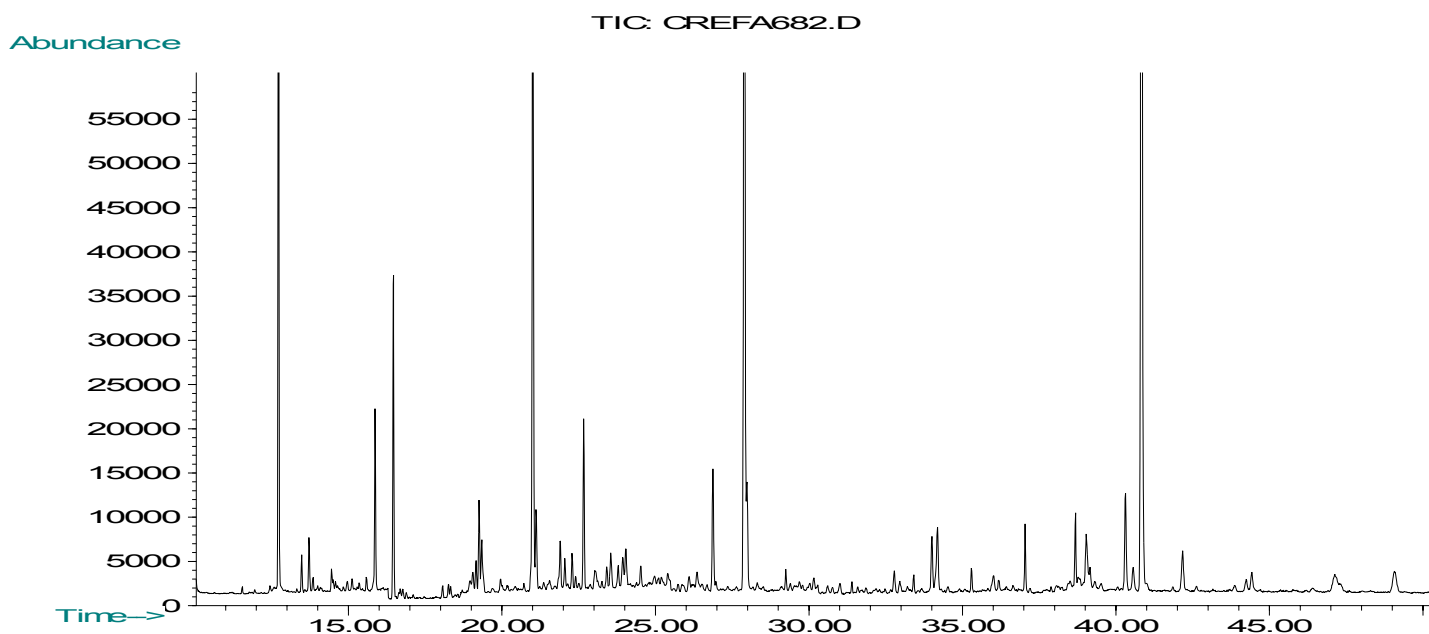
### 5.2.3.2 Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ)

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, ακολουθήθηκε η μέθοδος του εσωτερικού προτύπου, όπως ακριβώς και για τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες. Ως εσωτερικά πρότυπα χρησιμοποιήθηκαν οι ενώσεις D<sub>10</sub>-Phenanthrene, D<sub>10</sub>-Pyrene και D<sub>12</sub>-Perylene (Τσαπάκης 2003). Το χρωματογράφημα χωρίστηκε σε 3 χρονικά διαστήματα. Σε καθένα από αυτά αντιστοιχήθηκε τα κατάλληλο εσωτερικό πρότυπο.

Ο σχετικός συντελεστής απόκρισης υπολογίστηκε από την εξίσωση (5.1) και η συγκέντρωση της ένωσης x στα δείγματα υπολογίστηκε από την εξίσωση (5.2).

Η ταυτοποίηση των ΠΑΥ έγινε με βάση τον χρόνο κατακράτησης (RT), καθώς και την παρουσία ιόντων επιβεβαίωσης (confirmation ions).

Στην εικόνα 5.3 παρουσιάζεται ένα ενδεικτικό χρωματογράφημα των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων και στον πίνακα 5.2.2 παρουσιάζονται ο χρόνος κατακράτησης (RT) σε min, το μοριακό ιόν (target ion) καθώς και το ιόν επιβεβαίωσης (confirmation ion).



Εικόνα 5.3 Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα των ΠΑΥ

Πίνακας 5.2.2 Μοριακά ιόντα, ιόντα επιβεβαίωσης και αντίστοιχοι χρόνοι κατακράτησης

Ένωση	Συντομογραφία ΠΑΥ	Target ion	Confirmation ion	RT (min)
<b>ΟΜΑΔΑ 1</b>				
<b>(IS: D<sub>10</sub>-Phe)</b>				
Fluorene	Fl	166	165	17,16
Phenanthrene (D <sub>10</sub> )	D <sub>10</sub> -Phe	188	189	21,43
Phenanthrene (Phe)	Phe	178	176	21,54
Anthracene	An	178	176	21,78
3-Methyl-Phenanthrene (MP)	C1-Phe	192	-	23,85
2-Methyl-Phenanthrene (MP)	C1-Phe	192	-	23,98
1-Methyl-Phenanthrene (MP)	C1-Phe	192	191	24,37
4-Methyl-Phenanthrene (MP)	C1-Phe	192	-	24,49
<b>ΟΜΑΔΑ 2</b>				
<b>(IS: D<sub>10</sub>-Py)</b>				
3,6DMP	3,6DMP	206	-	26,03
2,6DMP	2,6DMP	206	-	26,18
2,7DMP	2,7DMP	206	-	26,30
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	1,3/2,10/3,9/3,10DMP	206	-	26,54
1,6/2,9DMP	1,6/2,9DMP	206	-	26,69
Fluoranthene	Fluo	202	200	27,32
1,7DMP	1,7DMP	206	-	26,81
2,3DMP	2,3DMP	206	-	26,95
1,9/4,9DMP	1,9/4,9DMP	206	-	27,64
1,8DMP	1,8DMP	206	-	-
Pyrene (D <sub>10</sub> )	D <sub>10</sub> -Py	212	211	28,35
Pyrene	Py	202	200	28,44
Methyl-pyrene/fluoranthene (MP/F)(2)	C1-202	216	-	30,61
Methyl-pyrene/fluoranthene (MP/F)(1)	C1-202	216	-	31,06
Methyl-pyrene/fluoranthene (MP/F)(3)	C1-202	216	-	31,22
Retene	Ret	234	-	29,84
4(H)-cyclo[cd]pyrene (CycPyr)	4H-CY	226	-	33,44
Benzo[a]anthracene(B[a]A)	BaA	228	226	34,47
Chrysene/triphenylene	Chr/T	228	226	34,65
<b>ΟΜΑΔΑ 3</b>				
<b>(IS: D<sub>12</sub>-Per)</b>				
Benzo[b]fluoranthene (B[b]Fluo)	BbF	252	250	39,53
Benzo[k]fluoranthene (B[k]Fluo)	BkF	252	250	39,64
Benzo[b/j/k]fluoranthene (B[bjk]Fluo)	BbjkF	252	-	-
Benzo[e]pyrene (B[e]P)	BeP	252	-	40,85
Benzo[a]pyrene (B[a]P)	BaP	252	250	41,12
Perylene (D <sub>12</sub> )	D <sub>12</sub> -Per	264	-	41,44
Perylene (Per)	Per	252	250	41,39
Anthranthrene (A)	Anthr	276	-	47,27
Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP)	IP	276	-	48,02
Dibenzo(a,h)anthracene	DBA	278	276	48,24
Benzo[ghi]perylene(Bper)	BghiP	276	138	50,12

### 5.2.3.3 Οργανικό υλικό

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του ολικού οργανικού υλικού (LOI, Loss On Ignition) τα δείγματα αρχικά μεταφέρθηκαν σε φούρνο στους 100°C, προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία. Εκεί παρέμειναν περίπου για μια ώρα. Στη συνέχεια ζυγίστηκε ποσότητα ιζήματος ίση με 2 g περίπου και τοποθετήθηκε για 4 ώρες σε φούρνο στους 500°C.

Έγινε η καύση του οργανικού υλικού και τα δείγματα ξαναζυγίστηκαν. Το οργανικό υλικό υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\text{ποσότητα οργανικού υλικού} = \frac{\text{αρχική} - \text{τελική}}{\text{αρχική}} (g_{\text{LOI}} / g_{\text{ιζήματος}})$$

Η ανίχνευση και ο προσδιορισμός του οργανικού υλικού έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο των Kristesen & Andersen (1987).

### 5.2.4 Ανάλυση τυφλών δειγμάτων

Για την ορθότητα και εγκυρότητα των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκε η ανάλυση *τυφλών δειγμάτων* (blank), παράλληλα με εκείνη των υπό ανάλυση δειγμάτων. Γενικά, η διαδικασία ανάλυσης τυφλών δειγμάτων περιλαμβάνει όλη την πειραματική πορεία απουσία, όμως, του ιζήματος. Σκοπός είναι η διαβεβαίωση ότι οι υπάρχουσες εργαστηριακές συνθήκες (υαλικά, αναλυτικά όργανα), δεν επιφέρουν επιμολύνσεις στα δείγματα των ιζημάτων.

Οι ποσότητες των υπό ανίχνευση ενώσεων στα τυφλά δείγματα διαπιστώθηκαν ιδιαίτερα χαμηλές. Το γεγονός αυτό επιβεβαίωσε την αποφυγή σφάλματος από τυχόν εξωγενείς επιμολύνσεις.



## 6 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

---

### 6.1 Εισαγωγή

Για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των αλειφατικών και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων χρησιμοποιήθηκε αέρια χρωματογραφία (GC) και ανιχνευτής φασματοσκοπίας μάζας (Mass Spectrometry Detector, MS). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Κρήτης (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ).

### 6.2 Αέρια χρωματογραφία (GC) με ανιχνευτή φασματογράφου μάζας με τετραπολικό φίλτρο (MS)

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αλειφατικών και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ), χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (μοντέλο HP 5890) σε συνδιασμό με εκλεκτικό ανιχνευτή φασματογράφου μάζας με τετραπολικό φίλτρο (μοντέλο HP 5971A).

Ο εισαγωγέας (injector) ήταν Grob-type Split-Splitless injector και η εισαγωγή των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο θερμής βελόνας (hot needle) σε κατάσταση splitless (0,7min). Για τον διαχωρισμό των μελών των υπό μελέτη ενώσεων χρησιμοποιήθηκε τριχοειδής στήλη διαχωρισμού (HP-5MS, Cross-Linked 5% Phenylmethyl Silicone Gum Phase) με χαρακτηριστικά:

- μήκος 30m
- διαμέτρος 0,25mm
- πάχος στατικής φάσης 0,25 $\mu$ m

Για τον θάλαμο εισαγωγής του δείγματος η θερμοκρασία ήταν 270<sup>0</sup>C και για τον ανιχνευτή μάζας 290<sup>0</sup>C. Το φέρον αέριο ήταν το ήλιο με πίεση 55 kPa. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα είχε διάρκεια 67min και ήταν το παρακάτω:

- 1) αρχική θερμοκρασία 70<sup>0</sup>C και παραμονή για 2min

- 2) αύξηση με ρυθμό  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  μέχρι  $150^{\circ}\text{C}$  και παραμονή για 1min
- 3) αύξηση με ρυθμό  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  μέχρι  $290^{\circ}\text{C}$  και παραμονή για 28min



**Εικόνα 6.2** Αέριος χρωματογράφος (GC) με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας με τετραπολικό φίλτρο (MS)

Στην αέρια χρωματογραφία GC-MS τα εκλουόμενα μόρια από την τριχοειδή στήλη οδηγούνται στον θάλαμο ιονισμού. Εκεί ιονίζονται και θραυσματοποιούνται. Εφαρμόζοντας ηλεκτρικό δυναμικό τα ιόντα ευθυγραμμίζονται και αποκτούν ταχύτητα με την οποία εισάγονται με τη μορφή ταινιωτής δέσμης στο τετραπολικό φίλτρο, το οποίο αποτελεί το σύστημα ανάλυσης.

Το τετραπολικό φίλτρο (quadrupole mass analyzer) αποτελείται από 4 παρράλληλες μεταλλικές ράβδους (πόλους). Κάθε ζεύγος ράβδων είναι συνδεδεμένο με τον πόλο πηγής, η οποία παρέχει μια συνεχή και μια εναλλασσόμενη τάση. Από το τετραπολικό φίλτρο εξέρχονται μόνο ορισμένα ιόντα με συγκεκριμένο λόγο μάζας/φορτίου ( $m/z$ ), ενώ τα υπόλοιπα προσπίπτουν στους πόλους και χάνουν το φορτίο τους.

Μετά την έξοδο τους, τα ιόντα προσπίπτουν στον ανιχνευτή, ο οποίος παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού και του φορτίου των ιόντων. Οι συνθήκες ηλεκτρικού ιονισμού φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί:

---

Ενέργεια ιονισμού	70eV
Θερμοκρασία πηγής ιόντων	180°C
Πεδίο τιμών μάζας	35-590 m/z
Πολλαπλασιαστής δυναμικού ηλεκτρονίων	1500-1700mV

---

Η μέγιστη διαχωριστική ικανότητα που επιτυγχάνεται με τετραπολικούς αναλυτές μαζών είναι περίπου 2000. Το βασικό πλεονέκτημά τους είναι ότι επιτρέπουν τη λήψη ενός φάσματος μαζών μέσα σε λίγα χιλιοστά του δευτερολέπτου.

Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο *Επιλεγμένων Ιόντων (Selective Ion Monitoring, SIM)*. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται η ανίχνευση ορισμένων μόνο ιόντων, τα οποία είναι χαρακτηριστικά των ενώσεων που εξετάζουμε. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για ενώσεις με χαμηλή συγκέντρωση, προκειμένου να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ευαισθησία. Η μέθοδος επιλεγμένων ιόντων διακρίνεται για ταχύτερη ανάλυση και χαμηλό όριο ανίχνευσης.

## 7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΟΥΝΙΟΥ

### 7.1 ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

#### 7.1.1 Αποτελέσματα της περιοχής γυμνού ιζήματος

Στην παρούσα εργασία θα γίνει ποιοτική και ποσοτική εκτίμηση των αλειφατικών υδρογονανθράκων, όσον αφορά τα ομόλογα των κ-αλκανίων βιογενούς προέλευσης και το μίγμα των μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων, για το επιφανειακό ίζημα.

Πίνακας 7.1.1 Συγκεντρώσεις (μg/g) βιογενών ομολόγων στο επιφανειακό ίζημα

Βιογενή κ-αλκάνια (μg/g)	
C <sub>27</sub>	0,04
C <sub>29</sub>	0,12
C <sub>31</sub>	0,13
C <sub>33</sub>	0,01

Οι σχετικές αφθονίες των παραπάνω ομολόγων είναι χαρακτηριστικές για τα θαλάσσια ιζήματα. Η υπεροχή των C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> και C<sub>31</sub> έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν πρόσφατα σε μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας στη Σητεία και το Σούνιο (Δακανάλη, 2005), αλλά και με μετρήσεις που έγιναν σε ιζήματα της ανατολικής Κρήτης (Gogou et al., 2000).

Όσον αφορά το μίγμα των μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων, στην περιοχή του Σουνίου όπου απουσιάζει η Ποσειδωνία, δεν εμφανίζεται. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την απουσία πετρελαϊκών πηγών, δεδομένου ότι η παρουσία του οφείλεται στην ύπαρξη βαρέων προϊόντων απόσταξης ή/και σε υπολείμματα απόσταξης πετρελαίου.

#### 7.1.2 Αποτελέσματα της περιοχής με τα λιβάδια Ποσειδωνίας

Στην περιοχή του Σουνίου, όπου εμφανίζεται το μακρόφυτο της Ποσειδωνίας, η ποιοτική εκτίμηση για τα κ-αλκάνια είναι η ίδια με αυτή της περιοχής του γυμνού ιζήματος. Έτσι, και έδω υπερτερούν τα βιογενή αλκάνια σε όλα τα βάθη.

Επίσης, απουσιάζει το UCM, γεγονός που δείχνει την απουσία ισχυρών πηγών

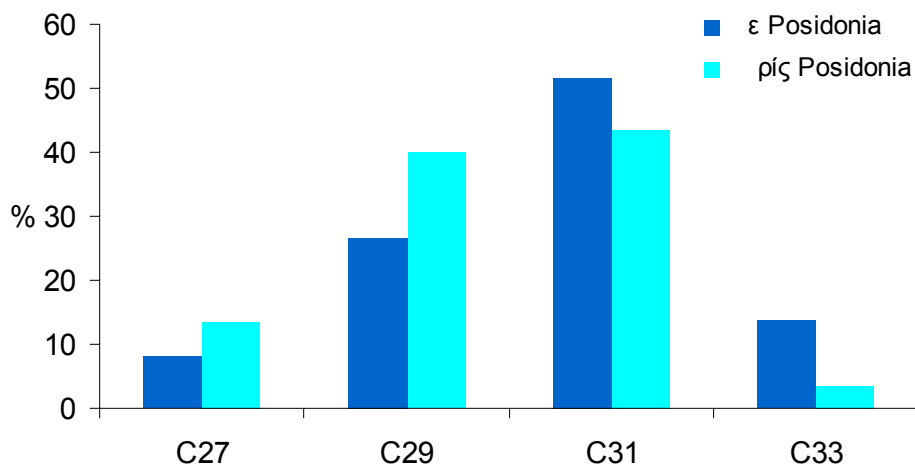
πετρελαϊκής ρύπανσης στον κόλπο του Σουνίου. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των βιογενών κ-αλκανίων για το επιφανειακό ίζημα.

Πίνακας 7.1.2 Συγκεντρώσεις (μg/g) βιογενών ομολόγων στο επιφανειακό ίζημα

Βιογενή κ-αλκάνια (μg/g)	
C <sub>27</sub>	0,70
C <sub>29</sub>	2,30
C <sub>31</sub>	4,45
C <sub>33</sub>	1,20

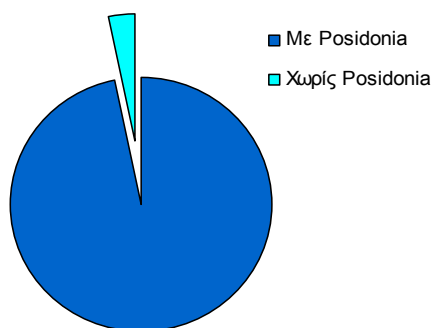
### 7.1.3 Συγκριτικά αποτελέσματα των δυο περιοχών

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η % αφθονία των βιογενών κ-αλκανίων. Είναι φανερή η υπεροχή των ομολόγων C<sub>29</sub> και C<sub>31</sub> τόσο στην περιοχή γυμνού ιζήματος, όσο και στην περιοχή όπου εμφανίζεται η Ποσειδωνία.



Σχήμα 7.1.1 Ποιοτική εκτίμηση των βιογενών κ-αλκανίων για το επιφανειακό ίζημα

Στην περιοχή με τα λιβάδια της Ποσειδωνίας η συνολική συγκέντρωση των ομολόγων C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub> και C<sub>33</sub> βρέθηκε ίση με 8,65 μg/g, ενώ στην περιοχή του γυμνού ιζήματος υπολογίστηκε ίση με 0,3 μg/g.



**Σχήμα 7.1.2** Ποσοτική εκτίμηση των βιογενών κ-αλκανίων για το επιφανειακό ίζημα

Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι φανερό ότι το ανώτερο φυτό της Ποσειδωνίας έχει την ικανότητα να συσσωρεύει οργανικούς ρυπαντές βιογενούς προέλευσης.

## 7.2 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

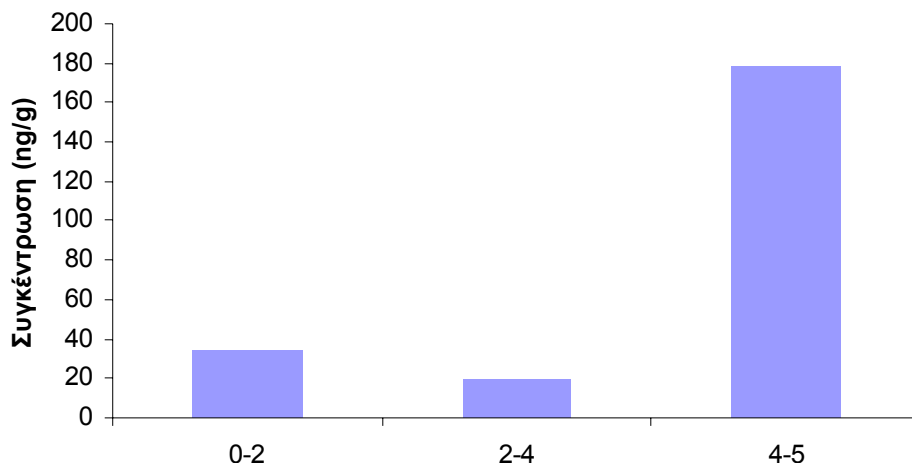
### 7.2.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της περιοχής χωρίς λιβάδια Ποσειδωνίας

Η συνολική ποσότητα των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στην περιοχή του Σουνίου, όπου δεν εμφανίζονται τα λιβάδια της Ποσειδωνίας, κυμάνθηκε από 19,12 έως 178,51 ng/g. Στον πίνακα 7.2.1 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνολικές ποσότητες των ΠΑΥ ανά βάθος.

**Πίνακας 7.2.1** Συνολικές ποσότητες των ΠΑΥ ανά βάθος

Βάθος (cm)	0-2	2-4	4-5
ΣΠΑΥ (ng/g)	34,32	19,12	178,51

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα έγινε η γραφική παράσταση της συνολικής συγκέντρωσης των ΣΠΑΥ σε σχέση με τα διάφορα βάθη. Είναι φανερή η διακύμανση των τιμών της συγκέντρωσης ιζήματος ξηρού βάρους, σε σχέση με τις αποστάσεις.



**Σχήμα 7.2.1** Συνολική κατανομή των ΠΑΥ ανά βάθος

Οι ΠΑΥ μελετήθηκαν και σε σχέση με το μοριακό βάρος τους. Έτσι, χωρίστηκαν σε 3 ομάδες: αυτοί με μικρό μοριακό βάρος, με μεσαίο και με μεγαλύτερο. Συγκεκριμένα, στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα 7 πρώτα μέλη: φλουορένιο, φαινανθρένιο, ανθρακένιο, 3-μέθυλ-φαινανθρένιο, 2-μέθυλ-φαινανθρένιο, 1-μέθυλ-φαινανθρένιο και 4-μέθυλ-φαινανθρένιο. Τα μέλη αυτά είναι ιδιαίτερα πτητικά.

Στην δεύτερη ομάδα (μεσαίου μοριακού βάρους), κατατάσσονται τα 15 μέλη: 3,6διμέθυλ-φαινανθρένιο, 2,6διμέθυλ-φαινανθρένιο, 2,7διμέθυλ-φαινανθρένιο, 1,3/2,10/3,9/3,10διμέθυλ-φαινανθρένιο, 1,6/2,9διμέθυλ-φαινανθρένιο, φλουορανθένιο, 1,7διμέθυλ-φαινανθρένιο, 2,3διμέθυλ-φαινανθρένιο, 1,9/4,9διμέθυλ-φαινανθρένιο, 1,8διμέθυλ-φαινανθρένιο, πυρένιο, μέθυλ-πυρένιο/φλουορανθένιο, μέθυλ-πυρένιο/φλουορανθένιο, μέθυλ-πυρένιο/φλουορανθένιο και ρετένιο.

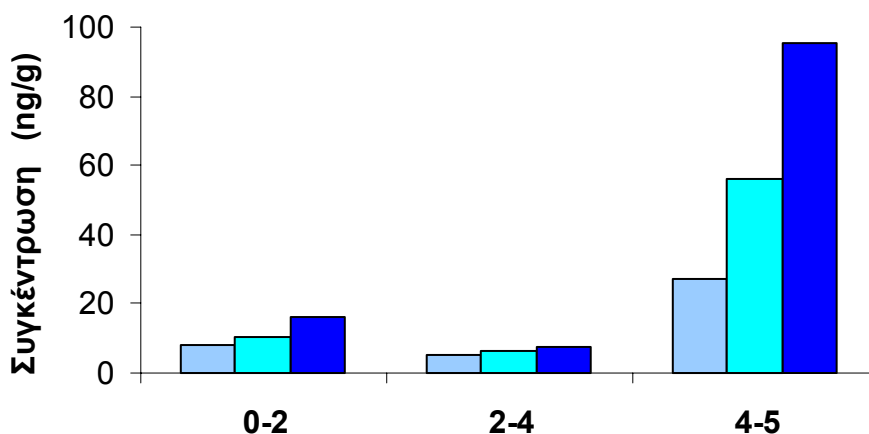
Στην τελευταία ομάδα (μεγάλου μοριακού βάρους) έχουμε 15 επίσης μέλη και είναι οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι οποίοι είναι λιγότερο πτητικοί. Αυτοί είναι οι: 4(H)-κύκλο[cd]πυρένιο, βένζο[α]ανθρακένιο, χρυσένιο/τριφαινυλένιο, μέθυλ-χρυσένιο, βένζο[b]φλουορανθένιο, βένζο[k]φλουορανθένιο, βένζο[b/j/k]φλουορανθένιο, βένζο[e]πυρένιο, βένζο[α]πυρένιο, περυλένιο, ανθρακένιο, ίνδενο[1,2,3 - cd]πυρένιο, διβενζο[α,h]ανθρακένιο, βένζο[g,h,i]περυλένιο και κορωνένιο.

Υπολογίστηκαν οι ΣΠΑΥ κάθε ομάδας για όλα τα βάθη και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Βάθη (cm)	0-2	2-4	4-5
ΣΠΑΥ 1 <sup>ης</sup> ομάδας	7,91	5,27	27,10
ΣΠΑΥ 2 <sup>ης</sup> ομάδας	10,33	6,25	56,30
ΣΠΑΥ 3 <sup>ης</sup> ομάδας	16,09	7,60	95,11

Πίνακας 7.2.2 Συγκεντρώσεις των ΣΠΑΥ ανάλογα με το μοριακό βάρος στα διάφορα βάθη

Σε όλα τα βάθη είναι φανερή η υπεροχή των ΠΑΥ μεγάλου μοριακού βάρους, η συγκέντρωση των οποίων κυμαίνεται από 7,60 έως 95,11 ng/g. Με βάση τις τιμές αυτές στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι τρεις ομάδες των ΣΠΑΥ σε όλα τα βάθη.



Σχήμα 7.2.2 Κατανομή ΣΠΑΥ ανάλογα με το μοριακό βάρος στα διάφορα βάθη

Γενικά, πρέπει να αναφερθεί ότι χαρακτηριστικά του ιζήματος, όπως γεωλογικά χαρακτηριστικά, η πολικότητα του οργανικού υποστρώματος και η παρουσία του μαύρου άνθρακα (black carbon), είναι παράμετροι, οι οποίοι καθορίζουν τη συσσώρευση των οργανικών ενώσεων (Rutherford et al., 1992; Huang et al., 1997; Huang and Weber, 1997; Burgess et al., 2001).

Τα μικρά μέλη των ΠΑΥ αποσυντίθενται γρηγορότερα. Σε μεγάλα βάθη παραμένουν στο ίζημα περισσότερο χρόνο και, επομένως, έχουν υποστεί μεγαλύτερη αποσύνθεση. Τα μεγάλα μέλη βρίσκονται συνδεδεμένα με στοιχειακό άνθρακα, ο οποίος τα προστατεύει από την αποσύνθεση (Tsarakis et al., 2003).



### 7.2.2 Αναλυτικές συγκεντρώσεις

Στον πίνακα 7.2.3 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην περιοχή του Σουνίου, όπου απουσιάζει η Ποσειδωνία σε όλα τα βάθη. Από όλα τα βάθη απουσιάζουν τα 3,6DMP, 2,6DMP, 2,7DMP, 1,6/2,9DMP, 1,7DMP, 2,3DMP, 1,9/4,9DMP, 1,8DMP, τα τρία μέλη Me-202, Re και το Cor.

Πίνακας 7.2.3 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ σε όλα τα βάθη

Μέλη ΠΑΥ	Βάθη (cm)		
	0-2	2-4	4-5
FI	ΔΑ	ΔΑ	0,68
Ph	4,47	3,13	21,20
An	ΔΑ	ΔΑ	2,33
3-Me-Ph	0,84	0,52	0,83
2-Me-Ph	1,01	0,63	0,92
1-Me-Ph	0,88	0,55	0,47
4-Me-Ph	0,70	0,44	0,60
3,6DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
2,6DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
2,7DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	3,00	1,79	3,15
1,6/2,9DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
1,7DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
2,3DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
1,9/4,9DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
1,8DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
Fluo	3,63	1,97	27,60
Py	3,68	2,49	25,50
Me-202	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
Me-202	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
Me-202	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
Re	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
4H-Cy	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
B[a]A	5,91	2,86	12,80
Chr/T	10,17	4,74	14,80
Me-Chr	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
BbF	ΔΑ	ΔΑ	10,10
BkF	ΔΑ	ΔΑ	8,62
BbjkF	ΔΑ	ΔΑ	2,12
BeP	ΔΑ	ΔΑ	10,90
BaP	ΔΑ	ΔΑ	4,38
Per	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
Anthr	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
IP	ΔΑ	ΔΑ	16,41
D(ah)An	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
BghiP	ΔΑ	ΔΑ	14,90
Cor	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
<b>ΣΠΑΥ (ng/g)</b>	<b>34,32</b>	<b>19,1</b>	<b>178</b>

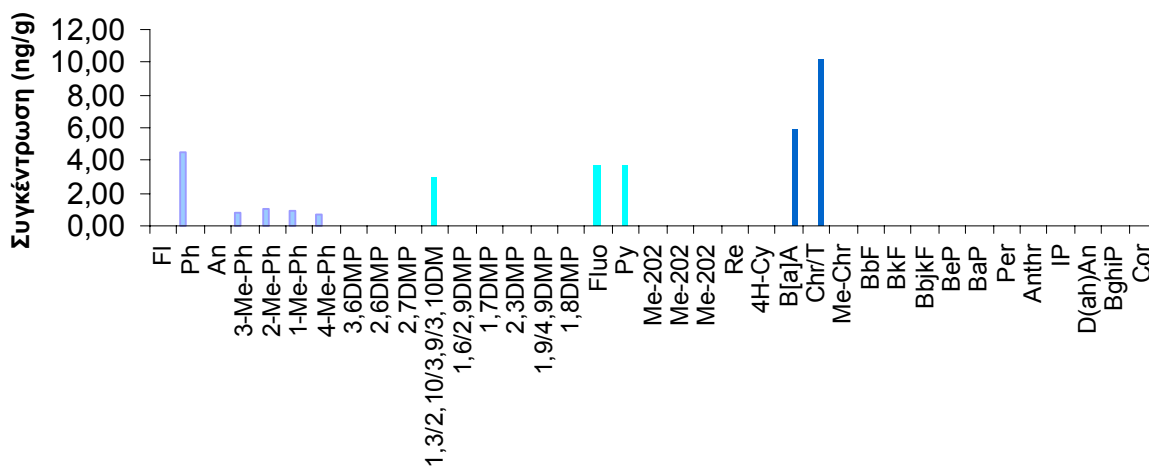
ΔΑ=δεν ανιχνεύτηκε

Από άλλες μελέτες έχει βρεθεί ότι οι συγκεντρώσεις των ΣΠΑΥ στα επιφανειακά

ιζήματα κυμαίνονται μεταξύ 14,6 και 161,5 ng/g (Gogou et al., 2000). Επίσης, σε επιφανειακά ιζήματα της ανατολικής Μεσογείου οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις έχουν βρεθεί από 2,22-1056,21 ng/g (Tsarakis et al., 2003).

Οι τιμές αυτές, καθώς και οι αντίστοιχες που προκύπτουν από την παρούσα εργασία, είναι αρκετά χαμηλότερες από τις τιμές που έχουν βρεθεί σε περιοχές κοντά στις εκβολές των ποταμών Rhone και Ebro σε βιομηχανικές περιοχές στη βοριοδυτική Μεσόγειο, >6500 ng/g, (Lipiatou and Saliot, 1991; Bouloubassi and Saliot, 1993; Tolosa et al., 1996).

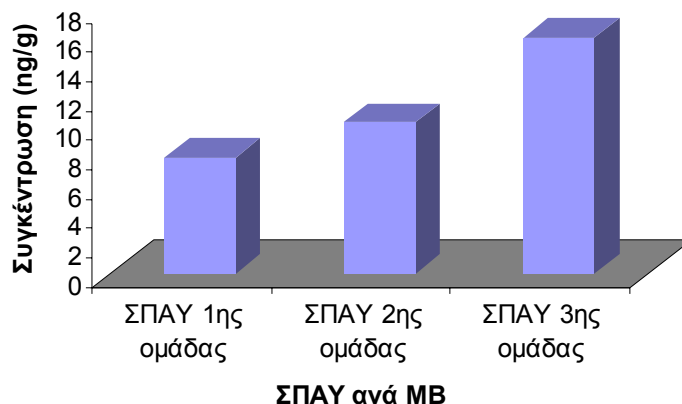
Η περιοχή του Σουνίου, η οποία χαρακτηρίζεται από την παρουσία της Ποσειδωνίας, εμφάνισε χαμηλές συγκεντρώσεις των μελών των ΠΑΥ (σχήμα 7.2.3) στο επιφανειακό ίζημα.



**Σχήμα 7.2.3** Κατανομή των ΠΑΥ στο επιφανειακό βάθος (0-2 cm)

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν για το φαινανθρένιο (4,47 ng/g), το φλουορανθένιο (3,63 ng/g), το πυρένιο (3,68 ng/g) και το χρυσένιο/τριφαινυλένιο (10,17 ng/g).

Με βάση την κατανομή των ΠΑΥ σε σχέση με το μοριακό τους βάρος, και εδώ εμφανίζονται τα βαριά μέλη να υπερτερούν στο επιφανειακό ίζημα. Τα ελαφρύτερα μέλη παρουσιάζονται σε μικρότερη αναλογία και ακολουθούν τα μεσαία. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από το ακόλουθο σχήμα.



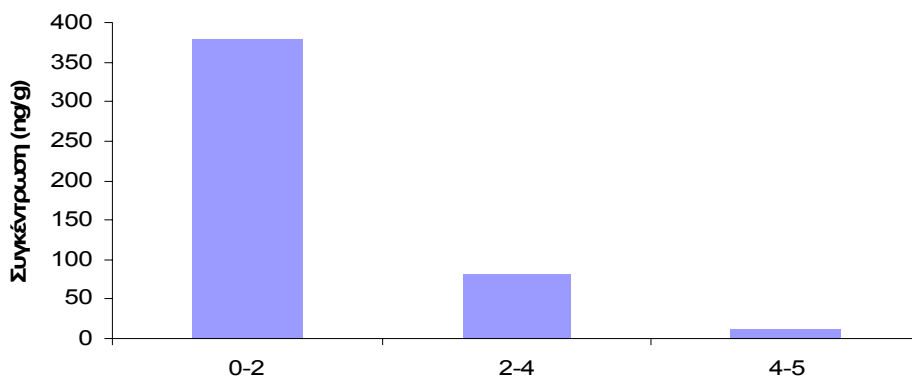
**Σχήμα 7.2.4** Κατανομή των ΣΠΑΥ με βάση το μοριακό βάρος στο επιφανειακό βάθος

### 7.2.3 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της περιοχής με λιβάδια Ποσειδωνίας

Η συνολική ποσότητα των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στην περιοχή του Σουνίου, όπου εμφανίζονται τα λιβάδια της Ποσειδωνίας, κυμάνθηκε από 12,5 έως 379,01 ng/g. Στον πίνακα 7.2.4 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνολικές ποσότητες των ΠΑΥ ανά βάθος.

Βάθος (cm)	0-2	2-4	4-5
ΣΠΑΥ (ng/g)	379,01	80,87	12,5

Οι συνολικές συγκεντρώσεις των μελών σε συνάρτηση του βάθους παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



**Σχήμα 7.2.5** Συνολική κατανομή των ΠΑΥ ανά βάθος

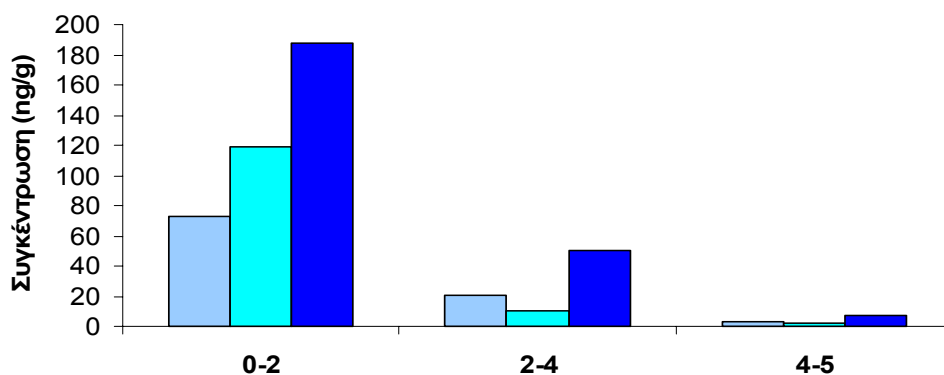
Υπολογίστηκαν, όπως και στην περιοχή του γυμνού ιζήματος, οι ΣΠΑΥ κάθε ομάδας για όλα τα βάθη και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 7.2.5.

**Πίνακας 7.2.5** Συγκεντρώσεις των ΣΠΑΥ ανάλογα με το μοριακό βάρος στα διάφορα βάθη

Βάθη (cm)	0-2	2-4	4-5
ΣΠΑΥ 1 <sup>ης</sup> ομάδας	72,51	20,75	3,48
ΣΠΑΥ 2 <sup>ης</sup> ομάδας	118,8	10,31	1,80
ΣΠΑΥ 3 <sup>ης</sup> ομάδας	187,7	49,82	7,26

Σε όλα τα βάθη είναι φανερή η υπεροχή των ΠΑΥ μεγάλου μοριακού βάρους, η συγκέντρωση των οποίων κυμαίνεται από 7,26-187,70 ng/g.

Με βάση τις τιμές αυτές έγινε το σχήμα 7.2.6, στο οποίο παρουσιάζονται οι τρεις ομάδες των ΣΠΑΥ σε όλα τα βάθη.



**Σχήμα 7.2.6** Κατανομή ΣΠΑΥ ανάλογα με το μοριακό βάρος στα διάφορα βάθη

### 7.2.4 Αναλυτικές συγκεντρώσεις

Στον πίνακα 7.2.6 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην περιοχή του Σουνίου, όπου είναι αισθητή η παρουσία της Ποσειδωνίας, σε όλα τα βάθη. Από όλα τα βάθη απουσιάζουν τα 3,6DMP, 2,6DMP, 2,7DMP, 1,6/2,9DMP, 1,7DMP, 2,3DMP, 1,9/4,9DMP, 1,8DMP, Re και το Cor.

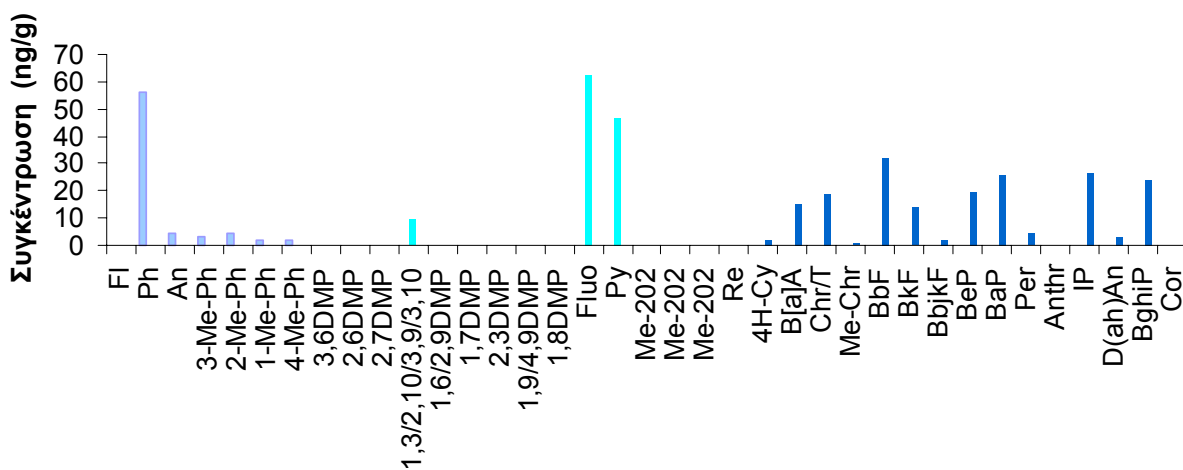
Πίνακας 7.2.6 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ σε όλα τα βάθη

Μέλη ΠΑΥ	Βάθη (cm)		
	0-2	2-4	4-5
Fl	ΔΑ	0,41	0,28
Ph	56,21	13,90	0,51
An	4,59	2,11	1,86
3-Me-Ph	3,21	1,13	0,22
2-Me-Ph	4,16	1,33	0,23
1-Me-Ph	2,14	1,12	0,21
4-Me-Ph	2,19	0,79	0,17
3,6DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
2,6DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
2,7DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	9,67	1,06	0,35
1,6/2,9DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
1,7DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
2,3DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
1,9/4,9DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
1,8DMP	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
Fluo	62,71	4,57	0,65
Py	46,38	4,14	0,80
Me-202	ΔΑ	0,22	ΔΑ
Me-202	ΔΑ	0,17	ΔΑ
Me-202	ΔΑ	0,15	ΔΑ
Re	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
4H-Cy	1,75	1,07	3,83
B[a]A	14,94	3,67	1,20
Chr/T	18,79	5,33	2,24
Me-Chr	0,70	0,56	ΔΑ
BbF	31,96	11,90	ΔΑ
BkF	14,11	5,80	ΔΑ
BbjkF	2,06	2,41	ΔΑ
BeP	19,76	0,77	ΔΑ
BaP	25,72	3,73	ΔΑ
Per	4,28	1,09	ΔΑ
Anthr	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
IP	26,28	5,65	ΔΑ
D(ah)An	3,10	5,10	ΔΑ
BghiP	24,21	2,75	ΔΑ
Cor	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
<b>ΣΠΑΥ</b>	<b>379,01</b>	<b>80,9</b>	<b>12,5</b>

ΔΑ = δεν ανιχνεύτηκαν

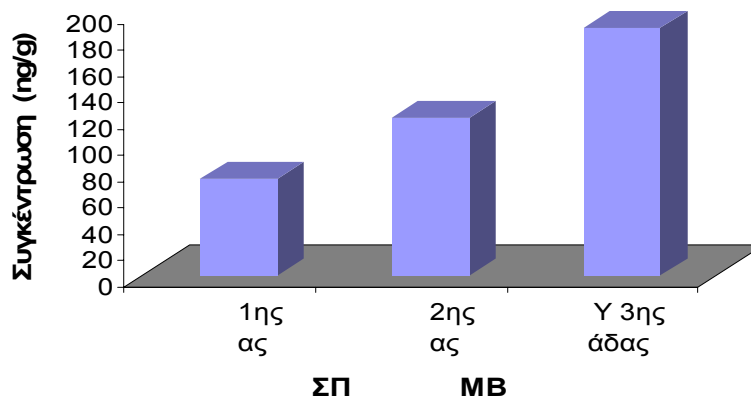
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το επιφανειακό ίζημα (0-2 cm), για το οποίο βρέθηκε υψηλή συγκέντρωση ΣΠΑΥ (379,01 ng/g). Τα πετρογενή ΣΜεΡΑΗ εμφανίζονται σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις, ενώ τα πυρογενή ΣΡυγΡΑΗ (Simo et al., 1997) εμφανίζονται σε σχετικά μεγάλες ποσότητες. Υψηλές συγκεντρώσεις βρέθηκαν, επίσης, για το φαινανθρένιο (56,21 ng/g), φλουορανθένιο (62,71 ng/g), πυρένιο (46,38 ng/g).

Στο σχήμα 7.2.7 φαίνεται αναλυτικά η κατανομή των ΠΑΥ.



**Σχήμα 7.2.7** Κατανομή των ΠΑΥ στο επιφανειακό βάθος (0-2 cm)

Όσον αφορά την κατανομή με βάση τα μοριακά βάρη για το επιφανειακό ίζημα παρατηρήθηκε ομοιόμορφη κατανομή και ιδιαίτερα μεγάλες συνολικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ με μεγάλο μοριακό βάρος, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.2.8.



**Σχήμα 7.2.8** Κατανομή των ΣΠΑΥ με βάση το μοριακό βάρος στο επιφανειακό βάθος

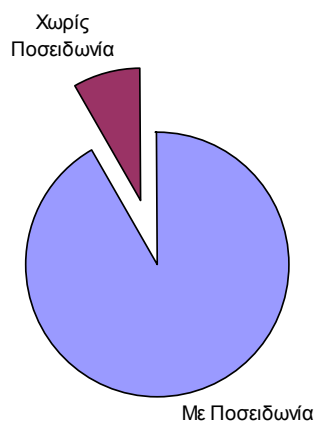
### 7.2.5 Συγκριτικά αποτελέσματα συγκεντρώσεων των ΠΑΥ του επιφανειακού ιζήματος για τις δυο περιοχές

Λαμβάνοντας υπόψη τις συνολικές συγκεντρώσεις όλων των μελών των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στο επιφανειακό ίζημα και από τις δυο περιοχές του Σουνίου, έγινε η σύγκριση, και βρέθηκε ότι η περιοχή του γυμνού ιζήματος εμφανίζει αρκετά μικρότερες συγκεντρώσεις (πίνακας 7.2.7). (Η περιοχή χωρίς την Ποσειδωνία είναι η R3.6 και η περιοχή με την Ποσειδωνία η R3.5).

**Πίνακας 7.2.7 Συνολικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στο επιφανειακό ίζημα**

	Περιοχή R3.6	Περιοχή R3.5
<b>ΣΠΑΥ (ng/g)</b>	34,32	379,01

Στο σχήμα 7.2.9 παρουσιάζονται οι συνολικές ποσότητες των ΠΑΥ που βρέθηκαν στο επιφανειακό βάθος και στις δυο περιοχές. Είναι προφανής η διαφορά μεταξύ τους.



**Σχήμα 7.2.9** Σύγκριση των ΣΠΑΥ των δυο περιοχών του Σουνίου

Επομένως, η περιοχή του Σουνίου, η οποία χαρακτηρίζεται από την παρουσία της Ποσειδωνίας, χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί αν λάβουμε υπόψη την ιδιότητα των λιβαδιών της Ποσειδωνίας να αυξάνουν την εναπόθεση των σωματιδίων και να μειώνουν την επαναιώρησή τους (Gacia and Duarte, 2001). Η ικανότητα αυτή του μακρόφυτου οφείλεται στο πλατύ φύλλωμά της. Έτσι, όταν τα σωματίδια εναποτίθενται στην Ποσειδωνία, εγκλωβίζονται και τα φύλλα της τα εμποδίζουν να επαναιωρηστούν.

### 7.2.6 Διαγνωστικοί λόγοι στην περιοχή με το μακρόφυτο

Υπολογίστηκαν οι διαγνωστικοί λόγοι για το επιφανειακό ίζημα στην περιοχή του Σουνίου με τα λιβάδια της Ποσειδωνίας και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία (4.2.5), είναι πυρολυτικής προέλευσης. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με την απουσία του UCM, η ύπαρξη του οποίου θα υποδήλωνε πετρελαϊκή ρύπανση.

Πίνακας 7.2.8 Οι διαγνωστικοί λόγοι για το επιφανειακό ίζημα

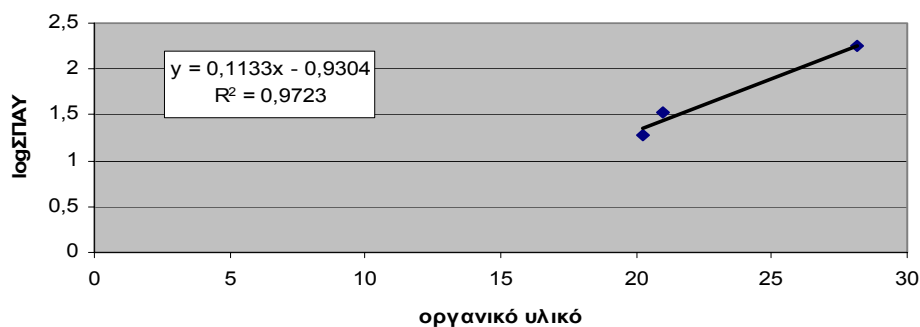
$\Sigma\text{MePh/Ph}$	0,21
$\text{An}/(\text{An}+\text{Ph})$	0,08
$\text{Fluo}/(\text{Fluo}+\text{Py})$	0,57
$\text{IP}/(\text{IP}+\text{BghiP})$	0,52

### 7.3 ΟΛΙΚΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Υπολογίστηκε το οργανικό υλικό για την περιοχή με το μακρόφυτο της Ποσειδωνίας σε όλα τα βάθη. Στη συνέχεια έγινε η ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης του  $\log\Sigma\text{ΠΑΥ}$  ως προς το οργανικό υλικό και βρέθηκε μια καλή συσχέτιση ( $R^2=0,97$ ).

Πίνακας 7.2.9 Το οργανικό υλικό ανά βάθος στην περιοχή του Σουνίου, όπου εμφανίζεται η Ποσειδωνία

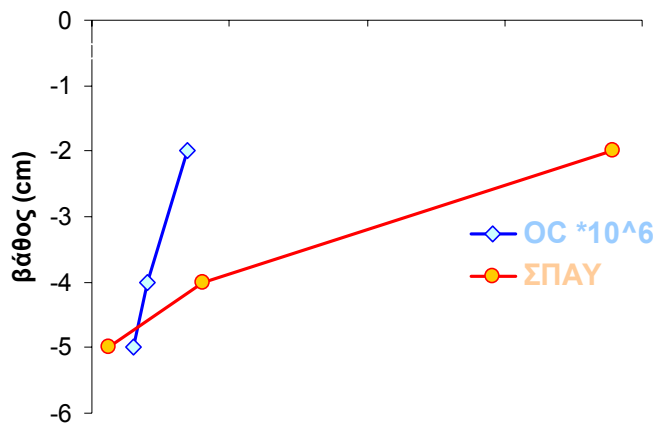
Βάθη (cm)	οργανικό υλικό (mg/g)
0-2	70
2-4	40
4-5	30



**Σχήμα 7.2.10** Ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης του  $\log\Sigma\text{ΠΑΥ}$  ως προς το οργανικό υλικό για την περιοχή όπου εμφανίζεται η Ποσειδωνία



Κάνοντας τη σύγκριση ανάμεσα στην κατακόρυφη κατανομή των συγκεντρώσεων του οργανικού υλικού και των ΣΠΑΥ προκύπτει ότι και οι δυο μειώνονται καθώς απομακρυνόμαστε από το επιφανειακό ίζημα.



Σχήμα 7.2.11 Κατακόρυφη κατανομή οργανικού υλικού και ΣΠΑΥ

## 8 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΚΥΠΡΟΥ

### 8.1 ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

#### 8.1.1 Αποτελέσματα της περιοχής γυμνού ιζήματος

Στην περιοχή της Κύπρου συλλέχθηκαν δείγματα από την ίδια περιοχή με τρεις core. Έτσι, οι συγκεντρώσεις των βιογενών κ-αλκανίων παρουσιάζονται ως οι μέσοι όροι των τριών συγκεντρώσεων. Όπως και στο Σούνιο, μας απασχόλησε η παρουσία των ομολόγων C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub> και C<sub>33</sub> στο επιφανειακό ίζημα.

Πίνακας 8.1.1 Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων (μg/g) των βιογενών κ-αλκανίων και τυπικές αποκλίσεις στο επιφανειακό ίζημα

	Average (μg/g)	Stdev
C <sub>27</sub>	0,09	0,01
C <sub>29</sub>	0,19	0,01
C <sub>31</sub>	0,20	0,006
C <sub>33</sub>	0,04	0,008

Average: μέσος όρος  
Stdev: τυπική απόκλιση

Στον κόλπο της Λεμεσού, όπου απουσιάζει η *caulicra racemosa*, υπολογίστηκε το μίγμα των μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων. Οι τιμές του κυμάνθηκαν από 8,19 έως 48,78 μg/g. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση βρέθηκε στο επιφανειακό ίζημα και η χαμηλότερη σε βάθος 6-8 cm. Οι τιμές αυτές είναι αρκετά υψηλότερες από αυτές που έχουν βρεθεί στα θαλάσσια ιζήματα της ανατολικής Κρήτης, τα οποία κυμαίνονταν από 0,5-4,8 μg/g (Gogou et al., 2000).

Πίνακας 8.1.2 Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων UCM και τυπικές αποκλίσεις

Βάθη (cm)	Average UCM (μg/g)	stdev
0-2	48,78	3,2
2-4	41,48	10,3
4-6	12,61	14,3
6-8	8,19	2,9

Η ύπαρξη του UCM υποδεικνύει ρύπανση από πετρελαϊκές πηγές.

### 8.1.2 Αποτελέσματα της περιοχής με την *Caulerpa racemosa*

Οι συγκεντρώσεις των ομολόγων των κ-αλκανίων βιογενούς προέλευσης και στην περιοχή αυτή της Κύπρου παρουσιάζονται στον πίνακα 8.2.1.

**Πίνακας 8.1.3 Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων (μg/g) των βιογενών κ-αλκανίων και τυπικές αποκλίσεις**

	Average (μg/g)	stdev
<b>C<sub>27</sub></b>	0,29	0,1
<b>C<sub>29</sub></b>	0,64	0,2
<b>C<sub>31</sub></b>	0,68	0,2
<b>C<sub>33</sub></b>	0,14	0,1

Average: μέσος όρος  
Stdev: τυπική απόκλιση

Οι συγκεντρώσεις του UCM βρέθηκαν υψηλότερες σε σχέση με την περιοχή του γυμνού ιζήματος. Χαρακτηριστική είναι και εδώ η διακύμανσή τους σε σχέση με τα βάθη. Η μέγιστη συγκέντρωση βρέθηκε στο επιφανειακό ίζημα ίση με 52,72 μg/g και η μικρότερη ίση με 6,26 μg/g. Το εύρος των τιμών αυτών είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο στα ιζήματα της ανατολικής Κρήτης, τα οποία κυμαίνονταν από 0,5-4,8 μg/g (Gogou et al., 2000).

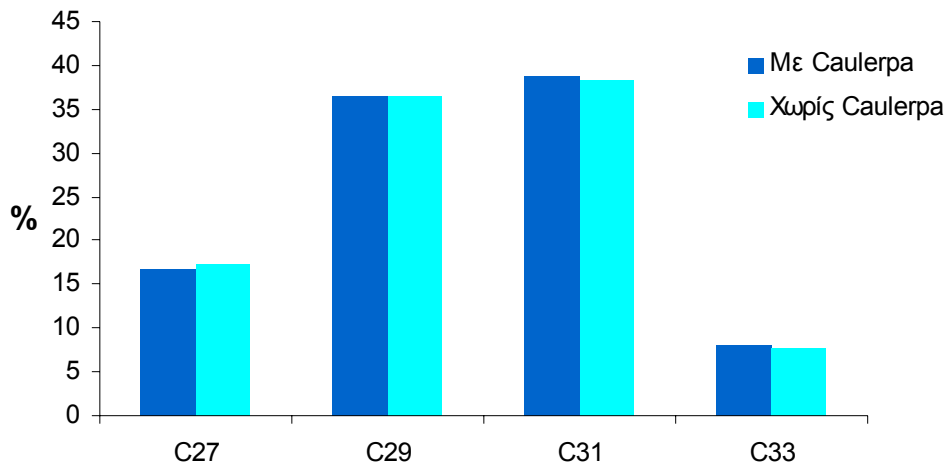
**Πίνακας 8.1.4 Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων UCM και τυπικές αποκλίσεις**

Βάθη (cm)	Average UCM (μg/g)	stdev
<b>0-2</b>	52,72	34,2
<b>2-4</b>	27,21	16
<b>4-6</b>	18,75	2
<b>6-8</b>	6,26	-

Average: μέσος όρος  
Stdev: τυπική απόκλιση

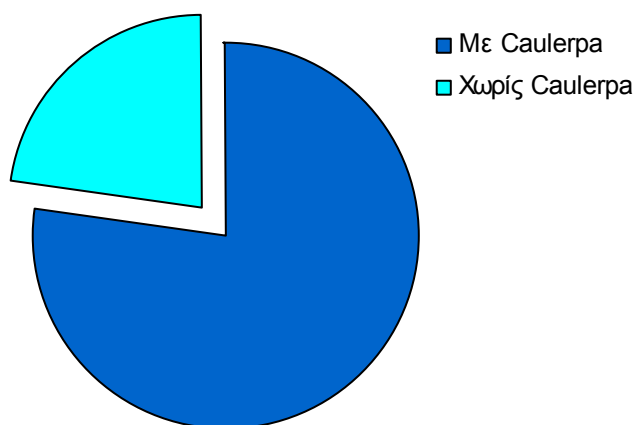
### 8.1.3 Συγκριτικά αποτελέσματα των δυο περιοχών

Όσον αφορά τα βιογενή ομόλογα των κ-αλκανίων και στις δυο περιοχές εμφανίστηκε ομοιόμορφη κατανομή τους. Υπεροχή εμφάνισαν τα βιογενή C<sub>29</sub> και C<sub>31</sub>.



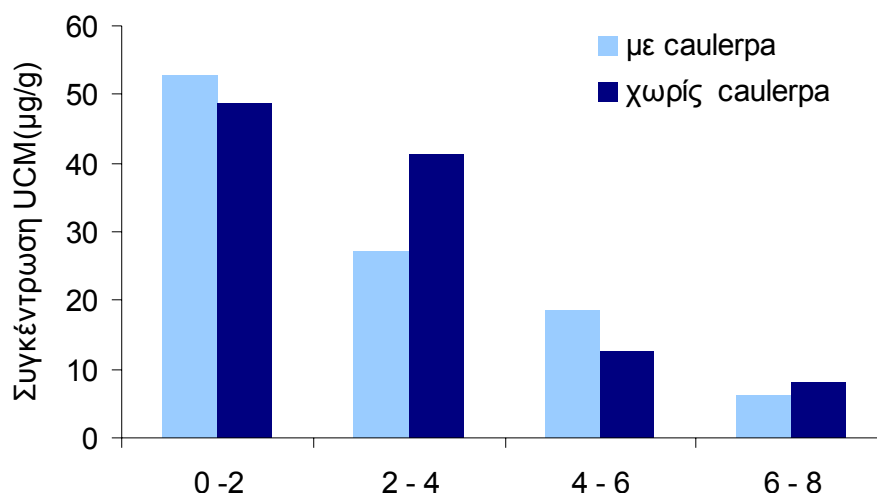
Σχήμα 8.1.1 Ποιοτική εκτίμηση των βιογενών κ-αλκανίων για το επιφανειακό ίζημα

Μεγαλύτερη βρέθηκε η συνολική συγκέντρωσή τους για το επιφανειακό ίζημα στην περιοχή όπου εμφανίζεται το χλωροφύκος της *Caulerpa racemosa*, ίση με 1,75 μg/g, ενώ στην περιοχή του γυμνού ιζήματος βρέθηκε ίση με 0,52 μg/g.



Σχήμα 8.1.2 Ποσοτική εκτίμηση των βιογενών κ-αλκανίων για το επιφανειακό ίζημα

Η ύπαρξη του UCM ήταν χαρακτηριστική και στις δυο περιοχές. Μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωσή του στο επιφανειακό ίζημα στην περιοχή με το μακρόφυτο. Κοινό χαρακτηριστικό και των δυο περιοχών είναι το γεγονός ότι καθώς απομακρυνόμαστε από το επιφανειακό ίζημα, παρατηρείται ομοιόμορφη μείωση της συγκέντρωσης του UCM. Αυτό γίνεται κατανοητό και από το ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 8.1.3 Συγκέντρωση του UCM στις δυο περιοχές ανά βάθος

## 8.2 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

### 8.2.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της περιοχής χωρίς *Caulerpa racemosa*

Η συνολική ποσότητα των ΠΑΥ στον κόλπο της Λεμεσού, όπου δεν εμφανίζεται η *Caulerpa racemosa*, κυμάνθηκε από 36,39-50,24 ng/g. Τα τελικά αποτελέσματα προέκυψαν από το μέσο όρο των συγκεντρώσεων, δεδομένου ότι υπήρχαν τρεις cores από κάθε βάθος. Στον πίνακα 8.2.1 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες τιμές των συνολικών συγκεντρώσεων των ΠΑΥ σε κάθε βάθος, καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις.

Πίνακας 8.2.1 Μέσοι όροι των συνολικών συγκεντρώσεων των ΠΑΥ και τυπικές αποκλίσεις, ανά βάθος

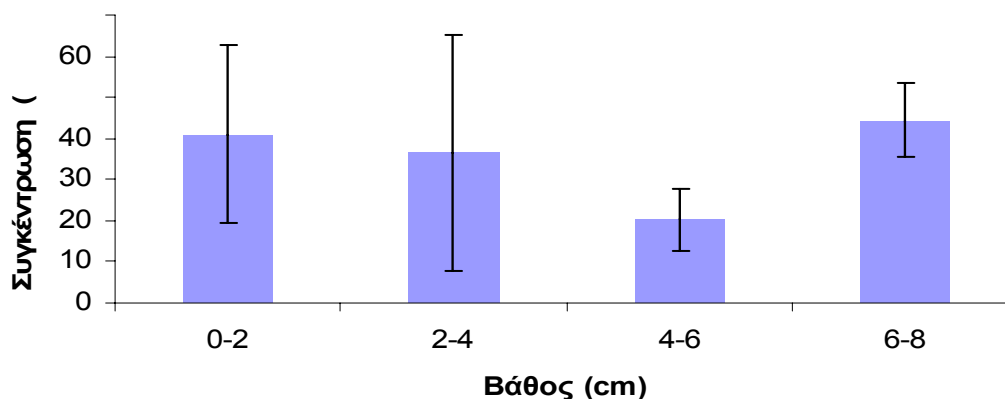
	Average	stdev	Average	stdev	Average	stdev	Average	stdev
Βάθη (cm)	0-2	0-2	2-4	2-4	4-6	4-6	6-8	6-8
ΣΠΑΥ (ng/g)	41,02	21,6	36,39	28,5	20,21	7,7	44,33	9

Average: μέσος όρος

Stdev: τυπική απόκλιση

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση παρατηρήθηκε σε βάθος 6-8 cm (44,33 ng/g) και η

μικρότερη σε βάθος 4-6 cm (20,21 ng/g).



Σχήμα 8.2.1 Συνολική κατανομή των ΠΑΥ ανά βάθος

Η ομαδοποίηση των ΣΠΑΥ με βάση το μοριακό τους βάρος, έγινε ακριβώς με τον ίδιο τρόπο του Σουνίου. Έτσι, χωρίστηκαν σε τρεις ομάδες (μικρού, μεσαίου και μεγάλου μοριακού βάρους) και οι τελικές τιμές προέκυψαν από τους μέσους όρους των συγκεντρώσεων. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

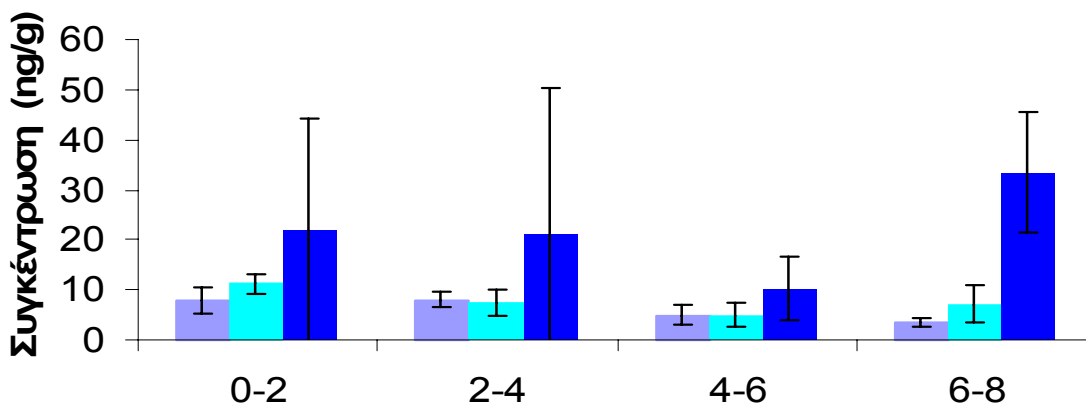
Πίνακας 8.2.2 Μέσοι όροι των ΣΠΑΥ ανάλογα το μοριακό βάρος και οι τυπικές αποκλίσεις στα διάφορα βάθη

Βάθος (cm)	Average		Average		Average		Average	
	0-2	stdev	2-4	stdev	4-6	stdev	6-8	stdev
ΣΠΑΥ 1 <sup>ης</sup> ομάδας	7,90	2,7	7,95	1,4	4,95	1,8	3,61	0,8
ΣΠΑΥ 2 <sup>ης</sup> ομάδας	11,29	1,9	7,49	2,5	5,01	2,4	7,22	3,6
ΣΠΑΥ 3 <sup>ης</sup> ομάδας	21,83	22,4	20,94	29,4	10,24	6,3	33,50	11,8

Average: μέσος όρος

Stdev: τυπική απόκλιση

Σε όλα τα βάθη είναι φανερή η υπεροχή των ΠΑΥ μεγάλου μοριακού βάρους, η συγκέντρωση των οποίων κυμαίνεται από 10,24-21,83 ng/g. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι τρεις ομάδες των ΣΠΑΥ σε όλες τις αποστάσεις, με βάση τις τιμές των μέσων όρων και των τυπικών αποκλίσεων.



**Σχήμα 8.2.2** Κατανομή των ΣΠΑΥ ανάλογα με το μοριακό βάρος στα διάφορα βάθη

Η υπεροχή των ΠΑΥ μεγάλου μοριακού βάρους σε όλα τα βάθη, δικαιολογείται αν λάβουμε υπόψη το γεγονός ότι είναι συνδεδεμένα με στοιχειακό άνθρακα (BC, black carbon), ο οποίος τα προστατεύει από την αποσύνθεση (Tsarakis et al., 2003).

### 8.2.2 Αναλυτικές συγκεντρώσεις

Στον πίνακα 8.2.3 παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ και οι τυπικές αποκλίσεις στην περιοχή της Κύπρου, όπου απουσιάζει η *Caulerpa racemosa*. Είναι φανερή η διακύμανση των συγκεντρώσεων, οι οποίες κυμαίνονται από 36,3-50,2 ng/g. Από όλα τα βάθη απουσιάζουν τα 1,9/4,9DMP, Re και το Cor.

Πίνακας 8.2.3 Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων και τυπικές αποκλίσεις σε όλα τα βάθη

	Average	stdev	Average	stdev	Average	stdev	Average	stdev
	0-2	0-2	2-4	2-4	4-6	4-6	6-8	6-8
Μέλη ΠΑΥ								
FI	2,75	1,3	1,57	2,3	0,81	0,4	0,11	0,1
Ph	1,76	0,6	2,5	0,2	1,06	0,2	1,51	0,5
An	0,14	0,2	ΔΑ	-	1,00	1,2	ΔΑ	-
3-Me-Ph	0,83	0,4	0,84	0,2	0,52	0,3	0,47	0,03
2-Me-Ph	1,23	0,6	1,25	0,25	0,72	0,3	0,65	0,1
1-Me-Ph	0,42	0,4	0,9	0,19	0,43	0,1	0,47	0,06
4-Me-Ph	0,76	0,3	0,88	0,2	0,42	0,2	0,4	0,03
3,6DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	0,05	0,07
2,6DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	0,07	0,1
2,7DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	0,06	0,08
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	7,23	3,8	3,64	3,6	1,47	0,8	3,67	4,7
1,6/2,9DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	0,07	0,1
1,7DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	0,13	0,1
2,3DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	0,1	0,1
1,9/4,9DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-
1,8DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	0,08	0,1
Fluo	2,21	1,5	1,73	0,3	1,55	1,1	1,56	0,01
Py	1,43	0,8	2,12	1,3	1,53	1,3	1,44	0,3
Me-202	0,17	0,3	ΔΑ	-	0,19	0,3	ΔΑ	-
Me-202	0,13	0,2	ΔΑ	-	0,14	0,2	ΔΑ	-
Me-202	0,12	0,2	ΔΑ	-	0,13	0,2	ΔΑ	-
Re	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-
4H-Cy	0,64	0,8	0,61	0,9	0,11	1,2	0,56	0,1
B[a]A	2,61	3,4	3,02	4,1	2,36	4,1	2,94	2
Chr/T	3,75	4,7	5,26	7,2	5,34	1,6	4,44	2,9
Me-Chr	1,8	1,9	1,99	1,5	2,29	-	1,37	0,9
BbF	2,77	3,6	2,32	4	ΔΑ	-	4,22	0,7
BkF	1,33	1,5	0,85	1,4	ΔΑ	-	1,8	0,6
BbjkF	0,89	0,7	1,13	1,9	ΔΑ	-	0,85	0,1
BeP	3,48	3,8	2,68	4,6	ΔΑ	-	4,54	2
BaP	2,56	3,1	2,41	4,1	ΔΑ	-	3,13	0,1
Per	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	1,19	0,09
Anthr	ΔΑ	-	0,22	0,3	ΔΑ	-	0,65	0,9
IP	0,7	1	0,18	0,3	ΔΑ	-	2,86	0,4
D(ah)An	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	0,91	1,3
BghiP	1,3	1,8	0,28	0,4	0,16	0,2	4,03	0,07
Cor	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-
<b>ΣΠΑΥ (ng/g)</b>	<b>41,02</b>		<b>36,39</b>		<b>20,21</b>		<b>44,33</b>	

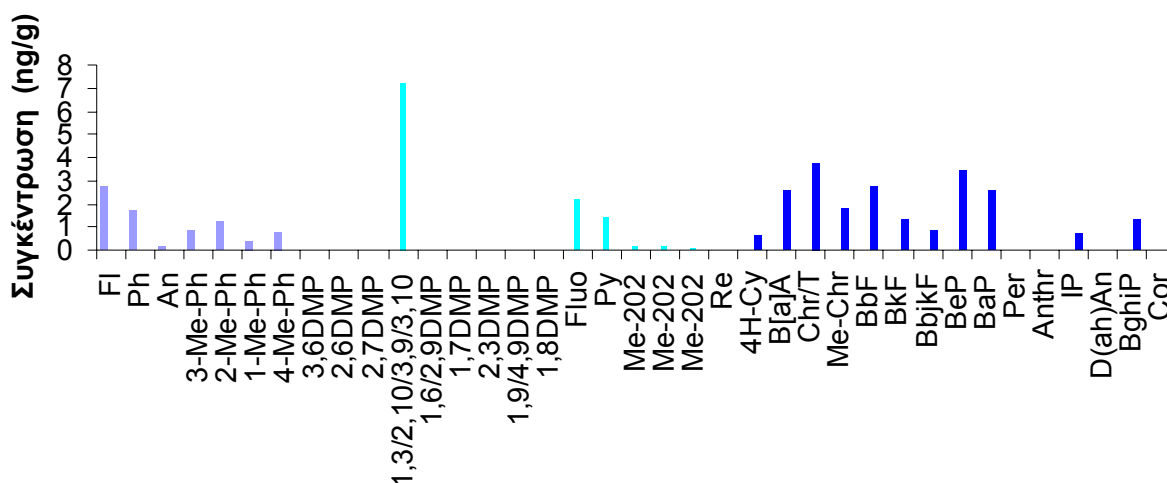
Average: μέσος όρος

Stdev: τυπική απόκλιση

ΔΑ=δεν ανιχνεύτηκαν

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το επιφανειακό ίζημα (0-2 cm), για το οποίο βρέθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις ΣΠΑΥ (41,02 ng/g). Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις στα θαλάσσια ιζήματα της Κρήτης έχουν υπολογιστεί και κυμαίνονται από 14,7 μέχρι 161,5 ng/g (Gogou et al., 2000). Στο σχήμα 8.2.3 φαίνεται αναλυτικά η κατανομή των ΠΑΥ.

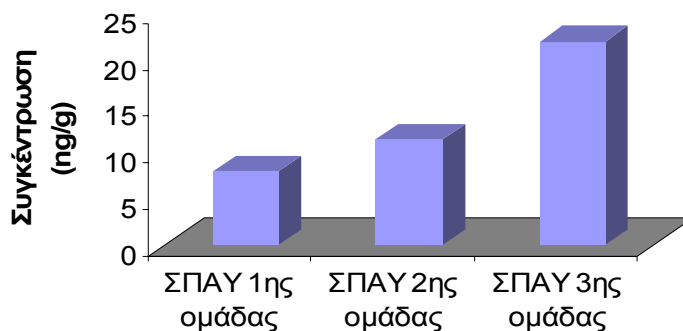




**Σχήμα 8.2.3** Κατανομή των ΠΑΥ στο επιφανειακό βάθος (0-2 cm)

Υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν για 1,3/2,10,3,9/3 DMP (7,23 ng/g), Chr/T (3,75 ng/g) και BeP (3,48 ng/g).

Για το επιφανειακό ίζημα παρατηρήθηκε ομοιόμορφη κατανομή των ΠΑΥ ανάλογα με το μοριακό βάρος. Όπως στο Σούνιο, έτσι κι εδώ, υπερτερούν οι βαρείς πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (σχήμα 8.2.4).



**Σχήμα 8.2.4** Κατανομή των ΣΠΑΥ με βάση το μοριακό βάρος στο επιφανειακό βάθος

### 8.2.3 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της περιοχής με *Caulerpa racemosa*

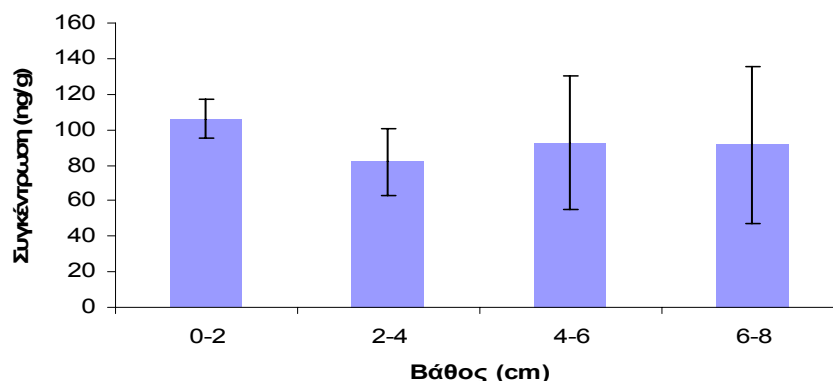
Η συνολική ποσότητα των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στην περιοχή της Κύπρου, όπου εμφανίζεται η *Caulerpa racemosa* κυμάνθηκε από 81,85 έως 105,99 ng/g. Σε σχέση με την προηγούμενη περιοχή είναι αρκετά μεγαλύτερες. Στον πίνακα 8.2.4 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνολικές ποσότητες των ΠΑΥ ανά βάθος.

**Πίνακας 8.2.4 Μέσοι όροι των συνολικών συγκεντρώσεων των ΠΑΥ και τυπικές αποκλίσεις, ανά βάθος**

Βάθη (cm)	Average				stdev			
	0-2	0-2	2-4	2-4	4-6	4-6	6-8	6-8
ΣΠΑΥ (ng/g)	105,99	10,9	81,85	18,8	92,89	37,7	91,44	44

Average: μέσος όρος

Stdev: τυπική απόκλιση



**Σχήμα 8.2.5** Συνολική κατανομή των ΠΑΥ ανά βάθος

Η ομαδοποίηση των ΣΠΑΥ με βάση το μοριακό τους βάρος παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 8.2.5** Μέσοι όροι των ΣΠΑΥ ανάλογα το μοριακό βάρος και οι τυπικές αποκλίσεις στα διάφορα βάθη

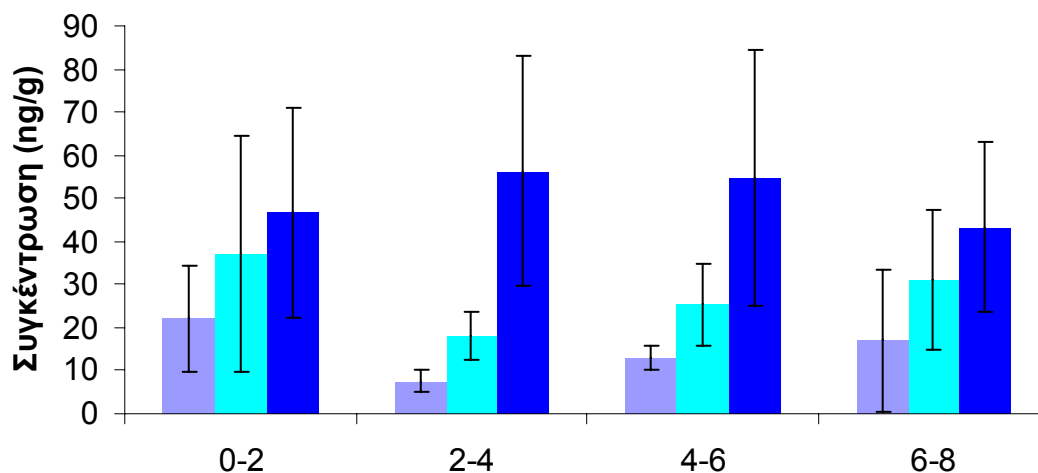
Βάθος (cm)	Average		stdev		Average		stdev		Average		stdev	
	0-2	0-2	2-4	2-4	4-6	4-6	6-8	6-8	6-8	6-8		
ΣΠΑΥ 1 <sup>ns</sup>												
ομάδας	22,17	12,2	7,61	2,6	12,84	2,7	17,03	16,5				
ΣΠΑΥ 2 <sup>ns</sup>												
ομάδας	37,17	27,3	18,06	5,4	25,30	9,5	31,04	16,1				
ΣΠΑΥ 3 <sup>ns</sup>												
ομάδας	46,65	24,4	56,18	26,6	54,74	29,6	43,36	19,8				

Average: μέσος όρος

Stdev: τυπική απόκλιση

Είναι φανερή η υπεροχή των ΠΑΥ μεγάλου μοριακού βάρους και στην περιοχή αυτή, η συγκέντρωση των οποίων κυμαίνεται από 43,36-56,18 ng/g. Παρατηρήθηκαν αρκετά υψηλότερες συγκριτικά με την περιοχή όπου δεν εμφανίζεται η *Caulerpa racemosa*.

Με βάση τις τιμές των μέσων όρων και των τυπικών αποκλίσεων έγινε το σχήμα, στο οποίο παρουσιάζονται οι τρεις ομάδες των ΣΠΑΥ σε όλες τις αποστάσεις.



**Σχήμα 8.2.6** Κατανομή των ΣΠΑΥ ανάλογα με το μοριακό βάρος στα διάφορα βάθη

#### 8.2.4 Αναλυτικές συγκεντρώσεις

Στον πίνακα 8.2.6 παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ και οι τυπικές αποκλίσεις στον κόλπο της Λεμεσού, όπου εμφανίζεται η *Caulerpa racemosa*. Οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 81,9-106 ng/g. Απουσιάζουν τα 3,6DMP, 2,6DMP, 2,7DMP, 1,6/2,9DMP, 1,7DMP, 2,3DMP, 1,9/4,9DMP, 1,8DMP, Re και το Cor από όλα τα βάθη.

Πίνακας 8.2.6 Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων και τυπικές αποκλίσεις σε όλα τα βάθη

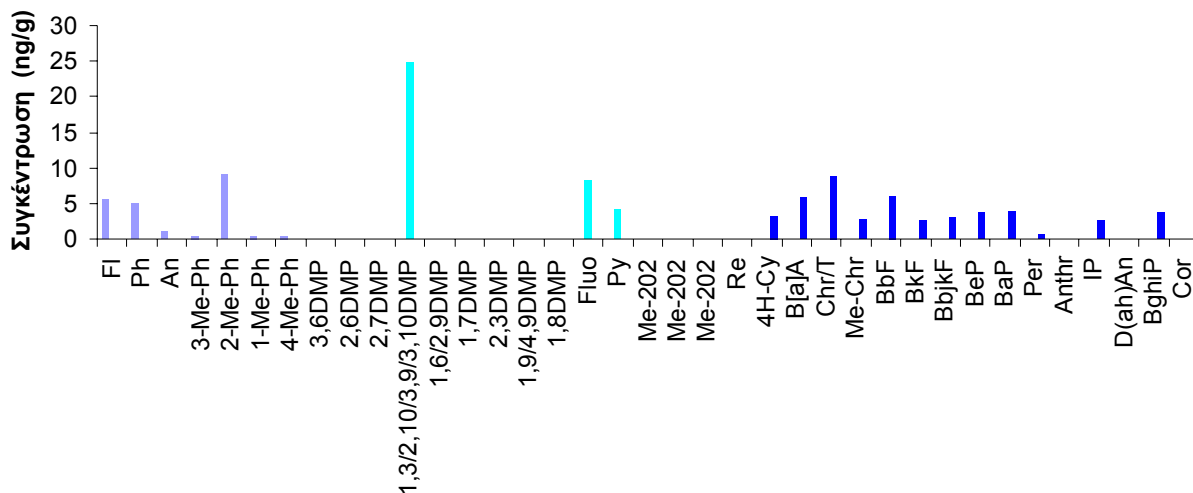
Μέλη ΠΑΥ	Average	stdev	Average	stdev	Average	stdev	Average	stdev
	0-2	0-2	2-4	2-4	4-6	4-6	6-8	6-8
Fl	5,71	4,4	2,8	1,1	2,64	0,9	7,91	8,3
Ph	5,07	1,3	1,97	0,9	3,54	0,6	5,33	4,4
An	1,14	1	0,51	0,2	1,24	1,1	1,21	2
3-Me-Ph	0,39	0,7	0,48	0,2	1,17	0,2	0,57	0,5
2-Me-Ph	9,17	8,3	1,03	0,5	2,12	0,4	1,08	0,9
1-Me-Ph	0,36	0,6	0,45	0,1	1,11	0,5	0,48	0,5
4-Me-Ph	0,34	0,6	0,38	0,2	1,02	0,6	0,44	0,5
3,6DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-
2,6DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-
2,7DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	24,9	20,9	7,38	3,8	8,97	4,6	19,8	20,3
1,6/2,9DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-
1,7DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-
2,3DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-
1,9/4,9DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-
1,8DMP	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-
Fluo	8,12	6,3	6,44	2,7	10,7	3,7	7,96	3,2
Py	4,16	3,6	3,82	1,7	5,65	2	3,29	0,9
Me-202	ΔΑ	-	0,2	0,3	ΔΑ	-	ΔΑ	-
Me-202	ΔΑ	-	0,1	0,1	ΔΑ	-	ΔΑ	-
Me-202	ΔΑ	-	0,13	0,2	ΔΑ	-	ΔΑ	-
Re	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-
4H-Cy	3,18	1,5	0,62	0,6	1,38	0,7	2,11	0,6
B[a]A	5,92	0,8	5,58	4	4,87	1,5	6,82	2,9
Chr/T	8,94	0,5	3,98	2,2	7,41	2,7	9,83	2,6
Me-Chr	2,78	0,8	0,87	0,8	1,15	0,7	2	1,4
BbF	6,11	6,1	10	9	4,85	4,2	4,76	4,2
BkF	2,51	2,4	4,13	4	2,47	2,2	2,82	2,8
BbjkF	3,02	4,7	2,22	2,6	0,86	0,7	0,58	0,5
BeP	3,57	3	16,1	16	4,19	3,6	4,17	3,8
BaP	3,78	3,4	7,11	6,9	4,51	3,9	3,52	3,1
Per	0,57	0,9	0,48	0,8	1,71	1,5	1,38	2,3
Anthr	ΔΑ	-	0,41	0,4	1,28	1,1	0,49	0,8
IP	2,69	4	2,28	2,5	9,4	8,1	2,4	4,1
D(ah)An	ΔΑ	-	0,07	0,1	1,41	2,4	ΔΑ	-
BghiP	3,59	5	2,31	2,7	9,26	8	2,48	4,3
Cor	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-	ΔΑ	-
<b>ΣΠΑΥ (ng/g)</b>	<b>105,99</b>		<b>81,9</b>		<b>92,9</b>		<b>91,4</b>	

Average: μέσος όρος

Stdev: τυπική απόκλιση

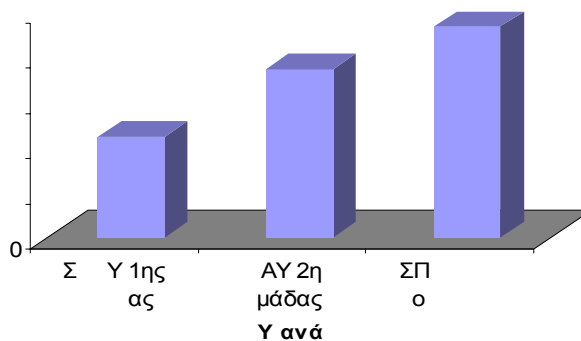
ΔΑ=δεν ανιχνεύτηκαν

Στο επιφανειακό ίζημα (0-2 cm) βρέθηκαν οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των ΣΠΑΥ (106 ng/g) σε σχέση με τα υπόλοιπα βάθη, αλλά κυρίως με την προηγούμενη περιοχή. Στο σχήμα 8.2.7 φαίνεται αναλυτικά η κατανομή των ΠΑΥ.



**Σχήμα 8.2.7** Κατανομή των ΠΑΥ στο επιφανειακό βάθος (0-2 cm)

Και εδώ παρατηρήθηκε ομοιόμορφη κατανομή των ΠΑΥ ανάλογα με το μοριακό βάρος (σχήμα 8.2.8).



**Σχήμα 8.2.8** Κατανομή των ΣΠΑΥ με βάση το μοριακό βάρος στο επιφανειακό βάθος

Η αποσύνθεση που έχουν υποστεί τα μικρά μέλη των ΠΑΥ στο επιφανειακό ίζημα είναι μεγαλύτερη, δεδομένου ότι ο χρόνος παραμονής τους σε αυτό είναι μικρότερος σε σχέση με τα πιο βαριά. Έτσι, δικαιολογείται η ομοιόμορφη κατανομή τους ανά βάθος.

### 8.2.5 Συγκριτικά αποτελέσματα συγκεντρώσεων των ΠΑΥ του επιφανειακού ιζήματος για τις δυο περιοχές

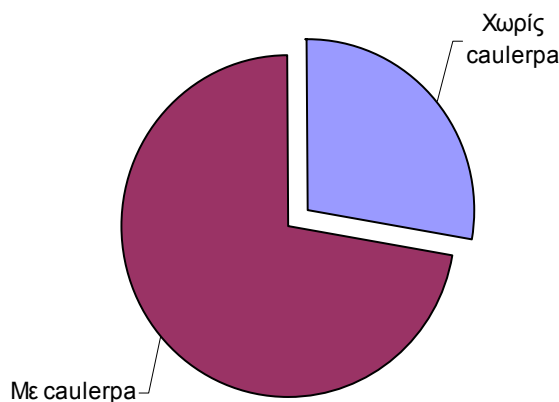
Από τους μέσους όρους των συγκεντρώσεων όλων των μελών των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων για το επιφανειακό ίζημα και από τις δυο περιοχές της Κύπρου συμπεραίνεται ότι και η *caulerpa racemosa* κρατάει στην επιφάνειά της τους ρυπαντές.

Στον πίνακα 8.2.8 φαίνονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις και των δυο περιοχών. Η περιοχή CREF είναι το γυμνό ίζημα και η CVI είναι η περιοχή, όπου είναι αισθητή η παρουσία του μακροφύκου.

Πίνακας 8.2.7 Συνολικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στο επιφανειακό ίζημα

	Περιοχή CREF	Περιοχή CVI
ΣΠΑΥ (ng/g)	41,02	105,99

Η διαφορά μεταξύ των δυο περιοχών, όσον αφορά τις συνολικές συγκεντρώσεις, φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 8.2.9 Σύγκριση των ΣΠΑΥ των δυο περιοχών της Κύπρου

### 8.2.6 Διαγνωστικοί λόγοι στην περιοχή με το μακρόφυτο

Όπως και στη περιοχή του Σουνίου υπολογίστηκαν οι διαγνωστικοί λόγοι των ΠΑΥ για το επιφανειακό ίζημα στην περιοχή όπου εμφανίζεται η *Caulerpa racemosa*. Από τα αποτελέσματα είναι προφανές ότι οι ΠΑΥ είναι πυρολυτικής και πετρελαϊκής προέλευσης. Η ύπαρξη του UCM κατά τη μελέτη των αλειφατικών υδρογονανθράκων, επιβεβαιώνει την ύπαρξη πετρελαϊκών εκροών στη συγκεκριμένη περιοχή.

Πίνακας 8.2.8 Οι διαγνωστικοί λόγοι για το επιφανειακό ίζημα

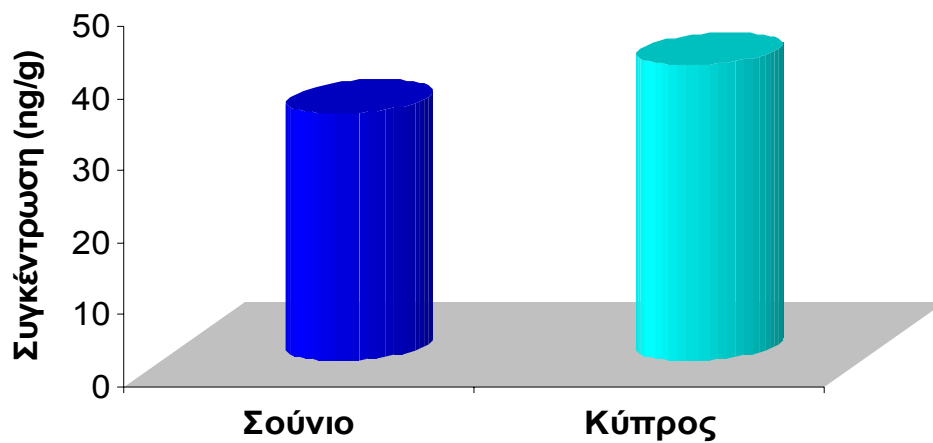
<b>ΣMePh/Ph</b>	2,02
<b>An/(An+Ph)</b>	0,18
<b>Fluo/(Fluo+Py)</b>	0,67
<b>IP/(IP+BghiP)</b>	0,43

### 8.2.7 Σύγκριση περιοχών Σουνίου και Κύπρου

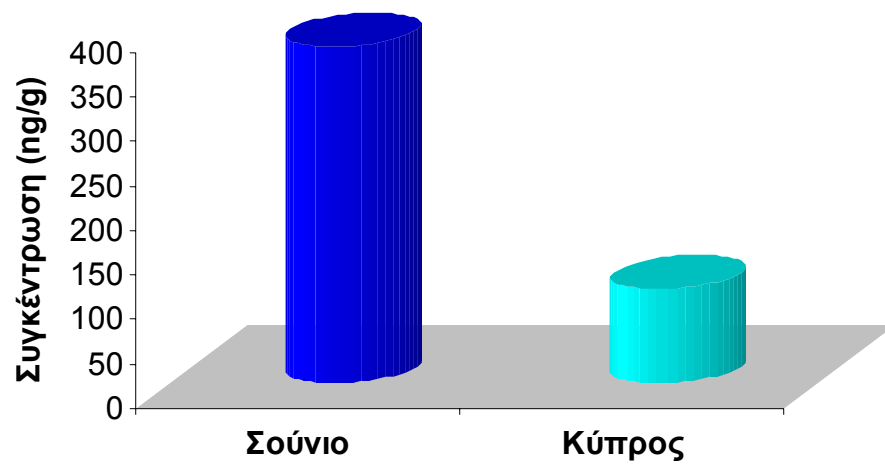
Προκειμένου να γίνει ξεκάθαρος ο ρόλος των δυο μακρόφυτων στις βενθικές κοινότητες, έγινε η σύγκριση των συνολικών συγκεντρώσεων των ΠΑΥ των δυο περιοχών για το επιφανειακό ίζημα.

Στα γυμνά επιφανειακά ιζήματα των δυο περιοχών δεν εμφανίστηκαν διαφορές ως προς τη συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ. Αντίθετα, η περιοχή του Σουνίου με την Ποσειδωνία εμφάνισε αρκετά υψηλότερη συγκέντρωση ίση με 379,3 ng/g, ενώ στην περιοχή της Κύπρου με την *Caulerpa racemosa* η συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ υπολογίστηκε ίση με 105,9 ng/g.

Η διαφορά αυτή δείχνει ότι η Ποσειδωνία εμφανίζει μεγαλύτερη ικανότητα στο να συσσωρεύει οργανικούς ρυπαντές.



Σχήμα 8.2.10 Σύγκριση των δυο περιοχών όπου απουσιάζουν τα μακρόφυτα



Σχήμα 8.2.11 Σύγκριση των δυο περιοχών όπου εμφανίζονται τα μακρόφυτα



## 9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

Τα βιογενή κ-αλκάνια, το UCM και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) αποτελούν σημαντικές κατηγορίες ρυπαντών στα θαλάσσια ιζήματα. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ικανότητα των μακρόφυτων της *Posidonia oceanica* και της *Caulerpa racemosa* να συσσωρεύουν τους οργανικούς ρυπαντές και να μειώνουν την επαναιώρησή τους, μεταβάλλοντας έτσι την ισοροπία στις βενθικές κοινότητες. Τα συμπεράσματα για το κάθε μακρόφυτο παρουσιάζονται παρακάτω.

### 1. *Posidonia oceanica*

Η συνολική συγκέντρωση των βιογενών κ-αλκανίων στην περιοχή του Σουνίου με την *Posidonia oceanica* υπολογίστηκε ίση με 8,65 μg/g, ενώ στην περιοχή του γυμνού ιζήματος ίση με 0,3 μg/g. Παρατηρήθηκε μια υπεροχή των ομολόγων C<sub>29</sub> και C<sub>31</sub> και στους δυο σταθμούς, τα οποία είναι χαρακτηριστικά στα θαλάσσια ιζήματα.

Το μίγμα των μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων απουσίαζε. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει έλλειψη πετρελαϊκής ρύπανσης στον κόλπο του Σουνίου.

Όσον αφορά τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, για το επιφανειακό ιζήμα στην περιοχή όπου εμφανίζεται τα μακρόφυτο, η συνολική συγκέντρωσή τους βρέθηκε ίση με 379 ng/g. Για την περιοχή του γυμνού ιζήματος υπολογίστηκε ίση με 34,3 ng/g.

Οι ΠΑΥ που μελετήθηκαν είχαν πυρολυτική προέλευση. Παρατηρήθηκε, επίσης, μια υπεροχή των ΠΑΥ μεγάλου μοριακού βάρους. Το αποτέλεσμα αυτό δικαιολογείται, διότι τα ΠΑΥ συσσωματώνονται στα μεγάλα σωματίδια στην ατμόσφαιρα, καθιζάνουν και η *Posidonia oceanica*, λόγω της δομής της, τα εγκλωβίζει και δεν τα αφήνει να επαναιωρηθούν.

Από τις δυο κατηγορίες οργανικών ρυπαντών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι προφανής η ικανότητα του ανώτερου φυτού της Ποσειδωνίας να αυξάνει την εναπόθεση των ρυπαντών και να μειώνει την επαναιώρηση τους. Έτσι, αναστέλλεται ο καθοριστικός ρόλος που έχει για την διατήρηση της οικολογικής ισοροπίας στα βενθικά οικοσυστήματα.

## 2. *Caulerpa racemosa*

Η παρούσα εργασία είναι η πρώτη που μελέτησε την ικανότητα της *Caulerpa racemosa* να συσσωρεύει οργανικούς ρυπαντές. Στην περιοχή όπου εμφανίζεται το χλωροφύκος αυτό η συνολική ποσότητα των βιογενών κ-αλκανίων στο επιφανειακό ίζημα υπολογίστηκε ίση με 1,7 μg/g, ενώ στην περιοχή όπου απουσιάζει ίση με 0,5 μg/g. Όπως και στην περιοχή του Σουνίου έτσι κι εδώ υπεροχή εμφάνισαν τα βιογενή C<sub>29</sub> και C<sub>31</sub>.

Η παρουσία του μίγματος των μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων ήταν εμφανής τόσο στην περιοχή με την *Caulerpa racemosa*, όσο και στην περιοχή του γυμνού ιζήματος. Για το επιφανειακό ίζημα στην περιοχή με το μακρόφυτο η συγκέντρωση του UCM βρέθηκε ίση με 52,7 μg/g, ενώ στην περιοχή όπου απουσιάζει ίση με 48,7 μg/g. Η ύπαρξή του υποδεικνύει πετρελαϊκή ρύπανση.

Η συγκέντρωση των ΠΑΥ για το επιφανειακό ίζημα στην περιοχή η οποία χαρακτηρίζεται από την παρουσία της *Caulerpa racemosa* υπολογίστηκε ίση με 105,9 ng/g, ενώ στην περιοχή του γυμνού ιζήματος βρέθηκε ίση με 41,0 ng/g.

Η προέλευση των ΠΑΥ είναι πυρολυτική και πετρελαϊκή. Και εδώ όπως και στο Σούνιο υπερτερούν τα μέλη των ΠΑΥ μεγάλου μοριακού βάρους.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι και η *Caulerpa racemosa* έχει την ικανότητα να συσσωρεύει οργανικούς ρυπαντές και να μειώνει την επαναιώρησή τους. Η ύπαρξή της στο θαλάσσιο οικοσύστημα αποτελεί αρνητικό παράγοντα για την ομαλή λειτουργία του θαλάσσιου οικοσυστήματος.

**10 BIBΛIOΓPAΦIA**

- Achman**, D.R., Hornbuckle, K.C. and Eisenreich S.J., 1993. Volatilization of polychlorinated biphenyls from Green Bay, Lake Michigan. *Environmental Science and Technology* 27, 75-87.
- Agawin**, NSR., Duarte GM,. 2002. Evidence of direct particle trapping by a tropical seagrass meadow. *Estuaries* 25 (6A): 1205-1209.
- Alongi**, G., Cormaci, M., Furnari, G., 1993. Prima segnalazione di *Caulerpa racemosa* (Chlorophyceae Caulerpales) per le coste Italiane. *Boll. Acc. Gioenia Sci. Nat.* 26, 49-53.
- Antia**, A.N., Koeve, W., Fischer, G., Blanz, T., Schulz-Bull, D., Sciolten, J., Neuer, S., Kremling, K., Kuss, J., Peinert, R., Hebbeln, D., Bathmann, U., Conte, M., Fehner, U., Zeitschel, B., 2001. Basin-wide particulate carbon flux in the Atlantic Ocean: regional export patterns and potential for atmospheric CO<sub>2</sub> sequestration. *Global Biochemical Cycles* 15 (4), 845-862.
- Baker**, J.E. and Eisenreich, J.S. 1990. Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior. *Environmental Science and Technology* 24, 342-352.
- Baldissera**, Nordio C. and G.C.Gallarati Scotti, 1967. Sulla composizione chimica delle foglie di *Posidonia oceanica* raccolte in varie epoche localita e profondita. *Atti Soc Ital Sci. Vet XXI: 1-5*.
- Balestri**, E., Cinelli F., 2003. Sexual reproductive success in *Posidonia oceanica*. *Elsevier, Aquatic Botany*, 75, 21-32.
- Bell**, J.D., Harmelin-Vivien, M.L., 1983. Fish fauna of French Mediterranean *Posidonia oceanica* seagrass meadows. 2. Feeding habits. *Thetys* 11, 1-14.
- Benner**, B. A., Wise S. A., Currie L. A., Klouda G. A., Klinedinst D. B., Zweidinger R. B., Stevens R. K. And Lewis C. W. 1995. Distinguishing the contributions of residential wood combustion and mobile source emission using relative concentrations of dimethylphenanthrene isomers. *Environmental Science and Technology*, 29, 2382-2389.
- Berger**, W.H., Smetacek, V.S., Wefer, G., 1989. Ocean productivity and paleoproductivity-an overview. In : Berger, W.H., Smetacek, V.S., Wefer, G. (Eds.),

- Productivity of the Ocean: Present and Past, 1989. Wiley, New York, pp. 1-34.
- Berthou**, F., Gourmlun Y., Dreano Y., Friocourt M. P., 1981. Application of gas chromatography on gas capillary columns to the analysis of hydrocarbon pollutants from the Amoco Cadiz oil spill. *J. Chromatography* 203, 279-292.
- Betzer**, P.R., Shows, W.J., Laws, E.A., Winn, C.D., DiTullio, G.R., Kroopnick, P.M., 1984. Primary productivity and particle fluxes on a transect of the equator at 153° W in the Pacific Ocean. *Deep-Sea Research* 31, 1-11.
- Bidleman**, T. F. 1988, Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environmental Science and Technology*, 22, 361-367.
- Blumer**, M., Guillard, R.R.L., Chase, T., 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology* 8, 183-189.
- Boudouresque**, C.F., Ballesteros, E., Cinelli, F., Henocque, Y., Meinesz, A., Pesando, D., Pietra, F., Ribera, M.A., and Tripaldi, G., 1996. Synthèse des résultats du programme CCE-LIFE "Expansion de l'algue verte tropicale *Caulerpa taxifolia* en Méditerranée" in M.A. Ridera, E. Ballesteros, C.F. Boudouresque Gomez, and V.Gravez (eds.). Second International Workshop on *Caulerpa taxifolia*. Universitat Barcelona, Spain, pp. 11-57.
- Boudouresque**, C.F., Verlaque, M., 2002. Biological pollution in the Mediterranean Sea : invasive versus introduced macrophytes. *Marine Pollution Bulletin* 44, 32-38.
- Bouloubassi**, I. and Saliot A., 1993. Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Marine Chemistry*, 42, 127-143.
- Bray**, E., Evans E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 22, 2-15.
- Budzinski**, H., Joones I., Bellocq J., Pierard C and Garrigues P. 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58, 85- 97.
- Burgess**, M.R., Ryba, A.S., Cantwell G.M. and Gundersen, L.J. 2001. Exploratory analysis of the effects of particulate characteristics on the variation in partitioning of nonpolar organic contaminants to marine sediments. *Water Research* 35, 4390-

---

4404.

- Calmet, D.**, Charmasson, S., Gontier, G., Meinesz, A., Boudouresque, C.F., 1991. Chernobyl radionuclides in the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica*, 1986-1987. *Journal of Environmental Radioactivity* 13, 157-173.
- Ceccherelli, G.**, Cinelli, F., 1998. Habitat effect on spatio-temporal variability in size and density of the introduced green alga *Caulerpa taxifolia*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 163, 289-294.
- Ceccherelli, G.**, Cinelli, F., 1999. Effects of *Posidonia oceanica* canopy on *Caulerpa taxifolia* size in a north-western Mediterranean bay. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 240, 19-36.
- Chabert, D.**, Vicent, N., Huang, W., 1984. Pollution par les composés organochlores dans les rades du Parc National marin de Port-Cros. II.- Contrôle pluriannuel. Travaux scientifiques du parc national de Port-Cros 10, 51-67.
- Colombo, J. C.**, Pelletier E., Brocu C., Khalil M., Catoggio J. A., 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology*, 23, 888-894.
- Dawes, C.J.**, Andorfer, J., Rose, C., Uranowski, C. and Ehringer, N. 1997. Regrowth of the seagrass *Thalassia testudinum* into propeller scars, *Aquatic Botany*, 59, 139-155.
- De Villele, X.**, Verlaque, M., 1995. Changes and degradation in a *Posidonia oceanica* bed invaded by the introduced tropical alga *Caulerpa taxifolia* in the north western Mediterranean. *Bot. Mar.* 38, 79-87.
- Drew, E.A.**, Jupp, B.P., 1976. Some aspects of the growth of *Posidonia oceanica* in Malta. In: Drew, E.A., Lithogoe, J.N., Woods, J.D. (Eds.), *Underwater Research. Academic Press, London*, pp. 357-369.
- Duarte, C.M.**, Uri, J.S., Agawin, N.S.R., Fortes, M.D., Vermaat, J.E., Marba, N., 1997. Flowering frequency in Philippine seagrasses. *Bot. Mar.* 40, 497-500.
- Dumay, O.**, 2002. Dynamique compétitive entre la Magnoliophyte marine *Posidonia oceanica* et les Bryopsidophytes invasives *Caulerpa taxifolia* et *Caulerpa racemosa*. These de Doctorat d'Ecologie, Univ. Corse, pp. 151+Ann.
- Dumay, O.**, Fernandez, C., Pergent, G., 2002a. Primary production and vegetative cycle

- in *Posidonia oceanica* when in competition with the green algae *Caulerpa taxifolia* and *Caulerpa racemosa*. *J. Mar. Biol. Assoc. UK* 82, 379- 387.
- Dumay, O., G. Pergent, C.Pergent-Martini and P.Amante, 2002.** *Journal of Chemical Ecology, Vol. 28, No.2.*
- Dumay, O., Pergent, G., Pergent-Martini, C., Amade, P., 2002b.** Variations in caulerpenyne contents in *Caulerpa taxifolia* and *Caulerpa racemosa*. *J. Chem. Ecol.* 28, 343-352.
- Durand, C., Manuel, M., Boudouresque, C.F., Meinesz, A., Verlaque, M., Le Parco, Y., 2002.** Molecular data suggest a hybrid origin for the invasive *Caulerpa racemosa* (Caulerpales, Chlorophyta) in the Mediterranean Sea. *J. Evol. Biol.* 15, 122-133.
- Fine, P. M., Cass G. R. and Simoneit B. R., 2001.** Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustions of woods grown in the northeastern United States. *Environmental Science and Technology*, 35, 2665-2675.
- Finlayson-Pitts, B. and Pitts J. N., 2000.** Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Academic Press, San Diego, CA.
- Florou, H., Kritidis, P., Danali-Cotsaki, S., Bartziz, J., 1985.** Concentrations of natural and artificial radionuclides in marine samples from selected areas around the Greek peninsula. *Rapport Commission internationale Mer Mediterranee* 29 (7), 199-201.
- Francour, P., Ganteaume, A., Poulan, M., 1999.** Effects of boat anchoring in *Posidonia oceanica* seagrass beds in the Port-Cros national park (north- western Mediterranean Sea). *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems* 9, 391-400.
- Fraser, M. P., Cass G. R., Simoneit B. R. T., 1999.** Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 33, 2715-2724.
- Gacia, E., C.M. Duarte, 2001.** Sediment Retention by a Mediterranean *Posidonia oceanica* Meadow: The balance between Deposition and Resuspension. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 52, 505-514.
- Gacia, E., Duarte CM., Marba N et al., 2003.** Sediment deposition and production in SE-Asia seagrass meadows. *Estuar Coast Shelf S* 56 (5-6): 909-919.
- Gacia, E., Granata TC, Duarte CM., 1999.** An approach to measurement of particle flux

- and sediment retention within seagrass (*Posidonia oceanica*) meadows. *Aquatic Botany* 65 (1-4): 255-268.
- Garrison, T.**, 1998. Oceanography (Instructor's Edition), (3<sup>rd</sup> ed), Wadsworth, 552 pp.
- GESAMP** working group 1989. Atmospheric input of trace species to the world ocean. Report 14, GESAMP XIX/4 UNESCO, Athens.
- Gogou, A. I., Apostolaki M., Stephanou E. G.**, 1998. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography*, 799, 215-231.
- Gogou, A., Bouloubasi I. Stephanou E. G.**, 2000. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry*, 68, 265-282.
- Gogou, A.I., Stratagakis N., Kanakidou M. And Stephanou E. G.**, 1996, Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components sources reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories, *Organic Geochemistry*, 25, 79-96.
- Grimalt, J. O. and Albaiges J.**, 1987, Sources and occurrence of C12-C22 n-alkane distribution with even carbon number preference in sedimentary environment, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1379-1384.
- Gustafsson, O., Gschwend, P.M. and Buesseler, K.O.** 1997a. Using <sup>234</sup>Th disequilibria to estimate the vertical removal rates of polycyclic aromatic hydrocarbons from the surface ocean. *Marine Chemistry* 57, 11-23.
- Halsall, C.J., Sweetman, A.J., Barrie, L.A. and Jones, K.C.** (2001). Modeling the behavior of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic. *Atmospheric Environment* 35, 255-267.
- Han, J. and Calvin M.**, 1969. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria and microbiological activity in sediments. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 64, 436-443.
- Hastings, K., Hesp, P. and Kendrick, G.A.** 1995. Seagrass loss associated with boat moorings at Rottnest Island, Western Australia, *Ocean and Coastal Management*, 26 225-246.

- Hemminga**, M.A., Duarte, C.M., 2000. *Seagrass Ecology*. Cambridge University Press. Cambridge, UK. 298 pp.
- Hendriks**, I.E., Duarte C.M., Sintes T.M. Van Duren L.A., 2005. Particle retention in seagrass canopies. *Aslo summer meeting p.p. 66*
- Hildemann**, L. M., Rogge W. F., Cass G. R., Mazurek M. A., and Simoneit B. R. T., 1996. Contribution of primary aerosol emissions from vegetation- derived sources to fine particle concentrations in Los Angeles. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 101, 19541-19549.
- Holmberg**, B. and Allborg U., 1983. Consensus report:: Mutagenicity and carcinogenicity of car exhausts and coal combustion emissions. *Environ. Health Perspect.* 47, 1-30.
- Hornbuckle**, K.C., Jeremlason, J.D., Sweet C.W. and Eisenreich, S.J 1994. Seasonal variations in air-water exchange of polychlorinated biphenyls in Lake Superior. *Environmental Science and Technology* 28, 1491-1501.
- Huang**, W. and Weber, W.L., 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis and the chemical characteristics of organic domains. *Environmental Science and Technology* 31, 2562-2569.
- Huang**, W., Young, M.T., Schlautman, A.M., Yu, H. and Weber, J.W., 1997. A descriptive reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and application of the dual reactive domain model. *Environmental Science and Technology* 31,, 1703-1710.
- IPCS**, 1998. "Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons" Environmental Health Criteria 202, International Programme on Chemical Safety, WHO, Geneva.
- Iwata**, H., Tanade, S., Sakal, N. And Tatsukawa, R. 1993. Distribution of persistent organochlorines in the ocean air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environmental Science and Technology* 27, 1080- 1098.
- Jaubert**, J.M., J.R.M. Chisholm, A.Minghelli-Roman, M.Marchioretta, J.H.Morrow, H.T.Ripley, 2003. Re-evaluation of the extent of *Caulerpa taxifolia* development in the northern Mediterranean using airborne spectrographic sensing. *Marine Ecology*



---

*Progress Series, Vol. 263: 75-82.*

- Jenkins**, B. M., Jones A. D. and Turn S. Q., 1996. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environmental Science and Technology*, 30, 2462-2469
- Jousson**, O., Pawlwowski, J., Zaninetti, L., Meinesz, A., Boudouresque, C.F., 1998. Molecular evidence for the aquarium origin of the green alga *Caulerpa taxifolia* introduced to the Mediterranean Sea. *Marine Ecology Progress Series 172*, 275-280.
- Kavouras**, I., Stratigakis N. and Stephanou G. E., 1998, Iso- and Anteiso-alkanes: specific tracers of environmental tobacco smoke in indoor and outdoor particle- size distributed urban aerosols, *Environ. Sci. Technol.* 32, 1369-1377.
- Kolattukudy**, P. E., 1976, Chemistry and biochemistry of natural waxes, Kolattucudy (Ed.), Elsevier, Amsterdam.
- Kristensen**. E., Adersen F., 1987. Determination of organic carbon in marine sediments: a comparison of two CHN-analyzer methods. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 109, 15-23.
- Laflamme**, R. E., and Hites R. A. 1978. Global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 289- 303.
- Lee**, M.L., Prado, G.P., Howard, J.B., Hites, R.A., 1977. Source identification of urban airborne polycyclic hydrocarbons by chromatographic mass spectrometry and high resolution spectrometry. *Biomedical Mass Spectrometry* 4, 182-186.
- Lepoint**, G., Havelange, S., Gobert, S., Bouquegneau, J.M., 1999. Fauna vs flora contribution to the leaf epiphytes biomass in a *Posidonia oceanica* seagrass bed (Revellata Bay, Corsica). *Hydrobiologia* 394, 63-67.
- Lewtas**, J., Mumford J., Everson R. B., Hulka B., Wilcosky T., Kozumbo W., Thompson W., Gendre M., Dobias L., Sram R. J., Xuemina L. and Gallagher J., 1993. Comparison of DNA adducts from exposure to complex mixtures in various human tissues and experimental systems. *Environmental Health Perspective.* 99, 89-97.
- Lipiatou**, E. and Saliot A., 1991. Hydrocarbon contamination of the Rhone delta and the open western Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.*, 22, 297-304.
- Mackay**, D., Shiu, W.Y. and Sutherland, R.P. (1979). Determination of air-water Henry's Law Constants for Chemicals of Environmental Interest. *J Phys.Chem.Ref.Data* 10, 1175-1199.

- Malea, P.**, Haritonidis, S., 1989. Uptake of Cu, Cd, Zn and Pb in *Posidonia oceanica* (Linnaeus) from Antikyra Gulf, Greece: preliminary note. *Marine Environmental Research* 28 (1-4), 495-498.
- Mandalakis, M.**, Tsapakis M., Stephanou E. G., 2001. Optimization and application of high-resolution gas chromatography with ion trap tandem mass spectrometry to the determination of polychlorinated biphenyls in atmospheric aerosol. *Journal of Chromatography, A*, 925, 183-196.
- Marba, N.**, Walker, D.I., 1999. Growth, flowering and population dynamics of temperate Western Australian seagrasses. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 184, 105- 118.
- Martin, J.H.**, Knauer, G.A., Karl, D.M., Broenkow, W.W., 1987. VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep-Sea Research* 34 (2), 267-285.
- Masclet, P.**, Pistikopoulos, P., Beyene, S., Mouvier, G., 1988. Long-range transport and gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons at a remote site in the Mediterranean Sea. *Atmos. Environ.* 22, 639-650.
- Maserti, B.E.**, Ferrara, R., Paterno, P., 1988. *Posidonia* as an indicator of mercury contamination. *Marine Pollution Bulletin* 19 (8), 381-382.
- Mateo, M. A.**, Romero, J., Perez, M., Littler, M. M. & Littler, D. S. 1997. Dynamics of millenary organic deposits resulting from the growth of the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 44, 103- 110.
- McMurry, J.**, Οργανική Χημεία τόμος Ι, 689-690, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης 1998.
- Meinesz, A.**, Hesse, B., 1991. Introduction et invasion de l'algue tropicale *Caulerpa taxifolia* en Mediterranee nord-occidentale. *Oceanol. Acta* 14, 415-426.
- Melis, P.** and C. Cattivello. 1999. Valutazioni analitiche e colturali su alcuni substrati di coltivazione. *Colture protette* 4: 65-70.
- Menzie, C.A.**, Potocki, B.B. and Santodonato, J. (1992). Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environmental Science and Technology* 26, 1278- 1284.
- Neff, J.M.** 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment PhD, thesis.
- Nielsen, T.**, Jorgensen, H.E., Larsen, J.C. and Poulsen M. (1996). City air pollution of PAH and other mutagens: occurrence, sources and health effects. *Science of Total*

---

*Environment* 190, 41-49.

- Nikolaou, K.,** Masclet P. and Mouvier G., 1984. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere-Acritical review. *Science of the Total Environment* 32, 103-132.
- Pace, M.L.,** Knauer, G.A., Karl, D.M., Martin, J.H., 1987. Primary production, new production and vertical flux in the eastern Pacific. *Nature* 325, 803-804.
- Panayotidis, P.,** Zuljevic, A., 2000. Sexual reproduction of the invasive green alga *Caulerpa racemosa* var. *occidentalis* in the Mediterranean Sea. *Oceanologica Acta Vol. 24-No.2*.
- Peirano, A.,** 2001. Present statuts and annual growth variations in *Posidonia oceanica* colonised by *Caulerpa taxifolia*: the cas of Imperia (Italy, NW Mediterranean). In: Gravez, V., Ruitton, S., Boudouresque, C.F., Le Direach, L., Meinesz, A., Scabbia, G., Verlaque, M., (Eds.). Fourth International Workshop on *Caulerpa taxifolia*, GIS Posidonie Publication, France, pp. 214- 219.
- Peres, J.M. and** Picard, J.. 1975. Causes de la rarefaction et de la disparition des herbies de *Posidonia oceanica* sur le cotes francaises de la Mediterranee. *Aquatic Botany, 1, 133-139*.
- Pergent, G.,** 1992. Key species in the Mediterranean littoral. The importance of *Posidonia oceanica* meadows. The European coastline study. European Science Foundation and Commission of the European Communities, Galway, pp. 32-36.
- Pergent, G., C. Pergent-Martini,** 1999. Mercury levels and fluxes in *Posidonia oceanica* meadows. *Elsevier, Environmental pollution, 106, 33-37*.
- Piazzzi, L.,** Acunto, S., Magri, M., Rindi, F., Balestri, E., 1997a. Preliminary observations on the spread of *Caulerpa racemosa* (Forsskal) J. Agardh in Meloria Shoals (Livorno, Italy). *Biol. Mar. Medit, 4, 426-428*.
- Piazzzi, L.,** Balestri, E., Cinelli, F., 1994. Presence of *Caulerpa racemosa* in the North-Western Mediterranean. *Cryptogamie, Algol. 15, 183-189*.
- Piazzzi, L.,** Balestri, E., Magri, M., and Cinelli, F., 1997. The spread of the tropical alga *Caulerpa racemosa* (Forsskal) J. Agardh (Bryopsidophyceae, Chlorophyta) along the Tuscan coast (Italy). *Cryptogamie Algol. 18: 343-350*.
- Piazzzi, L.,** Balestri, E., Magri, M., Cinelli, F., 1997b. Expansion de l'algue Tropicale

- Caulerpa racemosa (Forsskal) J. Agardh (Bryopsidophyceae, Chlorophyta) le long la cote toscane (Italie). *Cryptogamie Algol.* 18: 343-350.
- Piazzì, L., Ceccherelli, G., Balata, D., Cinelli, F., 2001b.** Description des peuplements a *Caulerpa taxifolia* et a *Caulerpa racemosa* a Calafuria (Livorno, Italie). In : Gravez, V., Ruitton, S., Boudouresque, C.F., Le Direach, L., Meinesz, A., Scabbia, G., Verlaque, M., (Eds.). Fourth International Workshop on *Caulerpa taxifolia* GIS Posidonie Publication, France, pp. 345-348.
- Piazzì, L., Ceccherelli, G., Cinelli, L., 2001a.** Effect de *Caulerpa racemosa* sur la structure des communautes algales benthiques. In : Gravez, V., Ruitton, S., Boudouresque, C.F., Le Direach, L., Meinesz, A., Scabbia, G., Verlaque, M., (Eds.), Forth International Workshop on *Caulerpa taxifolia* GIS Posidonie Publication, France, pp. 371-375.
- Piazzì, L., Cinelli, F., 1999.** Develpment and seasonal dynamics of a population of the tropical alga *Caulerpa racemosa* (Forsskal) J. Agardh in the Mediterranean. *Cryptogamie Algol.* in press.
- Pope, C. A., Dockery D.W., Spengler J. D. and Raizenne M. E., 1991.** Respiratory health and PM<sub>10</sub> pollution: a daily time series analysis. *Am. Rev. Respir. Dis.* 144, 668-674.
- Powell, T.G., 1988.** Pristane/Phytane ratio as environmental indicator. *Nature*, 333, 604.
- Prahl, F. G., Crecellus E., Carpenter R., 1984.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in Washington coastal sediments: An evaluation of atmospheric and riverine routes of introduction. *Environmental Science and Technology*, 18, 687-693.
- Readman, J.W., Mantura R. F. C., Rhead M. M., 1987.** Arecod of PAH pollution obtain from accreting sediments of the tammar estuary, U.K.: Evidence of non- equilibrium behaviour of PAH, *Sci Tot. Environ.* 66 73-94.
- Rogge, W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., (1998).** Sources of fine organic aerosol. 9. pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science and Technology*, 32, 13-22.
- Rogge, W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., Simoneit B. R. T., (1993d).** Sources of fine organic aerosol. 4. particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science and Technology*, 27, 2700-2711.

- Rogge, W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., Simoneit B. R. T., (1994).** Sources of fine organic aerosol. 6. cigarette smoke in the urban atmosphere.. *Environmental Science and Technology*, 28, 1375-1388.
- Rogge, W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., Simoneit B. R. T., (1997a).** Sources of fine organic aerosol. 7. hot asphalt roofing tar pot fumes.. *Environmental Science and Technology*, 31, 2726-2730.
- Rogge, W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., Simoneit B. R. T., (1997b).** Sources of fine organic aerosol. 8. broilers burning No.2 distillate fuel oil.. *Environmental Science and Technology*, 31, 2731-2737.
- Rogge, W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., and Cass G. R., 1991.** Sources of fine organic aerosol. 1. charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science and Technology*, 25, 1112-1125.
- Rogge, W. F., Hildemann, L., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (1993b)** Sources of fine organic aerosol: 2. Non-catalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 636-651.
- Rogge, W. F., Hildemann, L., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (1993c)** Sources of fine organic aerosol: 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 636- 651.
- Rogge, W. F., Mazurek M. A., Hildemann L. M., Cass G. R., and Simoneit B. R. T., (1993a).** Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Environmental Science and Technology*, 27A, 1309-1330.
- Romero, J., Perez, M., Mateo, M.A., Sala, E., 1994.** The below ground organs of the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica* as a biogeochemical sink. *Aquatic Botany* 47, 13-19.
- Rutherford, D.W., Chiou, C.T., and Kile, D.E., 1992.** Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environmental Science and Technology* 31, 3173-3179.
- Sanchez-Jerez, P., Barbera-Cebrian, C., Ramos-Espla, A.A., 1999.** Daily vertical migrations in the epifauna associated with *Posidonia oceanica* meadows. *J. Mar. Biol. Assoc. UK* 79, 971-977.

- Sargent**, J. R. and Gatten R. R., 1976, The distribution and metabolism of wax esters in marine invertebrates, *Biochem. Soc. Trans.* 4, 431-433.
- Schauer**, J. J., Kleeman M. J., Cass G. R., Simoneit B. R. T., 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*. 33, 1578- 1587.
- Schauer**, J. J., Kleeman M. J., Cass G. R., and Simoneit B. R. T., 2002. Measurement of emission from air pollution sources. 5. C-1 – C-23 organic compounds from gasolinepowered motor vehicles. *Environmental Science and Technology*. 36, 1169-1180.
- Schauer**, J. J., Rogge W.F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., Simoneit B. R. T., 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment*, 30, 3837-3855.
- Schauer**, J.J., Kleeman M. J., Cass G. R., and B. R. T., Simoneit, 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C-1 through C-29 organic compounds from meat charbroiling. *Environmental Science and Tehnology*. 33, 1566-1577.
- Schwarzenbach**, R. P. Gschwend P. M. And Imboden D. M., 1993. *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley, New York, NY, USA.
- Seaton**, A., MacNee W., Donaldson K. and Godden D., 1995. Particulate air pollution and acute health effects. *Laancet* 345, 176-178.
- Seiter**, K., Christian Hensen, Jurgen Schroter, Matthias Zabel, 2004. Organic carbon content in surface sediments-defining regional provinces. *Elsevier, Deep-Sea Research I* 51, 2001-2026.
- Short**, F.T. and Wyllie-Echeverria, S. 1996. Natural and human-induced distrurbance of seagrasses. *Environmental Conservation*, 23, 17-27.
- Short**, F.T., Burdick, D.M., Granger, S. and Nixon, S.W. 1996. Long-term decline in eelgrass, *Zostera marina* L., linked to increased housing development, in Kuo, J., Phillips, R.C., Walker, D.I. and Kirkman, H. (Eds), *Seagrass Biology: Proceedings of an International Workshop, Western Australia*, 291-298.
- Sicre**, M. A., Marty J. C., Saliot A., 1987, n-alkanes, fatty aci esters and fatty acids salts in size fractionated aerosols collected over the Mediterranean Sea, *J. Geophysical Research*, 95, 3649-3657.

- Simo**, R., Grimalt, J.O. and Albaiges, J., 1997. Loss of unburned-fuel hydrocarbons from combustion aerosols during atmospheric transport. *Environmental Science and Technology* 32, 251-257.
- Simoneit**, B.R. T., 1986. *Int. Environmental Analytical Chemistry*, 23, 207-273.
- Simoneit**, B.R.T. and Mazurek M., 1982. Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States, *Atmospheric Environment*, 16, 2139-2159.
- Simoneit**, B.R.T., 1984. Application of molecular marker analysis to reconcile sources off carbonaceous particulates in tropospheric aerosols, *Science of the Total Environment*, 36, 61-72.
- Simoneit**, B.R.T., 1989. Organic matter of the troposphere: V Application of molecular marker analysis to biogenic emission into the troposphere for source reconciliations, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 8, 251-275.
- Sporstol**, S., Gjos, N., Lichtenthaler, R.G., Gustavsen, K.O., Urdal, K., Orelid, F, Skel, J., 1983. Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC/MS. *Environ.Sci.Technol.* 15,671-79.
- Suess**, E., 1980. Particulate organic carbon flux in the oceans-surface productivity and oxygen utilization. *Nature* 288, 260-263.
- Takada**, H., Onda T. and Ogura N., 1990. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography. *Environmental Science and Technology*, 24, 1179-1186.
- Teal**, J.M., Burns, K., Farrington, J., 1978. Analysis of aromatic hydrocarbons in intertidal sediments resulting from two spills of n<sup>o</sup> 2 fuel oil: in Buzzards Bay, Massachusetts. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 35, 510-520.
- Terrados**, J., Duarte CM., 2000. Experimental evidence of reduced particle resuspension within a seagrass (*Posidonia oceanica* L.) meadow. *J Experimental Marine Biology Ecology* 243 (1): 45-53.
- Tolosa**, I., Bayona J. M.and Abaiges J., 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes and budgets. *Environmental Science and Technology*, 30, 2495-2503.

- Totten**, L.A., Brunciak, P.A., Gigliotti, C.L., Dachs, J., Glenn, T.R., Nelson, E.D and Eisenreich, S.J. 2001. Dynamic air-water exchange of polychlorinated biphenyls in the New York-New Jersey harbor estuary. *Environmental Science and Technology* 35, 3834-3840.
- Tsapakis**, M., Stephanou E. G. and Karakassis I., 2003. Evaluation of atmospheric transport as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments of Eastern Mediterranean. *Marine Chemistry*, 80, 283-298.
- Venkatesan**, M.I., 1988. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments-a review. *Marine Chemistry* 25, 1-27.
- Venkatesan**, M.I., Brenner N. S., Tuth E., Bonilla J. And Kaplan I. R., 1980. Hydrocarbons in age dated sediments of the Alaskan cores from two basins in the Southern California Bight, *Geochimica Cosmochimica Acta* 44, 789-802.
- Verlaque**, M., Boudouresque, C.F., Meinesz, A., Gravez, V., 2000. The *Caulerpa racemosa* complex (Caulerpaceae, Ulvophyceae) in the Mediterranean Sea. *Bot. Mar.* 43, 49-68.
- Verlaque**, M., Durand, C., Huisman, J.M., Boudouresque, C.F., Parco, Y., 2003. On the identity and origin of the Mediterranean invasive *Caulerpa racemosa* (Caulerpaceae, Chlorophyta). *Eur. J. Phycol.* 38, 325-339.
- Volkman**, J. K., Holdsworth D.G., Neill G. P., Bavor Jr. H.J., 1992, Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments, *Science of Total Environment.*, 112, 203-219.
- Volkman**, J. K., Johns R. B., Gillan F. T., Perry G. J., 1980, Microbial lipids of an intertidal sediment-I. Fatty acids and hydrocarbons, *Geochimica Cosmochimica Acta.*, 44, 1133-1143.
- Voudrias**, E.A. and Smith C. L., 1986. Hydrocarbon pollution from marinas in estuarine sediments, *Est Coast Shelf. Sci.*, 22, 271-284.
- Walker**, D.I., Lukatelich, R.J., Bastyan, G. and Mc Comb, A.J., 1989. Effects of boat mooring on seagrass beds near Perth, Western Australia, *Aquatic Botany*, 36, 69-77.
- Weber**, J. W., McGinley M. P. And Katz E. L., 1992. A descriptive reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Basis and Equilibrium assessments.



*Environmental Science and Technology*, 26, 1955-1962.

- Wiedenmann**, J., Baumstark, A., Pillen, T.L., Meinesz, A., Vogel, W., 2001. DNA fingerprints of *Caulerpa taxifolia* provide evidence for the introduction of an aquarium strain into the Mediterranean Sea and its close relationship to an Australian population. *Mar. Biol.* 138, 229-234.
- Yunker**, M. B., Macdonald R. W., Brewer R., Mitchell R. H., Goyette D and Sylvester S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489-515.
- Zieman**, J.C. 1976. The ecological effects of physical damage from motor boats on turtle grass beds in southern Florida, *Aquatic Botany*, 2, 127-139.
- Γώγου**, Α., 1998. Μελέτη του βιοχημικού κύκλου βιογενών και ανθρωπογενών οργανικών ενώσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον της βορειοανατολικής Μεσογείου. Διδακτορική διατριβή, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Δακανάλη**, Ε., 2005. Μελέτη της παρουσίας των αλειφατικών και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας στη Σητεία και στο Σούνιο. Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Κουτσούμπας**, Δ., 2003. Βενθικά Οικοσυστήματα, θεματική ενότητα Δ.
- Τσαπάκης**, Μ., 2003. Μελέτη των ατμοσφαιρικών φυσικοχημικών διεργασιών και διεργασιών μεταφοράς που καθορίζουν το ισοζύγιο των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στο θαλάσσιο περιβάλλον της Ανατολικής Μεσογείου. Διδακτορική διατριβή, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- [1]** Απαντητική επιστολή του Υπουργού Γεωργίας Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος κ.Τίμη Ευθυμίου στην ερώτηση με αρ.23.06.008.03.215.
- [2]** Εφημερίδα Μεσόγειος 1/11/1998. Θέμα: 1998: Έτος Ωκεανών και Θαλασσών.