

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

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ**  
**ΤΩΝ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ**  
**ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΕ ΜΟΝΑΔΕΣ ΙΧΘΥΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ**  
**ΣΤΗ ΣΗΤΕΙΑ ΚΑΙ ΣΤΟ ΣΟΥΝΙΟ**

**ΕΥΑ ΔΑΚΑΝΑΛΗ**  
**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2005**

**Μέλη τριμελούς εξεταστικής επιτροπής:**

**Ευριπίδης Στεφάνου**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιβλέπων Καθηγητής)

**Νικόλαος Μιχαλόπουλος**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Σπύρος Α. Περγαντής**

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

## Ευχαριστίες

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Παν/μίου Κρήτης σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Θαλάσσιας Βιολογίας Κρήτης, στα πλαίσια του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος», υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ.Ευριπίδη Στεφάνου, στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντάς μου αυτήν την μελέτη, καθώς επίσης και για την συνεχή καθοδήγηση του και τις πολύτιμες συμβουλές του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ακόμη τον καθηγητή κ.Νίκο Μιχαλόπουλο και τον επίκουρο καθηγητή κ.Σπύρο Α. Περγαντή, για τη βοήθειά τους σε αυτήν την προσπάθειά μου και για την συμμετοχή τους στην εξεταστική μου επιτροπή. Ευχαριστώ επίσης όλους τους καθηγητές του προγράμματος «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος», για τις γνώσεις που απέκτησα στον τομέα των Περιβαλλοντικών Επιστημών, κατά τη διάρκεια της συμμετοχής μου στο πρόγραμμα αυτό.

Ευχαριστώ θερμά το Δρ. Μανόλη Τσαπάκη, για την βοήθεια του και την πολύτιμη καθοδήγησή του. Κυρίως δε τον ευχαριστώ γιατί με τις χρήσιμες και πολύτιμες γνώσεις του, με βοήθησε να αντιμετωπίσω και να ξεπεράσω πολλές και ποικίλες δυσκολίες καθόλη τη διάρκεια πραγματοποίησης αυτής της μελέτης.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τη Χριστίνα Μαστοράκη για τη βοήθεια της και τη συμπαράσταση της καθόλη τη διάρκεια της κοινής μας πορείας στο μεταπτυχιακό αυτό πρόγραμμα και κυρίως για τη φιλία της.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ.Γιώργο Κουβαράκη γιατί ήταν πάντοτε πρόθυμος να με βοηθήσει, οποτεδήποτε το χρειάστηκα, σε διάφορα προβλήματα που προέκυψαν κατά την διάρκεια της εργασίας αυτής.

Επιπλέον ευχαριστώ τη Μαρία Αποστολάκη και το Δρ.Αντώνη Κουβαράκη γιατί με τις χρήσιμες και πολύτιμες γνώσεις τους, τις εύστοχες υποδείξεις και τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχαμε, με βοήθησαν να αντιμετωπίσω και να ξεπεράσω πολλές και ποικίλες δυσκολίες καθόλη τη διάρκεια πραγματοποίησης αυτής της μελέτης.

Ευχαριστώ επίσης όλους τους συναδέλφους μεταπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία μας.

*Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αδερφό μου Σπύρο και την Αλέκα για την συνεχή ηθική συμπαράσταση και ενθάρρυνή τους, μα κυρίως τους γονείς μου Δημήτρη και Μαρία για την ηθική και οικονομική στήριξη τους, την κατανόηση και την υπομονή τους.*

*Τέλος θα ήθελα να αφιερώσω την μελέτη αυτή στην οικογένειά μου ως μία μικρή ανταμοιβή για όλα όσα μου προσέφεραν.*

*Στην οικογένειά μου*

## **Περίληψη**

Οι ιχθυοκαλλιέργειες αποτελούν έναν από τους τρεις γρηγορότερους τομείς ανάπτυξης της παγκόσμιας οικονομίας (ηλεκτρονικοί υπολογιστές, κινητή τηλεφωνία). Η ανάπτυξη τους την τελευταία δεκαετία είναι αλματώδης. Οι ιχθυοκαλλιέργειες της Ελλάδας ασχολούνται με την παραγωγή τσιπούρας και λαβρακίου και η ετήσια παραγωγή τους (60.000tones, 2004) ανέρχεται στο μισό ποσοστό της συνολικής παραγωγής στην Ευρώπη. Προκύπτουν επομένως ερωτηματικά σχετικά με το αν η ραγδαία αυτή ανάπτυξη των υδατοκαλλιεργειών επιφέρει ρύπανση στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει την μελέτη της παρουσίας δύο σημαντικών κατηγοριών οργανικών ρυπαντών, των αλειφατικών και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) σε ιζήματα από δύο μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας της Ελλάδας, στη Σητεία και στο Σούνιο, καθώς και σε διάφορες αποστάσεις από αυτές. Η ιχθυοκαλλιέργεια της Σητείας βρίσκεται στα βορειοανατολικά παράλια της Κρήτης και σε απόσταση 10km από το κοντινότερο χωριό. Θεωρείται μια από της μεγαλύτερες μονάδες στη Ευρώπη, με την ετήσια παραγωγή να ανέρχεται στους 1,3ktones. Η ιχθυοκαλλιέργεια του Σουνίου βρίσκεται στα νότια παράλια της Αττικής σε απόσταση 500m από την ακτής και 100m από ένα μικρό νησί που ονομάζεται Πάτροκλος. Η ετήσια παραγωγή είναι 400tones. Μελετήθηκε επίσης δείγμα της τροφής η οποία χρησιμοποιείται για την εκτροφή της τσιπούρας και του λαβρακίου και ίζημα από παγίδα η οποία βρίσκεται στο κάτω μέρος κλουβιού εκτροφής ψαριών στην ιχθυοκαλλιέργεια της Σητείας.

Η παρουσία των υπό μελέτη οργανικών ρυπαντών εντοπίστηκε τόσο στα δείγμα της τροφής και της παγίδας, όσο και στα δείγματα των θαλάσσιων ιζημάτων, οδηγώντας μας στο συμπέρασμα της πιθανής συνεισφοράς της ρύπανσης που εμφανίζει η τροφή σε αυτή των ιζημάτων. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις και των δύο οργανικών ρυπαντών εντοπίστηκαν στο δείγμα της παγίδας, όπου εμφάνιζε υψηλή συσσώρευση περιττωμάτων από τα ψάρια. Η συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ στο δείγμα της τροφής βρέθηκε σχεδόν σε τριπλάσια επίπεδα από αυτή που έχει μετρηθεί σε τροφή ιχθυοκαλλιέργειας σολομού, ενώ δεν υπάρχουν συγκριτικά αποτελέσματα για τη συνολική συγκέντρωση των αλειφατικών υδρογονανθράκων.

Υψηλότερες συγκεντρώσεις αλειφατικών υδρογονανθράκων και ΠΑΥ εμφανίστηκαν στην ιχθυοκαλλιέργεια της Σητείας, όπου πρόκειται για μια μεγαλύτερη

μονάδα σε σχέση με αυτήν του Σουνίου και με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ιζημάτος να είναι πιο προσφορά στην κατακράτηση των ημιπτητικών ενώσεων. Στα ιζήματα και των δύο ιχθυοκαλλιεργειών, εντοπίστηκαν μεγαλύτερα επίπεδα ρύπανσης στην απόσταση των 5m, όπου πιθανότατα παρασύρεται από ρεύματα το οργανικό υλικό. Παρατηρήθηκε, επίσης, μείωση της ρύπανσης αυτής κατά την απομάκρυνση από τις μονάδες.

Οι συνολικές συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων στα ιζήματα και των δύο ιχθυοκαλλιεργειών κυμαίνονται σε υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με αυτές μελετών οι οποίες έχουν πραγματοποιηθεί σε θαλάσσια ιζήματα στην Κρήτη. Όσον αφορά τις συνολικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στη μονάδα της Σητείας βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με αυτές θαλάσσιων ιζημάτων της Κρήτης, ενώ στη μονάδα του Σουνίου σε χαμηλότερες. Γενικά η ρύπανση των ΠΑΥ και στις δύο ιχθυοκαλλιέργειες είναι λιγότερη από αυτήν σε ιχθυοκαλλιέργειες στη Σκοτία και την Κίνα.

Παράλληλα κατά τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού υλικού δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες διακυμάνσεις συγκεντρώσεων στα δείγματα των ιζημάτων.

## **Abstract**

*Aquaculture consist one of the three faster expanding sectors of the world economy (besides computers & mobile phones). Aquaculture exhibited a very rapid development the last decade. Aquaculture in Greece focuses on the breeding of the sea-bream and the sea-bass and with an annual production of 60.000 tones (2004). This figure makes up to the half percentage of the total European production. Many questions arise relatively to the rapid expansion of aquaculture concerning its pollution input to the marine environment.*

*The present work includes the study of the occurrence of two important categories of organic pollutants, namely the aliphatic and the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), in sediments of two aquaculture units, in the area of Sitia and Sounio (Greece). The aquaculture unit of Sitia is located at the northeast coast of Crete island. It is considered one of the largest units in Europe as it's annual production comes up to 1,3 ktones. The aquaculture of Sounio is located at the south coasts of the Athens metropolitan area, 500 m from the coast and 100 m from a small island called Patroklos. It's annual production comes up to 400 tones.*

*Sediments samples were collected under the cages and at distance: 5, 10, 25, 50, 1000 m from the unit. In addition, samples from sediment traps deployed underneath the cages and fish-food, were also analyzed in respect to their content in aliphatics and PAHs.*

*Both aliphatics and PAHs were determined in the samples of the sediments in fish-food and in sediment trap material. This observation led us to the conclusion that there is a potential contribution of fish-food to the sedimentary content of aliphatics and PAHs. The highest concentrations of both organic pollutants were measured in the sediment trap due to the high accumulation of fish fecal pellets. The total concentration of PAHs in fish-food, used in the studied aquaculture units was three times higher than the corresponding concentration measured in other units (salmon's fish-food).*

*Higher concentrations of aliphatic hydrocarbons and PAHs were measured at the sediment of the aquaculture of Sitia, than in the corresponded unit of Sounio. The highest concentration was determinated at a distance of 5 m from the aquaculture unit in both studied locations. This probably due to the streams that transport the*



*suspended matter. We also observed a decrease of contamination in larger distances from the aquaculture areas.*

*The total concentrations of n-alkanes in both units exceeded those measured in marine sediments of other areas of Cretan Sea. The total concentrations of PAH measured in marine sediments sampled in the area of Sitia unit were higher than those collected at the area of Sounio unit and other marine areas of Cretan Sea. However even the highest PAH sediment concentrations were lower than those measured in other aquaculture units in China and Scotland.*

**ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ:**

<b>1</b>	<b>Ιχθυοκαλλιέργειες:</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες:</b>	<b>3</b>
2.1	Γενικά:	3
2.2	κ-αλκάνια:	3
2.2.1	Ιδιότητες:	3
2.2.2	Πηγές:	3
2.2.2.1	Βιογενούς προέλευσης:	3
2.2.2.2	Ανθρωπογενούς προέλευσης:	5
2.2.3	Διαγνωστικοί λόγοι:	5
2.3	Μίγμα μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων:	6
2.4	Ισοπρενοειδείς Υδρογονάνθρακες:	7
<b>3</b>	<b>Πολυκυκλική Αρωματική Υδρογονάνθρακες:</b>	<b>8</b>
3.1	Γενικά:	8
3.2	Ονοματολογία:	8
3.3	Φυσικοχημικές ιδιότητες:	9
3.3.1	Διαλυτότητα:	9
3.3.2	Τάση ατμών:	9
3.3.3	Σταθερά Henry:	10
3.4	Βιολογική δραστηριότητα:	11
3.5	Πηγές:	12
3.5.1	Πυρολυτικής προέλευσης:	12
3.5.2	Ορυκτογενούς προέλευσης:	12
3.5.3	Βιογενούς προέλευσης:	13
3.6	Διαγνωστικοί λόγοι:	13
3.7	Οι ΠΑΥ στο θαλάσσιο περιβάλλον:	15
<b>4</b>	<b>Αντικείμενο και στόχοι:</b>	<b>16</b>
<b>5</b>	<b>Δειγματοληψίες:</b>	<b>17</b>
5.1	Γενικά:	17
5.2	Περιοχές δειγματοληψίας:	18
5.2.1	Ιχθυοκαλλιέργεια στην περιοχή της Σητείας:	18
5.2.2	Ιχθυοκαλλιέργεια στην περιοχή του Σουνίου:	18
5.3	Συλλογή δειγμάτων:	18
5.4	Κατεργασία δειγμάτων:	20
<b>6</b>	<b>Πειραματικό μέρος:</b>	<b>20</b>
6.1	Αναλυτική μεθοδολογία:	20
6.1.1	Εκχύλιση δειγμάτων:	20
6.1.2	Διαχωρισμός οργανικού υλικού:	21
6.1.3	Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός:	22
6.1.3.1	Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός των αλειφατικών υδρογονανθράκων:	24
6.1.3.2	Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων:	26
6.2	Τυφλά δείγματα:	29
6.3	Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός οργανικού υλικού (LOI, loss on ignition):	30
<b>7</b>	<b>Αποτελέσματα:</b>	<b>31</b>

<b>7.1</b>	<b>Αποτελέσματα Αλειφατικών Υδρογονανθράκων:</b>	<b>31</b>
7.1.1	Παρουσία κ-αλκανίων σε δείγματα τροφής ιχθυοκαλλιεργειών: .....	31
7.1.2	Παρουσία των κ-αλκανίων από δείγματα καθιζάνουν υλικού σε παγίδα ιζήματος κάτω από τα κλουβιά: .....	32
7.1.3	Παρουσία των κ-αλκανίων στα θαλάσσια ιζήματα : .....	33
7.1.4	Διαγνωστικοί λόγοι: .....	41
7.1.5	Μίγμα μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων (UCM): .....	43
<b>7.2</b>	<b>Αποτελέσματα Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων:</b>	<b>44</b>
7.2.1	Παρουσία των ΠΑΥ από ανάλυση τροφής ιχθυοκαλλιεργειών: .....	44
7.2.2	Παρουσία των ΠΑΥ από δείγματα καθιζάνουν υλικού σε παγίδα ιζήματος κάτω από τα κλουβιά: .....	45
7.2.3	Παρουσία των ΠΑΥ στα θαλάσσια ιζήματα : .....	46
7.2.4	Διαγνωστικοί λόγοι: .....	54
<b>7.3</b>	<b>Αποτελέσματα Οργανικού Υλικού (LOI):</b> .....	<b>55</b>
<b>8</b>	<b>Συμπεράσματα:</b> .....	<b>60</b>
8.1	Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες: .....	60
8.2	Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες: .....	61
8.3	Οργανικό υλικό: .....	62
<b>9</b>	<b>Βιβλιογραφία:</b> .....	<b>63</b>

## 1 Ιχθυοκαλλιέργειες:

---

---

Σε παγκόσμια κλίμακα πάνω από το 50% του ανθρώπινου πληθυσμού κατοικεί στην παράκτια ζώνη, ενώ το ποσοστό αυτό αναμένεται να αυξηθεί στα επόμενα χρόνια σημαντικά σύμφωνα με εκτιμήσεις του ΟΗΕ. Η παράκτια ζώνη αποτελεί για την Ελλάδα έναν από τους σημαντικότερους πλούτους της και η σωστή διαχείριση της μείζονα προϋπόθεση για την αειφόρο ανάπτυξή της. Το παράκτιο περιβάλλον της Ελλάδας παρουσιάζει οικιστική και τουριστική ανάπτυξη, ενώ την τελευταία δεκαετία έκανε την εμφάνισή της και η ανάπτυξη υδατοκαλλιεργειών. Λόγω των διαφορετικών αυτών τομέων ανάπτυξης η παράκτια ζώνη έχει αποτελέσει έριδα συμφερόντων και έχει υποστεί πλήθος συνεπειών.

Η αλματώδης ανάπτυξη των υδατοκαλλιεργειών στην Ελλάδα κατά τα τελευταία χρόνια έχει προκαλέσει συγκρούσεις με άλλες οικονομικά σημαντικές χρήσεις της παράκτιας ζώνης όπως για παράδειγμα τον τουρισμό. Το ερώτημα είναι αν η ανάπτυξη αυτή προκαλεί υποβάθμιση στο περιβάλλον και αν ναι, σε πιο βαθμό. Τα ερωτήματα αυτά έχουν απασχολήσει τόσο τις εθνικές και τοπικές αρχές, όσο και την επιστημονική κοινότητα.

Η αρχική μορφή των υδατοκαλλιεργειών, ως μικρής κλίμακας παραδοσιακών και οικογενειακών επιχειρήσεων, θεωρείτο επί σειρά ετών μια φιλική προς το περιβάλλον δραστηριότητα (Findlay et al, 1995). Τα δεδομένα όμως αυτά ανατράπηκαν από τη στιγμή όπου πραγματοποιήθηκε η σύζευξη της σύγχρονης τεχνολογίας με τις επιχειρήσεις υδατοκαλλιεργειών με στόχο το υψηλό κέρδος. Η νέα αυτή μορφή επέτρεψε την αλματώδη ανάπτυξη της παραγόμενης βιομάζας και ενίσχυσε την τάση για εντατικοποίηση της καλλιέργειας. Η εντατικοποίηση της υδατοκαλλιέργειας φανέρωσε προβλήματα που δεν είχαν παρατηρηθεί πριν και ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου ο σωστός σχεδιασμός απουσίαζε ή ήταν ανεπαρκής.

Η Ελλάδα κατά τα τελευταία έτη έχει καταστεί η πρώτη χώρα στη Μεσόγειο από την άποψη της παραγωγής προϊόντων υδατοκαλλιέργειας και η πρώτη χώρα στην Ευρώπη ως προς την παραγωγή τσιπούρας και λαβρακιού. Γενικά η υδατοκαλλιεργητική δραστηριότητα στην Ελλάδα αναπτύχθηκε αποφεύγοντας τους κλειστούς κόλπους και αξιοποιώντας την εκτεταμένη ακτογραμμή της χώρας η οποία προσφέρει αρκετές θέσεις που ενώ είναι προστατευμένες από τον κυματισμό,

παρουσιάζουν αξιόλογη ανανέωση του νερού και καλή ποιότητα των βασικών περιβαλλοντικών παραμέτρων.

Ο κύριος όγκος των αποβλήτων που παράγονται από τις μονάδες καλλιέργειας είναι η οργανική ύλη (αχρησιμοποίητη τροφή και περιττώματα των ψαριών) καθώς και τα προϊόντα της ανοργανοποίησης της από τα βακτήρια, καθώς και τα άλλα προϊόντα του μεταβολικού κύκλου των ψαριών. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις ποικίλουν και αφορούν τη στήλη του νερού και το ίζημα.

Οι επιπτώσεις στα θαλάσσια ιζήματα είναι ο κυριότερος τύπος ρύπανσης που σχετίζεται με την υδατοκαλλιεργητική δραστηριότητα. Οι επιπτώσεις αυτές είναι περισσότερο ή λιγότερο έντονες ανάλογα με τον τύπο του ιζήματος, το βάθος και την έκταση της καλλιέργειας. Η ροή της οργανικής ύλης έχει ως αποτέλεσμα:

- την επικράτηση ανοξικών συνθηκών στο ίζημα.
- την μείωση του διαθέσιμου χώρου για τη διαβίωση των βενθικών οργανισμών
- τη μείωση της ποικιλότητας και της βιομάζας της μακροπανίδας.
- την ανάπτυξη χημειοαυτότροφων βακτηρίων στην επιφάνεια του ιζήματος.



**Εικόνα 1.1.** Ιχθυοκαλλιέργεια στη Σητεία.

## 2 Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες:

---

---

### 2.1 Γενικά:

Η κατηγορία των αλειφατικών υδρογονανθράκων περιλαμβάνει τα κ-αλκάνια (n-alkanes), το μη διαχωριζόμενο μίγμα των υδρογονανθράκων με τις συνήθεις χρωματογραφικές τεχνικές (UCM, Unresolved Complex Mixture) και τους ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες.

### 2.2 κ-αλκάνια:

Η κατηγορία αυτή των αλειφατικών υδρογονανθράκων περιλαμβάνει τα αλκάνια ευθείας αλυσίδας ή αλλιώς κανονικά αλκάνια. Η συγκεκριμένη μελέτη εστιάζεται στα κ-αλκάνια από C<sub>10</sub> έως C<sub>35</sub>.

#### 2.2.1 Ιδιότητες:

Ορισμένες από τις ιδιότητες που εμφανίζουν τα κ-αλκάνια είναι οι εξής:

*Σημείο βρασμού:* το σημείο βρασμού των κ-αλκανίων εμφανίζει αύξηση καθώς αυξάνει το μοριακό τους βάρος. Πιο συγκεκριμένα για κάθε άτομο άνθρακα που προστίθεται στην ανθρακική αλυσίδα παρουσιάζεται αύξηση μεταξύ 20 έως 30°C.

*Σημείο τήξης:* σε αντίθεση με το σημείο βρασμού, το σημείο τήξης των κ-αλκανίων δεν εμφανίζει συγκεκριμένη τάση αύξησης με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας.

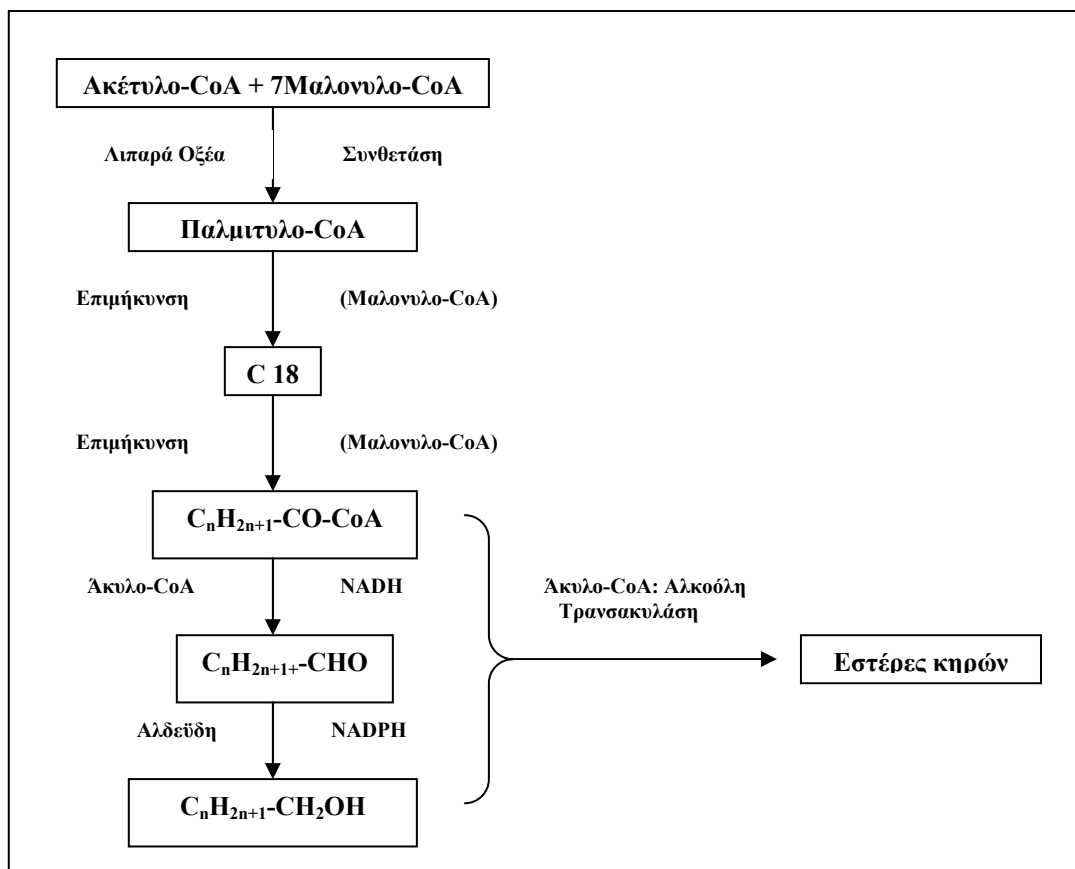
*Διαλυτότητα:* τα κ-αλκάνια είναι σχεδόν αδιάλυτα στο νερό και αυτό οφείλεται στη απουσία πολικού υποκαταστάτη στα μόριά τους.

#### 2.2.2 Πηγές:

##### 2.2.2.1 Βιογενούς προέλευσης:

- *Χερσαία:* τα κ-αλκάνια αυτής της κατηγορίας προέρχονται από τους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών. Στους κηρούς πραγματοποιείται βιοσύνθεση λιπιδίων. Κατά την πορεία της σύνθεσης αυτής προκύπτουν κ-αλκανοϊκά

οξέα (με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα) των οποίων η αποκαρβοξυλίωση οδηγεί στη δημιουργία των κ-αλκανίων με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα.



**Σχήμα 2.1.** Βιοσύνθεση λιπιδίων στους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών. (Kolattukudy, 1976).

Η ανθρακική αλυσίδα των συγκεκριμένων κ-αλκανίων αποτελείται από 23 έως 35 άτομα άνθρακα (κ-C<sub>23</sub>, κ-C<sub>35</sub>), ενώ τα ομόλογα κ-C<sub>27</sub>, κ-C<sub>29</sub> και κ-C<sub>31</sub> εμφανίζουν μεγαλύτερη αφθονία (Eglinton and Hamilton, 1967, Kolattukudy et al., 1976).

- **Θαλάσσια:** οι θαλάσσιοι πλαγκτονικοί οργανισμοί είναι αυτοί οι οποίοι βιοσυνθέτουν τη συγκεκριμένη κατηγορία των κ-αλκανίων. Η ανθρακική τους αλυσίδα αποτελείται από λιγότερα από 20 άτομα άνθρακα (< κ-C<sub>20</sub>), ενώ εμφανίζεται ιδιαίτερη αφθονία των ομολόγων κ-C<sub>15</sub>, κ-C<sub>17</sub> και κ-C<sub>19</sub> (Sargent and Gatten, 1976).
- **Μικροβιακά:** Η ανθρακική αλυσίδα των συγκεκριμένων κ-αλκανίων αποτελείται από 12 έως 22 άτομα άνθρακα (κ-C<sub>12</sub>, κ-C<sub>22</sub>) (Grimalt and Albaiges, 1987).

### 2.2.2.2 Ανθρωπογενούς προέλευσης:

Τα κ-αλκάνια αυτής της κατηγορίας προέρχονται από καύση του πετρελαίου και των παραγώγων του. Η ανθρακική τους αλυσίδα αποτελείται από 10 έως 40 άτομα άνθρακα (κ-C<sub>10</sub> - κ-C<sub>40</sub>) με ιδιαίτερη αφθονία των ομολόγων κ-C<sub>16</sub> και κ-C<sub>18</sub> (Rogge et al., 1993) ενώ δεν εμφανίζουν προτίμηση μονών προς ζυγών ομολόγων (Zindo M., 1989, Simoneit B.R.T, 1986).

### 2.2.3 Διαγνωστικοί λόγοι:

Οι διαγνωστικοί λόγοι χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό της πηγής προέλευσης των κ-αλκανίων.

- Δείκτης Προτίμησης Άνθρακα (*Carbon Preference Index, CPI*):

Ορίζεται ως ο λόγος των συγκεντρώσεων των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων. (Bray and Evans, 1961).

$$CPI = \frac{1}{2} \left[ \frac{\sum_{i=1}^z n_o}{\sum_{i=1}^{z-1} n_e} + \frac{\sum_{i=1}^z n_o}{\sum_{i=1}^{z+1} n_e} \right] \quad (\text{Σχέση 2.1.})$$

όπου:  $n_o$ : η συγκέντρωση των αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα.

$n_e$ : η συγκέντρωση των αλκανίων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα.

- κ-αλκάνια:  $CPI_1 = \Sigma(C_{13}-C_{35}) / \Sigma(C_{12}-C_{34})$  (Σχέση 2.2)
- πετρογενή κ-αλκάνια:  $CPI_2 = \Sigma(C_{13}-C_{25}) / \Sigma(C_{12}-C_{24})$  (Σχέση 2.3)
- βιογενή κ-αλκάνια:  $CPI_3 = \Sigma(C_{25}-C_{35}) / \Sigma(C_{24}-C_{34})$  (Σχέση 2.4)

Πηγές		CPI	
Βιογενή	Χερσαία	>1 (≈ 3-6)	Gogou et al., 1996, Rogge et al., 1993
	Θαλάσσια	>1, ≈1	Volkman et al., 1980
	Μικροβιακά	≤ 1	Goutx and Saliot, 1980
Ανθρωπογενή	Πετρελαϊκά	≤ 1	Simoneit, 1989, Simoneit and Mazurek 1982



- Προτίμηση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων (*Odd-to-Even Predominance OEP*):

Ο διαγνωστικός αυτός λόγος υπολογίζεται για κάθε ένα ομόλογο και υποδεικνύει το μέγιστο / μέγιστα κατανομής των ομολόγων (Scalan and Smith, 1970, Kanouras et al., 1998).

$$OEP = \left[ \frac{C_n + 6C_{n+2} + C_{n+4}}{4C_{n+1} + 4C_{n+4}} \right]^{(-1)^{n+1}} \quad (\text{Σχέση 2.5.})$$

Τα κ-αλκάνια χερσαίας και θαλάσσιας πλαγκτονικής προέλευσης εμφανίζουν αφθονία των ομολόγων με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα τους. Η προτίμηση αυτή σχετίζεται με το μηχανισμό που έχει προταθεί για τη βιοσύνθεση των κ-αλκανίων στους κηρούς των φυτών. Οι υπόλοιπες κατηγορίες προέλευσης των κ-αλκανίων δεν εμφανίζουν κάποια ιδιαίτερη προτίμηση.

- Βιογενές “*wax*” περιεχόμενο:

Το διαγνωστικό αυτό κριτήριο υπολογίζει το βιογενές περιεχόμενο για κάθε αλκάνιο. Αρνητικές τιμές του  $waxC_n$  λαμβάνονται ίσες με το μηδέν.

$$waxC_n = C_n - [C_{n-1} + C_{n+1}] \quad (\text{Σχέση 2.6.})$$

- % Βιογενές περιεχόμενο:

Το διαγνωστικό αυτό κριτήριο υπολογίζει την εκατοστιαία συνεισφορά των βιογενών πηγών για κάθε αλκάνιο.

$$\%Wax = \sum waxC_n / \sum C_n \quad (\text{Σχέση 2.7.})$$

### 2.3 Μίγμα μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων:

Πέραν από τα διαχωριζόμενα κ-αλκάνια υπάρχει και ένα μίγμα αλειφατικών υδρογονανθράκων το οποίο δεν διαχωρίζεται με τις συνήθεις χρωματογραφικές τεχνικές. Το UCM εμφανίζεται στα χρωματογραφήματα με την ανύψωση της βασικής

γραμμής (base line). Το μη διαχωριζόμενο αυτό μίγμα περιλαμβάνει αλειφατικούς υδρογονάνθρακες πετρελαϊκής προέλευσης, με το μέγιστο της κατανομής να εμφανίζεται κοντά στο μέλος κ-C<sub>22</sub> όταν πρόκειται για ελαφριά προϊόντα απόσταξης του πετρελαίου και κοντά στο μέλος κ-C<sub>30</sub> στην περίπτωση βαρέων προϊόντων (Simoneit, 1989, Sicre et al., 1987, Voudrias and Smith, 1986). Σε θαλάσσια δείγματα έχει αποδοθεί στην μικροβιακή αποικοδόμηση οργανικού υλικού πλαγκτονικής προέλευσης και εμφανίζεται στην περιοχή των ομολόγων κ-C<sub>16</sub> έως κ-C<sub>22</sub> (Venkatesan and Kaplan, 1980). Γενικά οι υδρογονάνθρακες του μίγματος UCM είναι πιο ανθεκτικοί σε διεργασίες αποικοδόμησης και χημικών μετατροπών που πραγματοποιούνται στο περιβάλλον (Venkatesan et al., 1980, Readman et al., 1987). Ως διαγνωστικός λόγος για την εκτίμηση της πετρελαϊκής ρύπανσης και του βαθμού αποικοδόμησης του οργανικού υλικού στο περιβάλλον χρησιμοποιείται το κλάσμα της συγκέντρωσης του μίγματος UCM προς τη συγκέντρωση των κ-αλκανίων (UCM/κ-αλκάνια) (Simoneit, 1984).

#### **2.4 Ισοπρενοειδείς Υδρογονάνθρακες:**

Δύο είναι οι ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες οι οποίοι συναντιόνται κυρίως στα περιβαλλοντικά δείγματα, το πριστάνιο (2,6,10,14-τετραμέθυλο πενταδεκάνιο) και το φυτάνιο (2,6,10,14-τετραμέθυλο εξαδεκένιο).

Ο κύριος μηχανισμός παραγωγής των ενώσεων αυτών στο θαλάσσιο περιβάλλον περιλαμβάνει την αποικοδόμηση της χλωροφύλλης, την παραγωγή της φυτόλης και από την αλκοόλη αυτή υπό οξειδωτικές συνθήκες την παραγωγή του πριστάνιου και υπό αναγωγικές την παραγωγή του φυτανίου (Didyk et al., 1978). Γενικότερα έχει βρεθεί ότι το πριστάνιο παράγεται από ορισμένα βακτήρια (Han and Calvin, 1969) και είδη ζωοπλαγκτού (Volkman et al., 1992) υπό αερόβιες συνθήκες, ενώ το φυτάνιο από ορισμένα βακτήρια υπό αναερόβιες συνθήκες (Volkman et al., 1986). Οι δύο αυτοί ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες έχουν επίσης εντοπιστεί στα συστατικά του πετρελαίου με περίπου ίση σχετική αναλογία των ποσοτήτων τους (Powell, 1988, Simoneit and Mazurek, 1982). Οι ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες θεωρούνται σταθεροί ως προς τις διεργασίες μικροβιακής αποικοδόμησης τους.

## 3 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες:

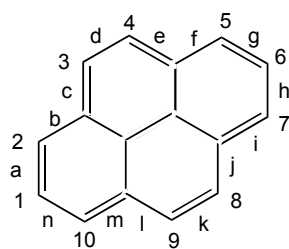
### 3.1 Γενικά:

Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) αποτελούν μια σημαντική κατηγορία οργανικών ρυπαντών, των οποίων η ύπαρξη έχει διαπιστωθεί σε περιβαλλοντικά δείγματα κάθε μορφής (ίζημα, νερό και αέρας).

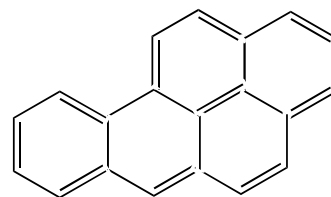
Χαρακτηριστικό της δομής των ΠΑΥ είναι η παρουσία δύο ή περισσότερων αρωματικών και μη δακτυλίων οι οποίοι ενώνονται μεταξύ τους με δύο τουλάχιστον κοινά άτομα άνθρακα. Οι ΠΑΥ αποτελούν προϊόντα πλήρους ή ατελούς καύσης (πυρόλυση) του οργανικού υλικού και ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες (πυρολυτικής, ορυκτογενούς και βιογενούς προέλευσης). Ανήκουν τέλος στην κατηγορία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (Bidleman, 1988) και λόγω της βιολογικής τους δραστηριότητας (καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο δράση) η μελέτη τους εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

### 3.2 Ονοματολογία:

Η συστηματική ονοματολογία των ΠΑΥ στηρίζεται στους κανόνες κατά IUPAC (1979). Η αρίθμηση των ατόμων άνθρακα γίνεται δεξιόστροφα, ενώ δεν αριθμούνται τα κοινά άτομα άνθρακα μεταξύ των δακτυλίων. Πέραν από την αρίθμηση των ατόμων άνθρακα αριθμούνται και οι δεσμοί που τους ενώνουν, ξεκινώντας με το γράμμα a μεταξύ των ατόμων άνθρακα 1 και 2. Για την ονομασία πιο σύνθετων δομών χρησιμοποιούνται ως προθέματα τα ονόματα των επιπλέον δακτυλίων καθώς και το γράμμα του δεσμού στον οποίον έχει γίνει η προσθήκη. Παρακάτω παρατίθεται ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα για την περίπτωση ονομασίας του πυρενίου.



Πυρένιο (Py)



Βένζο[a]πυρένιο (BaP)

Πέραν όμως από τη συστηματική ονοματολογία πολλά μέλη των ΠΑΥ είναι γνωστά με την εμπειρική τους ονομασία. Τα εμπειρικά τους ονόματα άλλοτε οφείλονται στο χρώμα των ενώσεων όπως για παράδειγμα το χρυσένιο, άλλα στο σχήμα τους όπως το κορονένιο και άλλα στο προϊόν από το οποίο απομονώθηκαν όπως το ναφθαλένιο από υπόλειμμα πίσσας (νάφθα). Στον πίνακα 3.1. παρουσιάζονται οι δομές, η ονομασία και η συντομογραφία των κυριότερων μελών των ΠΑΥ.

### **3.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες:**

#### **3.3.1 Διαλυτότητα:**

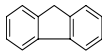

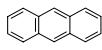

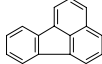
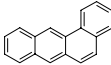
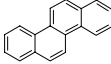
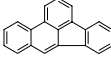
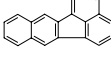
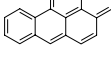
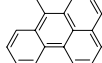
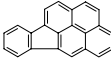
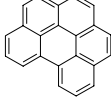
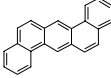

Οι ΠΑΥ στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος βρίσκονται σε στερεή κατάσταση με εξαίρεση κάποια υδρογονωμένα παράγωγά τους. Η μικρή διαλυτότητα που παρουσιάζουν οφείλεται στην απουσία πολικού υποκαταστάτη στα μόριά τους, ενώ οι τιμές της εξαρτώνται από τον αριθμό ατόμων άνθρακα, τον όγκο και το μήκος του μορίου. Γενικότερα παρουσιάζεται μείωση της διαλυτότητας των ΠΑΥ καθώς αυξάνεται ο αριθμός των βενζολικών δακτυλίων. Στον πίνακα 3.1. παρουσιάζονται οι τιμές διαλυτότητας των κυριότερων μελών των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

Η διαλυτότητα των ΠΑΥ στο νερό επηρεάζεται από τη θερμοκρασία (αύξηση της αυξάνει τη διαλυτότητα), την αλατότητα (αύξηση της, επιφέρει μείωση της διαλυτότητας) και την παρουσία άλλων οργανικών ενώσεων (η παρουσία τους αυξάνει τη διαλυτότητα των ΠΑΥ) (Schwarzenbach et al., 1993).

#### **3.3.2 Τάση ατμών:**

Οι ΠΑΥ ανήκουν στη κατηγορία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (SOC, Semi Volatile Compounds). Η τάση ατμών ( $p^{\circ}_L$ ) τους εξαρτάται από τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων που διαθέτουν και πιο συγκεκριμένα αύξηση του αριθμού των αρωματικών δακτυλίων επιφέρει μείωση της τάσης ατμών των ΠΑΥ.

Η τάση ατμών των οργανικών ενώσεων εξαρτάται από τη θερμοκρασία γι' αυτό και οι περισσότερες μελέτες υπολογισμού της τάσης ατμών έχουν γίνει σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (20 ή 25°C) (Yamasaki et al., 1984). Στον πίνακα 3.1. παρουσιάζονται οι τιμές τάσης ατμών των κυριότερων μελών των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

Δομή	Όνομασία (Συντομογραφία)	Μοριακό βάρους	Σημείο Τήξης <sup>a</sup>	Σημείο Βρασμού <sup>b</sup>	Log $p^{\circ}_L$ (torr) 20°C <sup>c</sup>	Διαλυτότητα μg/L <sup>d</sup>
	Φλουορένιο (Fl)	166,23	116	295	-2,72	31.700
	Φαινανθρένιο (Phe)	178,2	101	339	-,3,5	1.290
	Ανθρακένιο (An)	178,2	216,2	340	-3,53	73
	Πυρένιο (Py)	202,3	156	360	-4,73	135
	Φλουορανθένιο (Flu)	202,3	111	375	-4,54	260
	Βένζο[a]ανθρακένιο (BaA)	228,3	160	435	-6,02	14
	Χρυσένιο (Chr)	228,3	255	448	-6,06	2
	Βένζο[b]φλουορανθένιο (BbF)	252,33	168	481	-5,22	14 <sup>e</sup>
	Βένζο[k]φλουορανθένιο (BkF)	252,33	217	481	-7,13	4,3 <sup>e</sup>
	Βένζο[a]πυρένιο (BaP)	252,33	175	495	-7,33	0,05
	Βένζο[e]πυρένιο (BeP)	252,31	178,7	493	-7,37	3,8
	Ίνδενο[1,2,3-cd]πυρένιο (IP)	276,34	163	530 <sup>f</sup>	-10 <sup>e</sup>	0,5 <sup>e</sup>
	Βένζο[ghi]περυλένιο (BghiP)	276,34	277	525	-9,35	0,3
	Διβένζο[a,h]ανθρακένιο (DBA)	278,35	267	524	-10 <sup>e</sup>	0,5
	Κορωνένιο (Cor)	300,36	439	590	-12,43	0,1

Πίνακας 3.1.

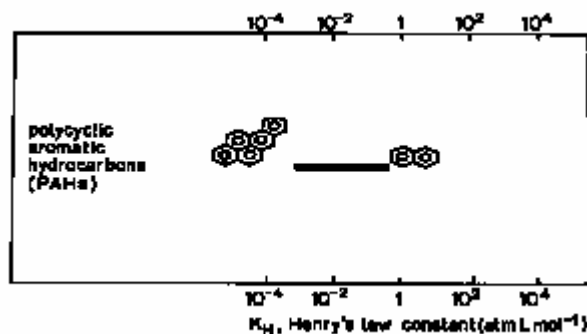
a,b,d Finlayson – Pitts and Pitts, 2000

c Pankow and Bidleman, 1992, e: USEPA, 1987; f: ATSDR, 1990

### 3.3.3 Σταθερά Henry:

Οι ΠΑΥ παρουσιάζουν ένα εύρος τιμών σταθεράς Henry από 0,42 atm · lt/mol (για το ναφθαλένιο) μέχρι 0,00074 atm · lt/mol (για το βένζο[a]πυρένιο) (Σχήμα 3.1).

Γενικότερα παρουσιάζεται μια μείωση της τιμής της σταθεράς Henry καθώς αυξάνει το μοριακό βάρος των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.



Σχήμα 3.1.  
(Schwarzenbach et al., 1993).

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διαλυτότητα και την τάση ατμών των ΠΑΥ, επηρεάζουν και τη σταθερά Henry. Γενικότερα η αύξηση της θερμοκρασία επιφέρει αύξηση της σταθεράς H (Bambord et al., 1999, Tataya et al., 1988), η αύξηση της αλατότητας μείωση και η παρουσία άλλων οργανικών ενώσεων αύξηση της σταθεράς Henry.

### 3.4 Βιολογική δραστηριότητα:

Αρκετά μέλη των ΠΑΥ έχουν συνδεθεί έπειτα από ερευνητικές μελέτες με μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό (Homborg and Ahlborg 1983, Lewtas 1993, Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Οι ΠΑΥ εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής ή μέσω των τροφών, μεταβολίζονται και παράγουν ενώσεις με μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες. Οι ΠΑΥ έχουν επίσης συνδεθεί με παθήσεις του καρδιοαναπνευστικού συστήματος (Pope et al., 1991, Seaton et al., 1995).

Τα διολ-εποξειδία του βενζολικού δακτυλίου είναι οι μεταβολίτες, οι οποίοι προκαλούν αντιδράσεις με πυρηνόφιλες ομάδες στα κυτταρικά μακρομόρια (DNA, RNA) και οδηγούν στο σχηματισμό μεταλλάξεων και καρκινωμάτων. Ο μεταβολισμός αυτός πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός ηπατικού ενζύμου.

Ένωση	Καρκινογένεση	Ένωση	Καρκινογένεση
Acenaphthene	(?)	Cyclopenta[cd]pyrene	+
Acenaphthylene	No studies	Dibenz[a,h]anthracene	+
Anthanthrene	+	Dibenzo[a,e]pyrene	+
Anthracene	-	Dibenzo[a,h]pyrene	+

Benz[a]anthracene	+	Dibenzo[a,i]pyrene	+
Benzo[b]fluoranthene	+	Dibenzo[a,l]pyrene	+
Benzo[j]fluoranthene	+	Fluoranthene	(+)
Benzo[ghi]fluoranthene	(-)	Fluorene	-
Benzo[k]fluoranthene	+	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	+
Benzo[a]fluorene	(?)	5-Methylchrysene	+
Benzo[b]fluorene	(?)	1-Methylphenanthrene	(-)
Benzo[ghi]perylene	-	Naphthalene	(?)
Benzo[c]phenanthrene	+	Perylene	(-)
Benzo[a]pyrene	+	Phenanthrene	(?)
Benzo[e]pyrene	?	Pyrene	(?)
Chrysene	+	Triphenylene	(-)
Coronene	(?)		

+: θετικό αποτέλεσμα, -: αρνητικό αποτέλεσμα, ?: αδιευκρίνιστο, ( ): αποτέλεσμα μελέτης λίγων δεδομένων

### Πίνακας 3.2.

Αποτελέσματα ερευνών του IPCS (International Programme of Chemical Safety)

## 3.5 Πηγές:

### 3.5.1 Πυρολυτικής προέλευσης:

Πυρολυτικής προέλευσης είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που παράγονται κατά τη διαδικασία καύσης του οργανικού υλικού με ανεπαρκή ποσότητα οξυγόνου. Η παραγωγή αυτών των ΠΑΥ γίνεται είτε φυσικά όπως στην περίπτωση εκρήξεων ηφαιστείου και φυσικών πυρκαγιών στα δάση (Nikolaou et al., 1984), είτε ανθρωπογενώς κατά την καύση σε υψηλές θερμοκρασίες φυσικού αερίου, πετρελαίου και άλλων παραγώγων του, ενώ αποτελούν και προϊόντα μηχανών εσωτερικής καύσης (Mc Veety and Hites, 1988).

Οι ΠΑΥ πυρολυτικής προέλευσης χαρακτηρίζονται από μεγάλη αφθονία των μελών με 4 έως 6 αρωματικούς δακτυλίους (Neff, 1979) καθώς επίσης κυριαρχεί η παραγωγή των μη-υποκατεστημένων έναντι των άλκυλο-υποκατεστημένων μελών (Simoneit, 1984). Οι φυσικοχημικές διαδικασίες παραγωγής των ΠΑΥ πυρολυτικής προέλευσης είναι ιδιαίτερα περίπλοκες και όχι πλήρως γνωστές.

### 3.5.2 Ορυκτογενούς προέλευσης:

Ορυκτογενούς προέλευσης είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που παράγονται κατά τη διαδικασία ατελούς καύσης ορυκτών καυσίμων σε χαμηλή θερμοκρασία (100 – 150°C), καθώς αποτελούν συστατικά του άκαυστου πετρελαίου και των παραγώγων του. Η κατηγορία αυτή των ΠΑΥ εκλύεται

στην ατμόσφαιρα μέσω των εκπομπών των αυτοκινήτων και στο θαλάσσιο περιβάλλον κυρίως από ατυχήματα πλοίων (GESAMP, 1993).

Οι ΠΑΥ ορυκτογενούς προέλευσης χαρακτηρίζονται από μεγάλη αφθονία των μελών με μικρό μοριακό βάρος ( $MB < 228$ ) (Neff, 1979, Grimmer et al., 1983) καθώς επίσης κυριαρχεί η παραγωγή των άλκυλο-υποκατεστημένων έναντι των μη-υποκατεστημένων μελών (Laflamme and Hites, 1978, Simoneit, 1984).

### 3.5.3 Βιογενούς προέλευσης:

Βιογενούς προέλευσης είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που παράγονται κατά τη διαδικασία διαγένεσης πρόδρομων ενώσεων οι οποίες έχουν βιογενή προέλευση. Η κατηγορία αυτή των ΠΑΥ συναντάται κυρίως σε ιζήματα λιμνών και θαλασσών.

Το ρετένιο (1-μεθυλο-7-ισοπρόπυλο-φενανθρένιο), το πιμανθρένιο (1,7-διμεθυλο-φενανθρένιο) και το περυλένιο αποτελούν χαρακτηριστικά μέλη των ΠΑΥ βιογενούς προέλευσης. Η παραγωγή των δύο πρώτων πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς διαδοχικών αποκαρβοξυλιώσεων και αφυδρογονώσεων δύο τερπενοειδών οξέων, του αβιοτικού και πιμαρικού οξέως αντίστοιχα (Laflamme and Hites, 1978, Benner 1995). Το περυλένιο πέραν από την πυρολυτική του προέλευση, σχηματίζεται στα θαλάσσια ιζήματα με μια σειρά αναερόβιων διεργασιών που δεν έχει πλήρως κατανοηθεί (Laflamme and Hites, 1978, Venkatesan, 1988).

### 3.6 Διαγνωστικοί λόγοι:

Η πηγή προέλευσης των ΠΑΥ μπορεί συχνά να καθοριστεί από το λόγο συγκεντρώσεων συγκεκριμένων μελών. Οι λόγοι αυτοί ονομάζονται διαγνωστικοί και οι κυριότεροι είναι οι ακόλουθοι:

- $An/(An+Ph)$ : ο λόγος της συγκέντρωσης του ανθρακενίου προς το άθροισμα ανθρακενίου και φαινανθρένιο.
- $Fluo/(Fluo+Py)$ : ο λόγος της συγκέντρωσης του φλουορανθενίου προς το άθροισμα φλουορανθένιο και πυρένιο.
- $IP/(IP+Bghi)$ : ο λόγος της συγκέντρωσης του ίνδενο(1,2,3-cd)πυρενίου προς το άθροισμα ίνδενο(1,2,3-cd)πυρένιο και βένζο(ghi)πυρένιο.
- $(\Sigma MePhP/Ph)$ : ο λόγος της συγκέντρωσης των μεθυλ-φαινανθρενίων προς το φαινανθρένιο.



	Πηγές	Τιμές	
<b>An/(An+Ph)</b>	πετρελαϊκή προέλευση πυρογενής προέλευση	<0.10 >0,10	Budzinski et al., 1997
<b>Fluo/(Fluo+Py)</b>	άκαυτο πετρέλαιο (ορυκτογενή) υγρά καύσιμα (πυρογενή) καύσεις ξύλου, κάρβουνου ή χόρτου	<0.40 0,40 έως 0,50 >0,50	Yunker et al., 2002
<b>IP/(IP+Bghi)</b>	πετρελαϊκή προέλευση καύση υγρών καυσίμων (πυρογενή) καύσεις 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>	διαδικασίες πυρόλυσης εκπομπές από μηχανοκίνητα ή συνεισφορά από άκαυστη ορυκτή οργανική ύλη (πυρογενή)	<1 1 έως 8	Prahl et al., 1984, Takada et al., 1990

Πίνακας 3.4. Πηγές προέλευσης με βάση τις τιμές των διαγνωστικών λόγων των ΠΑΥ.

Πηγή	An/(An + Ph)	Fl/(Fl + Py)	BaA/(BaA + Cry/T)	IP/(IP + Bghi)	C <sub>9</sub> /(C <sub>9</sub> + C <sub>1</sub> Ph/An)	C <sub>9</sub> /(C <sub>9</sub> + C <sub>1</sub> Fl/Py)
<b>Πετρέλαιο</b>						
Κηροζίνη	0.04	0.46	0.35	0.48	0.27	-
Ντίζελ (n=8)	0.09 ± 0.05	0.26 ± 0.16	0.35 ± 0.24	0.40 ± 0.18	0.26 ± 0.11	0.18
Ακατέργαστο Πετρέλαιο (n=9)	0.07	0.22 ± 0.07	0.12 ± 0.06	0.09	-	-
Αυστραλιανό πετρέλαιο (n=102)	0.03 ± 0.03	0.43 ± 0.13	-	-	0.44 ± 0.15	-
Σχιστολιθικό πετρέλαιο	0.26	0.34	0.45	0.39	-	-
Κάρβουνο (n=27)	0.20 ± 0.13	-	-	-	0.23 ± 0.08	-
Ασφαλτός <sup>†</sup>	-	-	0.5	0.52 - 0.54	-	-
<b>Καύσης</b>						
Λιγνίτης και σκούρο κάρβουνο (n=3)						
Ασφαλτούχος άνθρακας (n=3)	0.08	0.72	0.44	0.57	0.51 ± 0.14	0.48 ± 0.24
Ανθρακόπληθος (n=9)	0.33	0.53 ± 0.05	0.34	0.48	0.27	0.56
Πίσσα (SRM)	-	0.57 ± 0.03	0.43 ± 0.04	0.52 ± 0.04	0.53	0.98
Καπνιά ξύλου(n=2)	0.18	0.58	0.54	0.53	-	-
Ξύλο (n=19)	0.26	0.5	0.43 ± 0.49	0.55	-	-
Γρασίδι (n=6)	0.19 ± 0.04	0.51 ± 0.06	0.46 ± 0.06	0.64 ± 0.07	0.49 ± 0.19	0.74 ± 0.08
Βενζίνη (n=2)	0.17 ± 0.04	0.58 ± 0.04	0.46 ± 0.02	0.58 ± 0.10	-	-
Κηροζίνη (n=3)	0.11	0.44	0.33-0.38	0.09-0.22	0.34	0.52
Πετρέλαιο (n=25)	0.14 ± 0.02	0.5	0.37	0.37	0.27	0.9
Καύσιμο πετρέλαιο No.2 (n=2)	0.11 ± 0.05	0.39 ± 0.11	0.38 ± 0.11	0.35 ± 0.10	0.30 ± 0.16	0.9 ± 0.09
Ακατέργαστο πετρέλαιο (n=4)	0.06	0.51	0.17	-	0.44	-
0.22	0.44 ± 0.02	0.49 ± 0.01	0.47 ± 0.01	-	-	-
<b>Περιβαλλοντικά δείγματα</b>						
Καύση θάμνων	-	0.61	0.23	0.7	-	-
Σκόνη δρόμου <sup>†</sup>	0.18	0.42	0.13	0.51	0.76	0.89
Λιπαντικά μηχανών, διπλής διύλισης	-	0.74	-	0.36	0.35	0.44
Χρησιμοποιημένα λάδια μηχανής	0.22	0.3	0.5	0.18	-	-
Σήραγγα με μικρά βενζινοκίνητα αυτοκίνητα (n=4)	-	0.45 ± 0.03	0.46 ± 0.06	0.30 ± 0.04	-	-
Σήραγγα με πετρελαιοκίνητα φορτηγά (n=5)	-	0.42 ± 0.01	0.57 ± 0.04	0.30 ± 0.07	-	-
Σήραγγα αυτοκινήτων (n=2)	0.13	0.43	0.42	0.3	0.53	0.85
Αστικός αέρας (συμπεριλαμβανόμε. SRM1648 και 1649a, n=3)	0.08 ± 0.02	0.56 ± 0.01	0.30 ± 0.05	0.40 ± 0.11	0.70 ± 0.04	0.89 ± 0.00

<sup>a</sup> Μέση και το εύρος δίνονται όταν πανομοιότυπα δείγματα ήταν διαθέσιμα. Η σταθερή απόκλιση ±SD δίνεται όταν περισσότερα από τρία δείγματα υπήρχαν.

<sup>†</sup>Yunker et al., 2002.

Πίνακας 3.5. Βιβλιογραφικές αναφορές διαγνωστικών λόγων (Τσαπάκης 2003)

### **3.7 Οι ΠΑΥ στο θαλάσσιο περιβάλλον:**

Τα ΠΑΥ εισέρχονται στο θαλάσσιο οικοσύστημα και εναποτίθενται στα ιζήματα μέσω ποικίλων διεργασιών. Η ατμοσφαιρική εναπόθεση, τα ποτάμια, οι βιολογικοί καθαρισμοί και τα ατυχήματα κατά τη μεταφορά αργού πετρελαίου είναι οι σημαντικότερες πηγές τους. Η εισροή τους στο θαλάσσιο οικοσύστημα συμβαίνει μέσω της ξηρής όσο και της υγρής εναπόθεσης. Η ξηρή εναπόθεση μπορεί να διακριθεί στη μεταφορά λόγω της απορρόφησης αέριων ΠΑΥ στη στήλη του νερού καθώς και στην εναπόθεση σωματιδίων λόγω βαρύτητας.

Η σύσταση των ΠΑΥ υπόκειται σε διάφορες φυσικοχημικές μεταβολές από τη στιγμή εισαγωγής τους στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι κυριότερες διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα είναι η διάλυση, προσρόφηση και εκρόφηση στο σωματιδιακό υλικό του θαλάσσιου νερού και ιζήματος, φωτοοξειδωση και τέλος βιοαποικοδόμηση από τους θαλάσσιους οργανισμούς (Neff et al., 1979).

Τη συσσώρευση των ΠΑΥ στο θαλάσσιο ίζημα την ελέγχουν σε μεγάλο βαθμό τα γενικά χαρακτηριστικά του ιζήματος. Το οργανικό περιεχόμενο, η περιεκτικότητα σε μαύρο άνθρακα, η πολικότητα και η φύση του ιζήματος είναι οι σημαντικότερες παράμετροι (Weber et al., 1992, Burgess et al., 2001). Επομένως η συσσώρευση των ΠΑΥ στα θαλάσσια ιζήματα εξαρτάται τόσο από τη ροή μάζας, όσο και από τα χαρακτηριστικά τους. Επιπλέον οι πυρογενείς ΠΑΥ, οι οποίοι συνδέονται κυρίως με το στοιχειακό άνθρακα, είναι ανθεκτικοί στις βιολογικές και χημικές διεργασίες καταστροφής τους.

## 4 Αντικείμενο και στόχοι:

---

---

Η παράκτια ζώνη αποτελεί για την Ελλάδα έναν από τους σημαντικότερους πλούτους της και η σωστή διαχείριση της μείζονα προϋπόθεση για την αειφόρο ανάπτυξή της. Στη ζώνη αυτή είναι εγκατεστημένες αρκετές ιχθυοκαλλιέργειες καθιστώντας την Ελλάδα κατά τα τελευταία έτη την πρώτη χώρα στη Μεσόγειο από άποψη παραγωγής προϊόντων υδατοκαλλιέργειας. Ο κύριος όγκος των αποβλήτων που παράγονται από τις μονάδες αυτές είναι η οργανική ύλη (αχρησιμοποίητη τροφή και περιττώματα των ψαριών) καθώς και τα προϊόντα της ανοργανοποίησης της από τα βακτήρια, καθώς και τα άλλα προϊόντα του μεταβολικού κύκλου των ψαριών. Οι επιπτώσεις στα θαλάσσια ιζήματα είναι ο κυριότερος τύπος ρύπανσης που σχετίζεται με την υδατοκαλλιεργητική δραστηριότητα.

Οι περισσότερες επιστημονικές μελέτες διεθνώς έχουν επικεντρωθεί μέχρι σήμερα στη μελέτη βαρέων μετάλλων (Fe, Al, Zn, Cd, Cu, As και Pb) (Morrison et al., 1995, Gosavi et al., 2003, Belias et al., 2003, Alam et al., 2002) και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs) (Gruger et al., 1977, Fiedler et al., 1998, Froescheis et al., 2000, Jacobs et al., 2000, Serrano et al., 2003, Easton et al., 2001, Bell et al., 2004) σε δείγματα τροφής και ιζημάτων ιχθυοκαλλιεργειών. Εκτενώς έχει επίσης μελετηθεί η στήλη του νερού στις περιοχές με ιχθυοκαλλιέργειες καθώς και γενικότερα θαλάσσια ιζήματα εκτός μονάδων ιχθυοκαλλιέργειας (Tsarakis M. et al., 2002, Karakassis I. et al., 2000., Gogou et al., 2000). Λιγιστές είναι όμως οι έρευνες (Webster et al., 2001, Zhou et al., 2003) που έχουν πραγματοποιηθεί όσον αφορά του αλειφατικούς και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε ιζήματα ιχθυοκαλλιεργειών .

Στόχος λοιπόν αυτής της εργασίας είναι η μελέτη των αλειφατικών και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε θαλάσσια ιζήματα από δύο μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας της Ελλάδας (Σητεία και Σούνιο). Έτσι, θα γίνει μια προσπάθεια προσδιορισμού του ποσοστού ρύπανσης που προκαλεί η ιχθυοκαλλιεργητική δραστηριότητα όσον αφορά τους δύο αυτούς οργανικούς ρυπαντές. Παράλληλα θα μελετηθεί η οριζόντια (κατά μήκος) και η κατακόρυφη (σε βάθος) έκταση της συγκεκριμένης μόλυνσης. Τέλος, θα αναλυθεί δείγμα τροφής των ψαριών προκειμένου να διαπιστωθεί αν υπάρχει συσχέτιση αυτής με την παρουσία των οργανικών ρυπαντών στα ιζήματα.

## 5 Δειγματοληψίες:

### 5.1 Γενικά:

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε συλλογή επιφανειακών ιζημάτων από δύο μονάδες ιχθυοκαλλιεργειών, οι οποίες βρίσκονται στο Σούνιο και τη Σητεία. Οι δειγματοληψίες αυτές πραγματοποιήθηκαν στις 7 – 23/10/2002 στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος Meramed (Development of monitoring guidelines and modelling tools for environmental effects from Mediterranean aquaculture) το οποίο διεξάγεται από 5 ευρωπαϊκά ινστιτούτα θαλάσσιας έρευνας, με σκοπό την ανάπτυξη κατευθυντήριων γραμμών για τη παρακολούθηση των επιπτώσεων της ιχθυοκαλλιέργειας στη Μεσόγειο.



Σχήμα 5.1. Χάρτης περιοχών δειγματοληψίας.

## **5.2 Περιοχές δειγματοληψίας:**

### **5.2.1 Ιχθυοκαλλιέργεια στην περιοχή της Σητείας:**

Η ιχθυοκαλλιέργεια βρίσκεται Βόριο-Ανατολικά των ακτών της Κρήτης σε μια ανοικτή παραλία και σε απόσταση 10 km από το πιο κοντινό χωριό και πόλη. Η ύπαρξη μιας βραχώδους πλαγιάς στα Ανατολικά της περιοχής της ιχθυοκαλλιέργειας παρέχει προστασία στη μονάδα από τις διάφορες καιρικές συνθήκες. Τα ψάρια όπου εκτρέφονται είναι τσιπούρες και λαβράκια, ενώ η ετήσια παραγωγή ανέρχεται στους 1,3 ktones καθιστώντας τη συγκεκριμένη μονάδα μια από τις μεγαλύτερες της Μεσογείου.

Τα κλουβιά απέχουν περίπου 300 m από την κοντινότερη ακτή. Το θαλάσσιο περιβάλλον της γύρω περιοχής παρουσιάζει τις συνήθεις ολιγοτροφικές συνθήκες της Ανατολικής Μεσογείου, με μεγάλη διαφάνεια της στήλης του νερού, χαμηλή χλωροφύλλη και συγκέντρωση θρεπτικών ουσιών. Το βάθος της ιχθυοκαλλιέργειας ξεκινάει από τα 12 m και φτάνει μέχρι τα 30 m με μέσο όρο γύρω στα 15 με 20 m. Η θερμοκρασία του νερού είναι σχετικά σταθερή στους 20°C (15-25°C).

### **5.2.2 Ιχθυοκαλλιέργεια στην περιοχή του Σουνίου:**

Η ιχθυοκαλλιέργεια βρίσκεται στις νότιες ακτές της Αττικής, ενώ απέναντί της υπάρχει ένα μικρό νησί που ονομάζεται Πάτροκλος. Η μονάδα απέχει 500 m από την ακτή και 100 m από το νησί. Τα ψάρια όπου εκτρέφονται είναι τσιπούρες και λαβράκια με ετήσια παραγωγή 400 tones, ενώ η ετήσια κατανάλωση τροφής είναι 640 tones. Το σημείο αυτό όπου βρίσκεται η ιχθυοκαλλιέργεια, ανάμεσα σε δύο ακτές, πλεονεκτεί καθώς την προστατεύει από άγριους βόριους ανέμους και κύματα. Τα βάθη κυμαίνονται από 15 μέχρι 20 m με μέσο όρο τα 17 m. Η θερμοκρασία του νερού βρίσκεται μεταξύ των 17,3 και 27,4°C, ενώ η αλατότητα από 27,4 μέχρι 38,6 psu. Τα ιζήματα της περιοχής είναι ασβεστολιθικά.

## **5.3 Συλλογή δειγμάτων:**

Τα δείγματα ιζημάτων συλλέχθηκαν με πυρηνολήπτη με τη βοήθεια δυτών από βάθος 15 m. Αρχικά συλλέχθηκε στήλη ιζήματος διαμέτρου 4 cm. Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε τόσο από την περιοχή που βρίσκεται κάτω από τα

κλουβιά των ιχθυοκαλλιεργειών, όσο και σε αποστάσεις 5, 10, 25, 50m από αυτήν (ένα δείγμα από κάθε περιοχή).

Συλλέχθηκε, επίσης, ίζημα από σταθμούς ελέγχου (1000 m). Η επιλογή των περιοχών που αποτέλεσαν τους σταθμούς ελέγχου έγινε με βάση την ομοιότητα τους ως προς τις φυσικοχημικές και βιολογικές συνθήκες με την περιοχή των ιχθυοκαλλιεργειών. Η απόσταση του κάθε σταθμού ελέγχου από τις ιχθυοκαλλιέργειες είναι άνω των χιλίων μέτρων.

Στη συνέχεια η κάθε στήλη του ιζήματος διαχωρίστηκε ανά 2 cm (0-2, 2-4, 4-6, 6-8 cm). Συλλέχθηκε και φιλτραρίστηκε, επίσης, καθιζάνον υλικό σε παγίδα ιζήματος κάτω από τα κλουβιά της ιχθυοκαλλιέργειας στη Σητεία. Το φίλτρο της παγίδας περιείχε περιττώματα ψαριών, φύκι και ίζημα επαναιώρησης (resuspension) καθώς η συλλογή του πραγματοποιήθηκε πριν από τη ρήψη τροφής. Όλα τα δείγματα συντηρήθηκαν σε καταψύκτη στους  $-30^{\circ}\text{C}$ . Τέλος πέραν των παραπάνω ιζημάτων αναλύθηκε και η τροφή που χρησιμοποιείται στις ιχθυοκαλλιέργειες.

## 6 Πειραματικό μέρος:

### 6.1 Κατεργασία δειγμάτων:

Η κατεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Θαλάσσιας Βιολογίας Κρήτης. Για την απομάκρυνση του νερού από τα δείγματα χρησιμοποιήθηκε συσκευή ψυχρής ξήρανσης (freeze drier) για 24-48 ώρες. Στη συσκευή αυτή πραγματοποιείται εξάχνωση του νερού υπό κενό και χαμηλή θερμοκρασία ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) μέχρις ότου το βάρος των ιζημάτων να παραμείνει σταθερό. Στη συνέχεια ακολούθησε κονιοποίηση των δειγμάτων με τη βοήθεια γουδιού και τέλος συντήρηση αυτών σε καταψύκτη στους  $-20^{\circ}\text{C}$  μέχρι τη στιγμή της ανάλυσής τους.

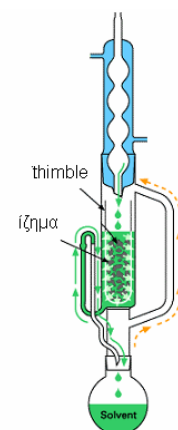
### 6.2 Αναλυτική μεθοδολογία:

Για την απομόνωση του οργανικού υλικού (αλειφατικοί υδρογονάνθρακες και ΠΑΥ) χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω αναλυτική μεθοδολογία (Τσαπάκης, 2003, Gogou, et al., 1998) στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Κρήτης:

1. Εκχύλιση των δειγμάτων.
2. Διαχωρισμός του οργανικού υλικού σε δύο ομόλογες σειρές (αλειφατικούς Υδρογονάνθρακες και ΠΑΥ).
3. Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός των αλειφατικών, αρωματικών υδρογονανθράκων και οργανικού άνθρακα.

#### 6.2.1 Εκχύλιση δειγμάτων:

Πραγματοποιήθηκε λήψη 2,5 έως 10 gr ιζήματος με τη βοήθεια αναλυτικού ζυγού ακριβείας (έξι δεκαδικών ψηφίων). Το ίζημα τοποθετήθηκε σε φυσίγγιο κελουλόζης (thimbles) διαμέτρου 25 mm και μήκους 80 mm. Ο καθαρισμός των φυσιγγίων επιτεύχθηκε με τη μέθοδο της εκχύλισης σε συσκευή υπερήχων, ενώ ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν δύο οργανικοί διαλύτες, ακετόνη για 30 min και έπειτα εξάνιο για άλλα 30 min. Στη συνέχεια τα thimbles τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα αντλίας για 5 ώρες για την απομάκρυνση των διαλυτών.



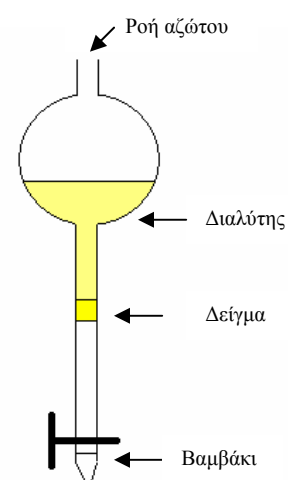
**Σχήμα 6.1.**  
Συσκευή Soxhlet

Έπειτα το φυσίγγιο με το δείγμα εισήχθη σε συσκευή εκχύλισης Soxhlet με 250 ml διαλύτη κ-εξάνιο υψηλής καθαρότητας (suprasolve). Παράλληλα πραγματοποιήθηκε προσθήκη συγκεκριμένου όγκου εσωτερικών προτύπων (Internal Standard), για τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες δυο δευτεριωμένα μέλη (hexadecane-d<sub>34</sub> 890 ng/μl \* 30 μl, tetracosane-d<sub>50</sub> 423 ng/μl \* 50 μl) και για τους ΠΑΥ τρία δευτεριωμένα μέλη (D<sub>10</sub>-Phenanthrene, D<sub>10</sub>-Pyrene, D<sub>12</sub>-Perylene) 3,33 ng/μl. Σε κάθε δείγμα προσθέτονταν 25 μl από τα δύο εσωτερικά πρότυπα. Ως εσωτερικά πρότυπα χρησιμοποιούνται ενώσεις οι οποίες δεν εμφανίζονται στο περιβάλλον, έχουν παρόμοια συμπεριφορά με αυτές που είναι υπό ανίχνευση, ενώ δεν συνεκλούνται μαζί τους. Η εκχύλιση διήρκεσε 24 ώρες και το εκχύλισμα αρχικά συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού (rotavapor) μέχρις όγκου 2 ml και έπειτα υπό ρεύμα αζώτου μέχρι τελικό όγκο 1 ml.

### 6.2.2 Διαχωρισμός οργανικού υλικού:

Ο διαχωρισμός του οργανικού υλικού στις ομόλογες σειρές (αλειφατικοί υδρογονάνθρακες και ΠΑΥ) έγινε με τη βοήθεια υγρής χρωματογραφίας. (Mandalakis et al, 2001)

Το εκχύλισμα τοποθετείται σε στήλη διαχωρισμού με 1,5 gr ενεργοποιημένου οξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub> – silica gel, 70-230 Mesh) ως πληρωτικό υλικό, το οποίο συγκρατείται με μικρή ποσότητα εκχυλισμένου βαμβακιού. Η silica gel χρησιμοποιήθηκε αφού πρώτα εκχειλίστηκε για τον καθαρισμό της σε συσκευή soxhlet για τρία 24ωρα με τους διαλύτες, ακετόνη-μεθανόλη (1:1) και δύο φορές με διχλωρομεθάνιο. Το πληρωτικό υλικό έπειτα ξηράθηκε για 48 ώρες στους 50°C για την απομάκρυνση του διχλωρομεθανίου και ενεργοποιήθηκε με υψηλή θέρμανση στους 150°C για τρεις ώρες.



**Σχήμα 6.2.**  
Στήλη διαχωρισμού

Η κινητή φάση αποτελείται από μίγματα διαλυτών διαφορετικής πολικότητας υπό ροή αζώτου 1,4 ml/min. Για την έκλυση των αλειφατικών υδρογονανθράκων (πρώτο κλάσμα) χρησιμοποιούνται 7 ml κ-εξανίου, ενώ οι ΠΑΥ (δεύτερο κλάσμα) συλλέγονται με 5 ml κ-εξανίου και 15 ml μίγματος τολουολίου (5,5 ml) και κ-εξανίου (9,5 ml). Στη συνέχεια στο πρώτο κλάσμα προστίθεται στοιχειακός υδράργυρος (Hg), ακολουθεί ανακίνηση στους υπερήχους για τρία λεπτά και απομάκρυνσή του



με φιλτράρισμα. Η προσθήκη του υδραργύρου είχε σαν στόχο την απομάκρυνση του στοιχειακού θείου που εμφανίστηκε σε αρκετά δείγματα. Στο δεύτερο κλάσμα προστίθεται μικρή ποσότητα μεθανόλης (1:3 με το διάλυμα) προκειμένου να δημιουργηθεί αζεοτροπικό μίγμα με το τολουόλιο, με χαμηλό σημείο ζέσεως για την ευκολότερη απομάκρυνση των διαλυτών και συμπύκνωση του δείγματος.

Τέλος τα δύο κλάσματα εξατμίζονται με περιστροφικό εξατμιστήρα κενού μέχρι 0,5 ml και μεταφέρονται σε απιοειδές φιαλίδιο (0,9 ml) όπου πραγματοποιείται περαιτέρω εξάτμιση υπό ροή αζώτου μέχρι τελικό όγκο 20 μl. Τα δείγματα σφραγίζονται και φυλάσσονται στην κατάψυξη (-20°C).

### 6.2.3 Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός:

Για την ανίχνευση οργανικών ενώσεων που βρίσκονται συνήθως σε μικρές συγκεντρώσεις στα περιβαλλοντικά δείγματα είναι απαραίτητη η χρήση αναλυτικών τεχνικών οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία και διαχωριστική ικανότητα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των αλειφατικών υδρογονανθράκων έγινε με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID), ενώ των ΠΑΥ με αέριο χρωματογράφο και φασματογράφο μάζας με τετράπολο φίλτρο (GC-MS).

Ως μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού και για τις δύο ομόλογες σειρές χρησιμοποιήθηκε αυτή του εσωτερικού προτύπου (IS, Internal Standard), με τη μέθοδο, επίσης, αυτή αποφεύγονται σφάλματα από τυχόν απώλειες κατά την επεξεργασία των δειγμάτων.

Για τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου παρασκευάζεται ένα διάλυμα το οποίο περιέχει γνωστή ποσότητα από τα προεπιλεγμένα εσωτερικά πρότυπα κάθε ομόλογης σειράς και γνωστή, επίσης, ποσότητα από ένα μίγμα εμπορίου των υπό ανίχνευση ενώσεων. Το διάλυμα αυτό ονομάζεται RRF (Relative Response Factor) όπου  $RRF_x$  είναι ο σχετικός συντελεστής απόκρισης κάθε ένωσης x ως προς το εσωτερικό πρότυπο. Ο συντελεστής  $RRF_x$  δίνεται από την εξίσωση:

$$RRF_x = \frac{A_x \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C_x} \quad (\text{Σχέση 6.1})$$

όπου:  $RRF_x$ : ο σχετικός συντελεστής απόκρισης ένωσης x.

$A_x$ : η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής της ένωσης x που προκύπτει από το φασματογράφημα του διαλύματος RRF.

$C_{IS}$ : η ποσότητα του εσωτερικού προτύπου στο διάλυμα RRF.

$A_{IS}$ : η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής του εσωτερικού προτύπου που προκύπτει από το φασματογράφημα του διαλύματος RRF.

$C_x$ : η ποσότητα της ένωσης x στο διάλυμα RRF.

Ο υπολογισμός του σχετικού συντελεστή απόκρισης των υπόλοιπων υπό ανίχνευση μελών τα οποία δεν περιέχονται στο διάλυμα του RRF γίνεται από το μέσο όρο των σχετικών συντελεστών απόκρισης των ενώσεων με παραπλήσιο μοριακό βάρος.

Στη συνέχεια υπολογίζεται η ποσότητα της κάθε ένωσης στο δείγμα με βάση τον τύπο:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot RRF_x} \text{ (ng)} \quad (\text{Σχέση 6.2})$$

όπου:  $C_x$ : η ποσότητα της ένωσης x.

$A_x$ : η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής της ένωσης x που προκύπτει από το φασματογράφημα του δείγματος.

$C_{IS}$ : η ποσότητα του εσωτερικού προτύπου στο δείγμα.

$A_{IS}$ : η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής του εσωτερικού προτύπου που προκύπτει από το φασματογράφημα του διαλύματος RRF.

$RRF_x$ : ο σχετικός συντελεστής απόκρισης ένωσης x.

Ο υπολογισμός της τελικής ποσότητας της ένωσης x προκύπτει διαιρώντας την  $C_x$  με τα xg ξηρού βάρους (dry weight) του ιζήματος που αναλύθηκε.

$$C_{x(\text{τελικό})} = C_x / xg_{(\text{dry weight})} \quad (\text{Σχέση 6.3})$$

Πραγματοποιήθηκε, επίσης, προσδιορισμός των ανακτήσεων σε ορισμένα δείγματα με τη χρήση του μέλους  $C_{16}\text{-Cl}$  ως προτύπου ανάκτησης των αλειφατικών υδρογονανθράκων και του μέλους  $D_{10}\text{-Anthracene}$  για τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Recovery Standard, *RS*). Τα πρότυπα αυτά προστίθεται στα δείγματα πριν ακριβώς την ένεση στον αέριο χρωματογράφο. Η ανάκτηση κυμάνθηκε από 65 μέχρι και 95%.

### 6.2.3.1 Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός των αλειφατικών υδρογονανθράκων:

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των αλειφατικών υδρογονανθράκων έγινε με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID). Η συγκεκριμένη οργανολογία παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία και διαχωριστική ικανότητα στην περίπτωση της ανίχνευσης και του ποσοτικού προσδιορισμού των αλειφατικών υδρογονανθράκων.



**Σχήμα 6.3.**  
Αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID)

Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο HP 5890. Ο διαχωρισμός των μελών έγινε με τριχοειδή στήλη HP-5 μήκους 30 m και εσωτερικής διαμέτρου 0,3 mm. Η στατική φάση της στήλης αποτελείται από 5% phenyl -95% methylsiloxane και έχει πάχος 0,25 μm. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται το υδρογόνο. Τα δείγματα εισήχθησαν με την τεχνική on-column. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή ήταν 290°C, ενώ το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου διαρκούσε 56min με την εξής αναλυτική πορεία:

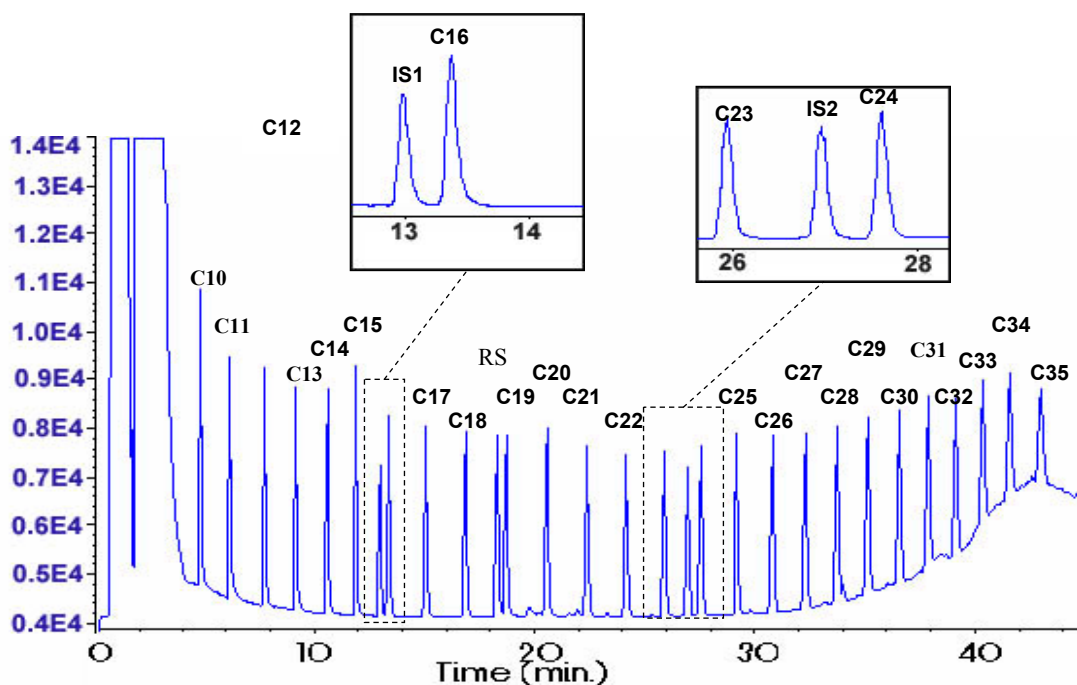
1. Αρχική θερμοκρασία 40°C και παραμονή για 1 min.
2. Αύξηση μέχρι τους 150°C με ρυθμό 10°C/min και παραμονή για 1 min.
3. Αύξηση μέχρι τους 290°C με ρυθμό 5°C/min και παραμονή για 15 min.

Ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας είναι από τους πιο διαδεδομένους και εύχρηστους ανιχνευτές, με μεγάλη ευαισθησία και μεγάλη περιοχή γραμμικής απόκρισης. Το έκλουσμα από τη στήλη της αέριας χρωματογραφίας αναμιγνύεται με υδρογόνο και αέρα και στη συνέχεια αναφλέγεται. Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στο ότι οι περισσότερες οργανικές ενώσεις όταν πυρολυθούν στη θερμοκρασία της φλόγας υδρογόνου/αέρα, παράγουν ιόντα και ηλεκτρόνια, τα οποία άγουν τον ηλεκτρισμό μέσω της φλόγας. Πάνω ακριβώς από τη φλόγα εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο αντίθετων φορτισμένων ηλεκτροδίων και συλλέγεται

το ρεύμα ιονισμού. Το ρεύμα ιονισμού είναι κατά προσέγγιση ανάλογο με τον αριθμό ατόμων άνθρακα που έχει η οργανική ένωση, γι' αυτό ο ανιχνευτής θεωρείται ευαίσθητος προς τη μάζα των οργανικών ενώσεων.

Η ταυτοποίηση των διαφόρων μελών των αλειφατικών υδρογονανθράκων έγινε με βάση τους χρόνους κατακράτησης RT (retentional time) που προέκυψαν από τα φάσματα του διαλύματος RRF. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του εσωτερικού προτύπου όπου το δευτεριωμένο μέλος hexadecane-d<sub>34</sub> (IS1) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των μελών C<sub>10</sub> έως C<sub>20</sub>, και το tetracosane-d<sub>50</sub> (IS2) για τον προσδιορισμό των μελών C<sub>21</sub> έως C<sub>35</sub>. Ο υπολογισμός της ποσότητας του κάθε μέλους των αλειφατικών υδρογονανθράκων έγινε με τη βοήθεια των σχέσεων 6.1, 6.2 και 6.3.

Παρακάτω παρατίθεται ένα ενδεικτικό φάσμα ενός διαλύματος RRF καθώς και ο πίνακας 6.1. με τα μέλη των αλειφατικών υδρογονανθράκων και τους χρόνους κατακράτησης τους.



Διάλυμα RRF	
κ-αλκάνια	Χρόνος κατακράτησης (RT) min
C10	4,84
C11	6,29
C12	7,78
C13	9,23
C14	10,62
C15	11,92
<b>IS1</b>	12,98
C16	13,37
C17	15,07
C18	16,87
C19	18,74
C20	20,57
C21	22,41
C22	24,20
C23	25,95
<b>IS2</b>	26,97
C24	27,62
C25	29,25
C26	30,80
C27	32,32
C28	33,80
C29	35,23
C30	36,59
C31	37,92
C32	39,22
C33	40,49
C34	41,73
C35	43,19

Πίνακας 6.1.

### 6.2.3.2 Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων:

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ΠΑΥ έγινε με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας και ανιχνευτή φασματογράφο μάζας με τετραπολικό φίλτρο (GC-MS). Η συγκεκριμένη οργανολογία παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία και διαχωριστική ικανότητα στην περίπτωση της ανίχνευσης και του ποσοτικού προσδιορισμού των ΠΑΥ.



**Σχήμα 6.4.**  
Αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή  
Φασματογράφο μάζας (GC-MS)

Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο HP 5890 και ο φασματογράφος μάζας HP5971A. Ο διαχωρισμός των μελών έγινε με τριχοειδή στήλη HP-5MS μήκους 30 m και εσωτερικής διαμέτρου 0,25 mm, με βάση την πτητικότητα και την πολικότητα των ενώσεων. Η στατική φάση της στήλης αποτελείται από 5% diphenyl -95% dimethylsiloxane και έχει πάχος 0,25 μm. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται το ήλιο με σταθερή ταχύτητα 35cm/s. Τα δείγματα εισήχθησαν με την τεχνική της θερμής βελόνας (hot needle) και σε κατάσταση splitless. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή ήταν 290°C και του εισαγωγέα δείγματος 270°C. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου διαρκούσε 67 min με την εξής αναλυτική πορεία:

1. Αρχική θερμοκρασία 70°C και παραμονή για 2 min.
2. Αύξηση μέχρι τους 150°C με ρυθμό 10°C/min και παραμονή για 1 min.
3. Αύξηση μέχρι τους 290°C με ρυθμό 5°C/min και παραμονή για 28 min.

Ο φασματογράφος μάζας με τετραπολικό φίλτρο και ιονισμό με ηλεκτρόνια είναι από τους πιο εύχρηστους ανιχνευτές λόγω του ότι διαθέτει μικρό μέγεθος, κόστος και μεγάλη μηχανική ανθεκτικότητα. Το φασματόμετρο μαζών (mass spectrometer) είναι ένα όργανο το οποίο διαχωρίζει ταχύως κινούμενα ιόντα με βάση το λόγο μάζα/φορτίο ( $m/z$ ). Η πορεία του δείγματος είναι η εξής:

Το έκλουσμα από τη στήλη της αέριας χρωματογραφίας οδηγείται σε θάλαμο ιονισμού, εκεί τα μόρια βομβαρδίζονται από δέσμη ηλεκτρονίων ιονίζονται (ενέργεια ιονισμού 70 eV) και θραυσματοποιούνται. Τα δημιουργούμενα ιόντα οδηγούνται στον τετραπολικό αναλυτή μαζών. Ο αναλυτής αυτός αποτελείται από τέσσερις παράλληλους κυλινδρικούς ράβδους, οι οποίοι δρουν σαν ηλεκτρόδια. Το ένα διαγώνιο ζεύγος ράβδων συνδέεται με το θετικό πόλο μιας πηγής παραγωγής συνεχούς αλλά και μεταβλητής τάσης και το άλλο με τον αρνητικό πόλο της πηγής. Η εφαρμογή ενός δυναμικού ανάμεσα στις ράβδους επιταχύνει τα ιόντα. Στην έξοδο

του τετραπολικού φίλτρου φτάνουν μόνο τα ιόντα με συγκεκριμένο λόγο  $m/z$  (35-590  $m/z$ ), ενώ τα υπόλοιπα μετατρέπονται σε ουδέτερα μόρια προσκρούοντας πάνω στις ράβδους. Τα ιόντα που εξέρχονται οδηγούνται στον ανιχνευτή του οποίου το παραγόμενο ηλεκτρικό σήμα είναι ανάλογο του αριθμού και του φορτίου των ιόντων. Το όριο ανίχνευσης του συγκεκριμένου οργάνου προσδιορίστηκε 70-100pg (Τσαπάκης 2003).

Για την επίτευξη μεγαλύτερης ευαισθησίας, καθώς οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στα θαλάσσια ιζήματα αναμένονται μικρές, και συντόμευσης του χρόνου ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Επιλεγμένων Ιόντων (Selected Ion Monitoring – SIM). Με τη μέθοδο SIM πραγματοποιείται ανίχνευση συγκεκριμένων ιόντων (Target Ion) τα οποία είναι χαρακτηριστικά για κάθε ένα μέλος των ΠΑΥ.

Η ταυτοποίηση των διαφόρων μελών των ΠΑΥ έγινε με βάση τους χρόνους κατακράτησης RT (retentional time) και της παρουσίας ενός δευτερεύοντος χαρακτηριστικού ιόντος, του ιόντος επιβεβαίωσης (Confirmation Ion) (Τσαπάκης 2003). Για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του εσωτερικού προτύπου όπου το δευτεριωμένο μέλος D<sub>10</sub>-Anthracene χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των 8 πρώτων μελών, το D<sub>10</sub>-Pyrene επόμενων 20 μελών και το D<sub>12</sub>-Perylene για τα τελευταία 12 μέλη. Ο υπολογισμός της ποσότητας του κάθε μέλους των ΠΑΥ έγινε με τη βοήθεια των σχέσεων 6.1, 6.2 και 6.3.

Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας με τα μέλη των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, τους χρόνους κατακράτησης τους και τα ιόντα επιβεβαίωσης (Τσαπάκης 2003).

**Πίνακας 6.2.**

Εσωτερικό πρότυπο (IS)	ΠΑΥ	Μοριακό Ιόν	Ιόν επιβεβαίωσης	Χρόνος κατακράτησης (RT)
<b>Phenanthrene D-10</b>	Fluorene	166	165	16,07
	Phenanthrene D10	188	189	20,05
	Phenanthrene	178	176	20,15
	Anthracene	178	176	20,35
	3-Methyl-Phenanthrene	192	189	22,49
	2-Methyl-Phenanthrene	192	189	22,60
	1-Methyl-Phenanthrene	192	189	22,99
	4-Methyl-Phenanthrene	192	189	23,10

Συνέχεια πίνακα 6.2

<b>Pyrene D-10</b>	3,6DMP	206	202	24,69
	2,6DMP	206	202	24,87
	2,7DMP	206	202	24,95
	1,3/2,10/3,9/3,10DMP	206	202	25,23
	1,6/2,9DMP	206	202	25,35
	1,7DMP	206	202	25,47
	2,3DMP	206	202	25,59
	1,9/4,9DMP	206	202	25,69
	Fluoranthrene	202	200	25,76
	1,8DMP	206	202	26,26
	Pyrene	202	200	26,78
	Pyrene D10	212	211	26,94
	Methyl- pyrene/fluoranthene	216	-	29,04
	Methyl- pyrene/fluoranthene	216	-	29,47
	Methyl- pyrene/fluoranthene	216	-	29,61
	Retene	234	219	30,75
	4(H)-cyclo[cd]pyrene	226	224	31,75
Benzo[a]anthracene	228	226	32,75	
Chrysene/triphenylene	228	226	32,93	
methylchrysene	242	-	34,80	
<b>Perylene D-12</b>	Benzo[b]fluoranthrene	252	250	37,77
	Benzo[k]fluoranthrene	252	250	37,84
	Benzo[b/j/k]fluoranthrene	252	250	38,22
	Benzo[e]pyrene	252	250	38,89
	Benzo[a]pyrene	252	250	39,09
	Perylene D12	264	-	39,35
	Perylene	252	250	39,45
	Anthranthrene	276	138	44,13
	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276	138	44,64
	Dibenzo(a,h)anthracene	278	138	44,85
	Benzo[ghi]perylene	276	138	46,12
	Coronene	300	298	56,70

### 6.3 Τυφλά δείγματα:

Η διαδικασία της ανάλυσης τυφλών δειγμάτων περιλαμβάνει όλη την προαναφερθείσα πειραματική πορεία απουσία όμως ιζήματος. Η ανάλυση αυτή είχε σαν στόχο την διαβεβαίωση ότι η χρήση των συγκεκριμένων εργαστηριακών συνθηκών, υαλικών και αναλυτικών οργάνων δεν επέφερε επιμόλυνση στα δείγματα ιζήματος. Οι ποσότητες των υπό ανίχνευση ενώσεων στα τυφλά δείγματα διαπιστώθηκαν ιδιαίτερα χαμηλές και αυτό επιβεβαίωσε την αποφυγή σφάλματος από τυχόν εξωγενή μόλυνση.



#### **6.4 Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός οργανικού υλικού (LOI, loss on ignition).**

Ο προσδιορισμός του οργανικού υλικού πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την παρακάτω μέθοδο των Kristesen & Andersen (1987).

Το οργανικό υλικό (LOI, loss on ignition) μετρήθηκε ως απώλεια βάρους του ξηρού ιζήματος μετά από την καύση του στους 500°C για τέσσερις ώρες. Αναλυτικότερα ζυγίζεται ποσότητα ξηρού ιζήματος περίπου 2 g, η οποία καίγεται σε φούρνο υψηλής θερμοκρασίας 500°C για τέσσερις ώρες προκειμένου να απομακρυνθεί όλο το οργανικό υλικό. Ζυγίζοντας έπειτα από τη διαδικασία αυτή το βάρος του ιζήματος προσδιορίζεται το ολικό οργανικό υλικό.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του οργανικού υλικού γίνεται με βάση τον παρακάτω τύπο:

$$LOI = \frac{\text{ΑρχικόΒαρος} - \text{ΤελικόΒαρος}}{\text{ΑρχικόΒάρος}} (g_{LOI} / g_{\text{ιζήματος}})$$

(Σχέση 6.4.)

## 7 Αποτελέσματα:

### 7.1 Αποτελέσματα Αλειφατικών Υδρογονανθράκων:

#### 7.1.1 Παρουσία κ-αλκανίων σε δείγματα τροφής ιχθυοκαλλιεργειών:

Η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανίων από την ανάλυση της τροφής των ιχθυοκαλλιεργειών (χρήση της ίδιας τροφής και στις δύο μονάδες) προσδιορίστηκε 59,79 μg/g ξηρού βάρους τροφής. Οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων στην τροφή κυμάνθηκαν από 0,55 μg/g βάρους τροφής (C<sub>34</sub>) μέχρι 5,97 μg/g βάρους τροφής (C<sub>29</sub>). Τα κ-αλκάνια με τη μεγαλύτερη αφθονία είναι τα C<sub>17</sub>, C<sub>29</sub> και C<sub>31</sub>. Με βάση την ετήσια κατανάλωση τροφής στην ιχθυοκαλλιέργεια του Σουνίου η οποία ανέρχεται στους 640 tones, υπολογίζεται η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανίων που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον στη συγκεκριμένη μονάδα στα 38,4 kg ετησίως.

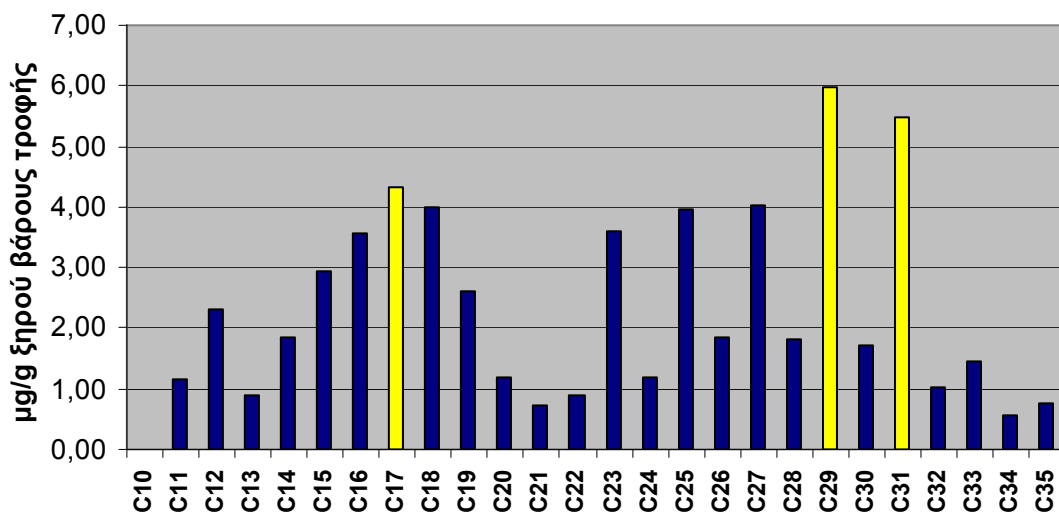
Τα κ-αλκάνια C<sub>29</sub> και C<sub>31</sub> είναι βιογενούς προέλευσης και προέρχονται από τους προστατευτικούς κηρούς χερσαίων φυτών (Kolattukudy et al., 1976). Η παρουσία τους οφείλεται πιθανόν στην χρησιμοποίηση φυτικών πρωτεϊνών οι οποίες είναι υποκατάστατα συστατικών υψηλού κόστους στις τροφές των ψαριών. Οι πρωτεΐνες αυτές περιέχουν υψηλά ποσοστά υδρογονανθράκων σύμφωνα με μελέτες των Ceulemans, Coutteau, Van Halteren 2003, Gordon et al., 2004. Το κ-αλκάνιο C<sub>17</sub> είναι και αυτό βιογενούς προέλευσης από τους θαλάσσιους πλακτονικούς οργανισμούς και είναι αυτοί οι οποίοι βιοσυνθέτουν τη συγκεκριμένη κατηγορία των κ-αλκανίων (< κ-C<sub>20</sub>), (Sargent and Gatten, 1976).

Τα κ-αλκάνια χερσαίας και θαλάσσιας πλαγκτονικής προέλευσης εμφανίζουν αφθονία των ομολόγων με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα τους. Η προτίμηση αυτή εμφανίζεται στο δείγμα της τροφής και ιδιαίτερα στην περίπτωση των πιο μεγάλων κ-αλκανίων

Τροφή	μg/g ξηρού βάρους τροφής
C <sub>17</sub>	4,32
C <sub>29</sub>	5,97
C <sub>31</sub>	5,50

Πίνακας 7.1. Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων (μg/g) μεγάλης αφθονίας στην τροφή.

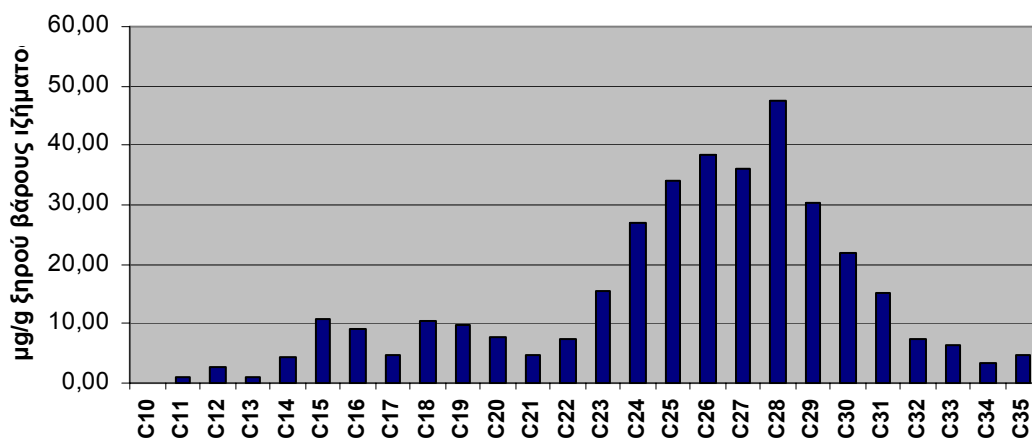
Επίσης, παρατηρήθηκε η απουσία του κ-αλκανίου C<sub>10</sub>. Παρακάτω παρατίθεται αναλυτικό γράφημα των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων για το δείγμα της τροφής.



Σχήμα 7.1. Συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων σε τροφή ιχθυοκαλλιέργειών.

### 7.1.2 Παρουσία των κ-αλκανίων από δείγματα καθιζάνοντος υλικού σε παγίδα ιζήματος κάτω από τα κλουβιά:

Η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανίων από δείγματα καθιζάνοντος υλικού παγίδας κλουβιών της ιχθυοκαλλιέργειας στη Σητεία προσδιορίστηκε 362,24 μg/g ξηρού βάρους ιζήματος. Οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων στα δείγματα αυτά κυμάνθηκαν από 1,10 μg/g ξηρού βάρους ιζήματος (C<sub>13</sub>) μέχρι 47,69 μg/g ξηρού βάρους ιζήματος (C<sub>28</sub>).



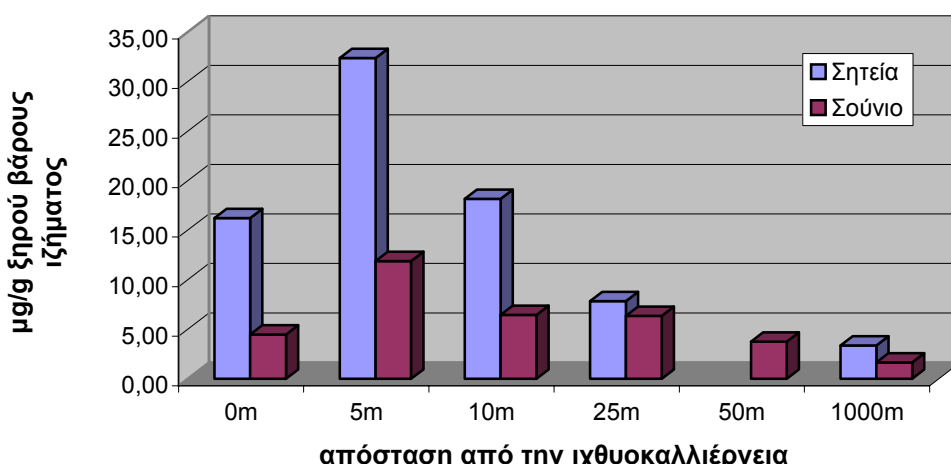
Σχήμα 7.2. Συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων σε δείγματα καθιζάνοντος υλικού από παγίδες

Συγκρίνοντας το αναλυτικό γράφημα των κ-αλκανίων της τροφής (σχήμα 7.1.) με αυτό της παγίδας (σχήμα 7.2.) δεν παρατηρείται συσχέτιση των αποτελεσμάτων. Η παρουσία διαφορετικής κατανομής των κ-αλκανίων στα δύο δείγματα οφείλεται στην απουσία υπολειμμάτων τροφής στην παγίδα καθώς η συλλογή της έγινε πριν από τη ρήψη αυτής. Η ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση η οποία ανιχνεύτηκε οφείλεται πιθανότατα σε διάφορα μεταβολικά προϊόντα των ψαριών, καθώς στο δείγμα αυτό υπήρχε μεγάλη συσσώρευση περιττωμάτων τους.

### 7.1.3 Παρουσία των κ-αλκανίων στα θαλάσσια ιζήματα :

Οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων από τις αναλύσεις ιζημάτων της περιοχής των δύο ιχθυοκαλλιέργειών εμφανίζουν υψηλότερες τιμές στα δείγματα της Σητείας σε σχέση με αυτά της ιχθυοκαλλιέργειας του Σούνιου.

Παρατηρούνται, επίσης, μεγαλύτερα επίπεδα συγκεντρώσεων κ-αλκανίων στα επιφανειακά δείγματα όπου απέχουν 5 m από τις ιχθυοκαλλιέργειες και αυτό οδηγεί στα συμπεράσματα ότι τα θαλάσσια ρεύματα παρασύρουν τα υπολείμματα της τροφής και έτσι η συγκέντρωση των κ-αλκανίων ακριβώς κάτω από τα κλουβιά εμφανίζεται ιδιαίτερα χαμηλή. Η αύξηση της συγκέντρωσης στην απόσταση των 5 m από την ιχθυοκαλλιέργεια παρατηρήθηκε επίσης από τους Karakassis et al., 2000 κατά τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα σε δείγματα της ιχθυοκαλλιέργειας του Σούνιου. Οι συγκεντρώσεις αυτές πέραν των 5 m αρχίζουν να μειώνονται, ενώ στα 1000 m, σταθμός ελέγχου, είναι ιδιαίτερα χαμηλές. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων στις διάφορες αποστάσεις από τις ιχθυοκαλλιέργειες παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα.



**Σχήμα 7.3.** Συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων επιφανειακών δειγμάτων. (Η ανάλυση του δείγματος της Σητείας απόστασης 50 m από την ιχθυοκαλλιέργεια δεν ήταν εφικτή)

Αναλυτικά οι συγκεντρώσεις όλων των κ-αλκανίων στα ιζήματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων (μg/g ξηρού βάρους ιζήματος) από την ανάλυση ιζημάτων ιχθυοκαλλιέργειας στη Σητεία																		
	0m				5m				10m				25m		1000m			
	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm	0-2cm	2-4cm	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm
<b>C10</b>	nd	nd	nd	0,02	0,05	0,12	0,01	0,04	0,14	0,02	0,01	0,03	0,03	0,01	nd	0,04	0,01	nd
<b>C11</b>	0,48	0,43	0,08	0,04	0,04	0,59	0,02	0,08	0,16	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03	nd	0,02	0,01	0,01
<b>C12</b>	0,32	0,28	nd	0,03	0,04	0,12	0,02	0,06	0,02	0,04	0,02	0,01	0,05	0,07	nd	0,05	0,05	nd
<b>C13</b>	0,27	0,22	0,06	0,02	0,07	0,17	0,01	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,11	nd	0,01	nd	nd
<b>C14</b>	0,29	0,27	0,04	0,17	0,48	0,22	0,24	0,26	0,18	0,22	0,08	0,20	0,17	0,09	0,04	0,04	nd	nd
<b>C15</b>	0,39	0,34	0,13	0,15	0,46	0,13	0,07	0,11	0,16	0,19	0,08	0,08	0,12	0,06	0,03	0,04	0,02	nd
<b>C16</b>	0,55	0,48	0,17	0,25	0,97	0,54	0,30	0,53	0,43	0,47	0,32	0,33	0,51	0,15	0,20	0,09	0,03	0,01
<b>C17</b>	<b>1,13</b>	<b>0,99</b>	<b>0,34</b>	<b>0,20</b>	<b>1,71</b>	<b>0,78</b>	<b>0,36</b>	<b>0,33</b>	<b>0,63</b>	<b>0,46</b>	<b>0,34</b>	<b>0,23</b>	<b>0,84</b>	<b>0,14</b>	<b>0,09</b>	<b>0,04</b>	<b>0,01</b>	<b>nd</b>
<b>C18</b>	0,96	0,87	0,28	0,29	1,22	0,89	0,31	0,70	0,57	0,53	0,47	0,39	0,75	0,10	0,26	0,11	0,04	0,01
<b>C19</b>	0,96	0,87	0,13	0,22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,04	0,02	nd	nd
<b>C20</b>	1,09	0,99	0,21	0,27	0,66	1,16	0,11	0,64	0,46	0,35	0,38	nd	nd	nd	0,06	0,08	0,03	0,02
<b>C21</b>	1,00	0,93	0,05	0,40	0,98	2,34	0,23	0,12	0,44	0,25	0,19	0,05	0,56	0,26	0,05	0,07	nd	0,01
<b>C22</b>	1,00	0,89	0,08	0,49	1,09	2,85	0,24	0,76	0,60	0,40	0,61	0,54	0,57	0,02	0,21	0,11	0,03	0,01
<b>C23</b>	0,43	0,39	0,06	0,46	0,52	2,91	0,08	0,28	0,44	0,39	0,26	0,39	0,39	0,21	0,11	0,08	0,02	nd
<b>C24</b>	0,76	0,68	0,18	0,43	1,49	3,22	0,12	0,40	0,39	0,47	0,41	0,23	0,20	0,30	0,13	0,08	0,03	nd
<b>C25</b>	0,37	0,33	0,21	0,52	1,75	2,04	0,23	0,30	0,55	0,42	0,32	0,34	0,32	0,20	0,11	0,09	0,03	nd
<b>C26</b>	0,27	0,23	0,36	0,72	1,80	1,39	0,17	0,25	1,08	0,56	0,22	0,24	0,39	0,25	0,25	0,09	0,04	nd
<b>C27</b>	0,23	0,19	0,55	0,75	2,09	1,05	0,26	0,53	1,26	0,71	0,47	0,28	0,28	0,24	0,15	0,08	0,05	nd
<b>C28</b>	0,45	0,39	1,26	1,46	3,26	1,07	0,33	0,31	1,57	1,34	0,79	0,23	0,47	0,44	0,32	0,14	0,10	0,01
<b>C29</b>	<b>0,91</b>	<b>0,82</b>	<b>1,78</b>	<b>2,73</b>	<b>2,77</b>	<b>0,84</b>	<b>0,92</b>	<b>1,29</b>	<b>1,74</b>	<b>1,70</b>	<b>1,14</b>	<b>0,42</b>	<b>0,45</b>	<b>0,47</b>	<b>0,27</b>	<b>0,19</b>	<b>0,12</b>	<b>0,01</b>
<b>C30</b>	0,66	0,26	1,30	0,93	1,74	0,65	0,30	0,31	1,64	1,46	0,68	0,18	0,36	0,41	0,30	0,23	0,13	0,01
<b>C31</b>	<b>0,88</b>	<b>0,68</b>	<b>1,74</b>	<b>2,47</b>	<b>3,63</b>	<b>0,76</b>	<b>1,26</b>	<b>1,93</b>	<b>1,98</b>	<b>1,58</b>	<b>1,24</b>	<b>0,56</b>	<b>0,55</b>	<b>0,45</b>	<b>0,27</b>	<b>0,34</b>	<b>0,13</b>	<b>0,01</b>
<b>C32</b>	0,64	0,24	1,06	0,48	1,40	0,27	0,21	0,28	1,07	0,73	0,45	0,09	0,14	0,22	0,17	0,29	0,10	0,01
<b>C33</b>	0,98	1,19	2,58	1,94	4,16	1,20	1,49	1,34	2,60	0,72	1,10	0,54	0,65	0,55	0,12	0,30	0,06	0,01
<b>C34</b>	0,52	0,39	0,42	0,60	nd	0,56	0,35	0,40	nd	0,54	0,55	0,11	nd	nd	0,07	0,25	0,05	0,01
<b>C35</b>	0,68	1,20	0,96	0,96	nd	0,73	0,76	0,39	nd	0,76	0,50	0,16	nd	nd	0,11	0,26	0,03	0,16
<b>Σalk</b>	<b>16,21</b>	<b>14,54</b>	<b>14,03</b>	<b>17,01</b>	<b>32,38</b>	<b>26,61</b>	<b>8,42</b>	<b>11,66</b>	<b>18,16</b>	<b>14,37</b>	<b>10,68</b>	<b>5,69</b>	<b>7,82</b>	<b>4,76</b>	<b>3,37</b>	<b>3,14</b>	<b>1,12</b>	<b>0,33</b>

nd: δεν ανιχνεύτηκαν

Τα δείγματα επίσης δεν παρουσιάζονται στον παρακάτω, η ανάλυση τους δεν ήταν εφικτή.

Πίνακας 7.2. Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων (μg/g) ιζημάτων Σητείας.

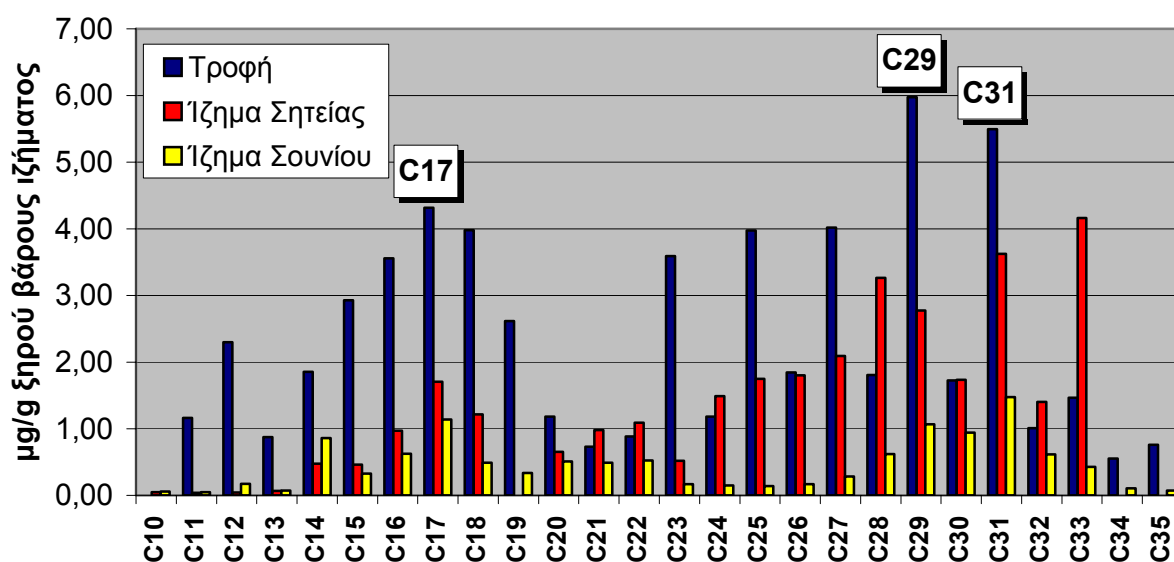
Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων (μg/g ξηρού βάρους ιζημάτων) από την ανάλυση ιζημάτων ιχθυοκαλλιέργειας στο Σούνιο																			
	0m		5m			10m				25m				50m				1000m	
	0-2cm	2-4cm	0-2cm	2-4cm	4-6cm	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm	0-2cm	2-4cm
C10	0,02	0,09	0,06	nd	0,10	nd	0,07	nd	0,01	0,30	0,12	0,09	0,03	nd	0,24	0,08	0,02	0,01	0,09
C11	0,04	0,03	0,05	0,33	0,52	nd	1,08	nd	0,19	0,11	0,07	0,11	0,54	nd	1,90	0,74	0,18	0,01	0,05
C12	0,06	0,04	0,17	0,38	0,24	nd	0,31	nd	0,12	0,02	0,02	0,11	0,32	0,07	0,27	0,19	0,04	0,07	0,02
C13	0,04	0,02	0,07	nd	0,05	nd	0,17	nd	0,06	0,02	0,02	0,27	0,42	0,02	0,50	0,17	0,14	0,01	0,01
C14	0,06	0,06	0,86	0,29	0,14	nd	0,22	nd	0,08	0,10	0,06	0,10	0,28	0,08	0,39	0,30	0,09	0,05	0,14
C15	0,10	0,09	0,33	0,77	0,08	nd	1,20	0,14	0,15	0,10	0,13	0,66	0,44	0,07	1,67	0,36	0,13	0,16	0,07
C16	0,36	0,25	0,62	0,63	0,47	0,24	0,37	0,50	0,20	0,29	0,20	0,26	0,43	0,14	0,65	0,38	0,34	0,16	0,15
C17	0,48	0,12	1,14	1,23	0,43	0,69	1,33	0,60	0,24	0,50	0,37	1,13	0,41	0,29	0,81	0,61	0,25	0,25	0,20
C18	0,39	0,33	0,49	1,60	0,65	0,40	0,05	0,84	0,25	0,32	0,26	0,59	0,61	0,24	0,87	0,82	0,23	0,20	0,23
C19	0,33	nd	0,34	nd	nd	nd	1,18	0,95	0,39	0,44	0,22	0,58	0,18	nd	0,58	0,34	0,10	0,02	nd
C20	0,29	nd	0,51	1,63	nd	0,75	1,01	2,69	0,41	0,28	0,19	0,80	0,71	0,28	1,57	1,02	0,39	0,06	0,12
C21	0,10	0,06	0,49	1,06	0,04	0,17	2,47	1,08	0,51	0,34	0,18	1,31	0,85	nd	1,46	1,12	0,29	0,03	0,08
C22	0,16	0,26	0,53	0,87	0,03	0,08	1,82	1,14	0,39	0,25	0,15	0,98	0,74	0,25	1,36	1,01	0,30	0,08	0,16
C23	0,12	0,10	0,17	0,58	0,08	0,08	0,79	0,42	0,14	0,28	0,14	0,43	0,16	0,11	0,84	0,89	0,12	0,04	0,09
C24	0,10	0,12	0,15	0,26	0,16	0,15	0,49	0,42	0,06	0,26	0,09	0,15	0,05	0,12	0,82	0,90	0,12	0,02	0,15
C25	0,12	0,09	0,14	0,54	0,21	0,12	0,31	0,39	0,04	0,14	0,09	0,21	0,06	0,17	0,48	1,07	0,15	0,04	0,11
C26	0,13	0,07	0,17	0,65	0,31	0,09	0,36	0,60	0,06	0,13	0,07	0,28	0,14	0,14	0,52	1,37	0,18	0,05	0,14
C27	0,15	0,11	0,28	1,07	0,59	0,19	0,24	1,07	0,06	0,20	0,10	0,29	0,05	0,21	0,36	1,83	0,22	0,05	0,14
C28	0,20	0,15	0,62	2,30	0,13	0,35	0,32	1,81	0,11	0,28	0,22	0,87	0,26	0,25	0,54	2,18	0,43	0,06	0,27
C29	0,28	0,13	1,07	3,19	0,17	0,57	0,28	2,13	0,11	0,42	0,14	1,22	0,18	0,32	0,45	2,11	0,44	0,05	0,23
C30	0,25	0,11	0,94	2,67	0,16	0,58	0,28	1,94	0,10	0,27	0,20	1,14	0,13	0,24	0,45	2,08	0,46	0,04	0,22
C31	0,21	0,18	1,48	2,84	0,15	0,88	0,23	1,65	0,11	0,51	0,22	1,17	0,20	0,34	0,43	2,31	0,50	0,06	0,21
C32	0,18	0,07	0,61	1,38	0,70	0,30	0,17	1,13	0,05	0,20	0,10	0,70	0,11	0,14	0,24	1,65	0,25	0,03	0,08
C33	0,16	0,49	0,43	1,35	0,44	0,45	nd	0,46	0,06	0,36	0,20	0,56	0,09	0,16	0,14	0,89	0,39	0,03	0,25
C34	0,05	0,02	0,11	1,32	0,11	0,16	nd	0,20	0,06	0,08	0,08	0,16	nd	0,05	0,08	0,55	0,09	0,04	0,05
C35	0,09	0,09	0,07	1,28	0,10	0,18	nd	nd	0,14	0,15	0,31	0,42	nd	0,05	0,09	0,29	0,10	0,03	0,06
Σalk	4,47	3,08	11,89	28,22	6,06	6,43	14,73	20,17	4,13	6,34	3,93	14,60	7,39	3,74	17,69	25,24	5,97	1,63	3,34

Τα δείγματα που δεν παρουσιάζουν στον παραπάνω πίνακα δεν ήταν διαθέσιμα για ανάλυση.

Πίνακας 7.3. Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων (μg/g) ιζημάτων Σουνίου.

Οι συνολικές συγκεντρώσεις (0,33-3,37  $\mu\text{g/g}$ ) των ιζημάτων του σταθμού ελέγχου στη Σητεία είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτές ερευνών της Gogou et al., 2000, σε θαλάσσια ιζήματα της Κρήτης (0,42-0,90  $\mu\text{g/g}$ ). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν βρεθεί και από την Tolosa et al., 1996, σε θαλάσσια ιζήματα στη Γαλλία (0,8-2,3  $\mu\text{g/g}$ ). Οι συνολικές συγκεντρώσεις (7,82- 32,38  $\mu\text{g/g}$ , Σητεία και 3,74-11,89  $\mu\text{g/g}$ , Σούνιο) από επιφανειακά ιζήματα των ιχθυοκαλλιεργειών, βρίσκονται στα ίδια επίπεδα με αυτές ιζημάτων από ποτάμια δίπλα σε βιομηχανικές περιοχές στη Γαλλία (10-27  $\mu\text{g/g}$ ) και θαλασσών κοντά στη Βαρκελώνη (7,7  $\mu\text{g/g}$ ), (Tolosa et al., 1996).

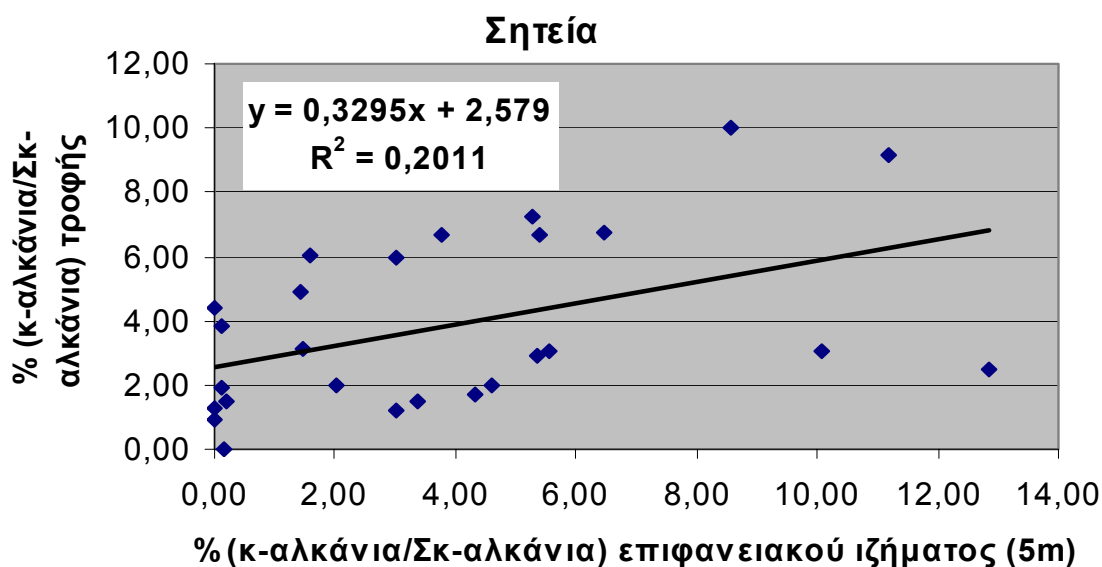
Η αφθονία των κ-αλκανίων  $C_{17}$ ,  $C_{29}$  και  $C_{31}$  βιογενούς προέλευσης (Kolattukudy et al., 1976, Sargent and Gatten, 1976), η οποία παρατηρήθηκε κατά την ανάλυση της τροφής εμφανίζεται και στα δείγματα των ιζημάτων μέχρι και απόστασης 50 m από τις ιχθυοκαλλιέργειες. Η αφθονία των συγκεκριμένων κ-αλκανίων απουσιάζει από τα δείγματα ιζήματος των σταθμών ελέγχου (1000 m) κάτι που ήταν αναμενόμενο καθώς οι περιοχές αυτές έχουν ομοιότητα με τις περιοχές των ιχθυοκαλλιεργειών μόνο ως προς τις φυσικοχημικές και βιολογικές συνθήκες, ενώ αναμένεται να μην επηρεάζονται από την πιθανή επιμόλυνση που εμφανίζουν τα ιζήματα των ιχθυοκαλλιεργειών.



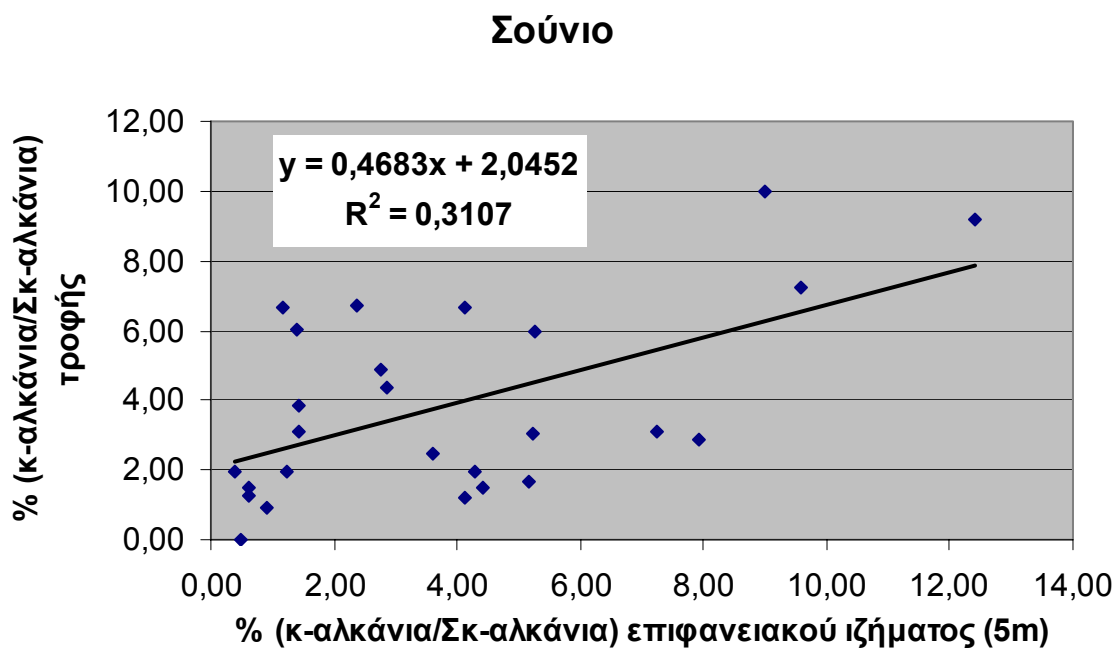
Σχήμα 7.4. Συγκριτικό διάγραμμα τροφής και επιφανειακών ιζημάτων 5m απόστασης από τις ιχθυοκαλλιέργειες.

Το % ποσοστό της συγκέντρωσης κάθε κ-αλκανίου προς τη συνολική συγκέντρωσή τους στα επιφανειακά ιζήματα απόστασης 5m από τις ιχθυοκαλλιέργειες παρουσιάζει καλή συσχέτιση με το αντίστοιχο ποσοστό των

συγκεντρώσεων της τροφής. Η συσχέτιση επιβεβαιώνεται με τις τιμές του συντελεστή  $r$ , όπου στην περίπτωση των ιζημάτων της Σητείας όσο και του Σούνιου, είναι  $<0,05$ . Εμφανίζεται επομένως συνεισφορά της ρύπανσης της τροφής σε αυτή των ιζημάτων.



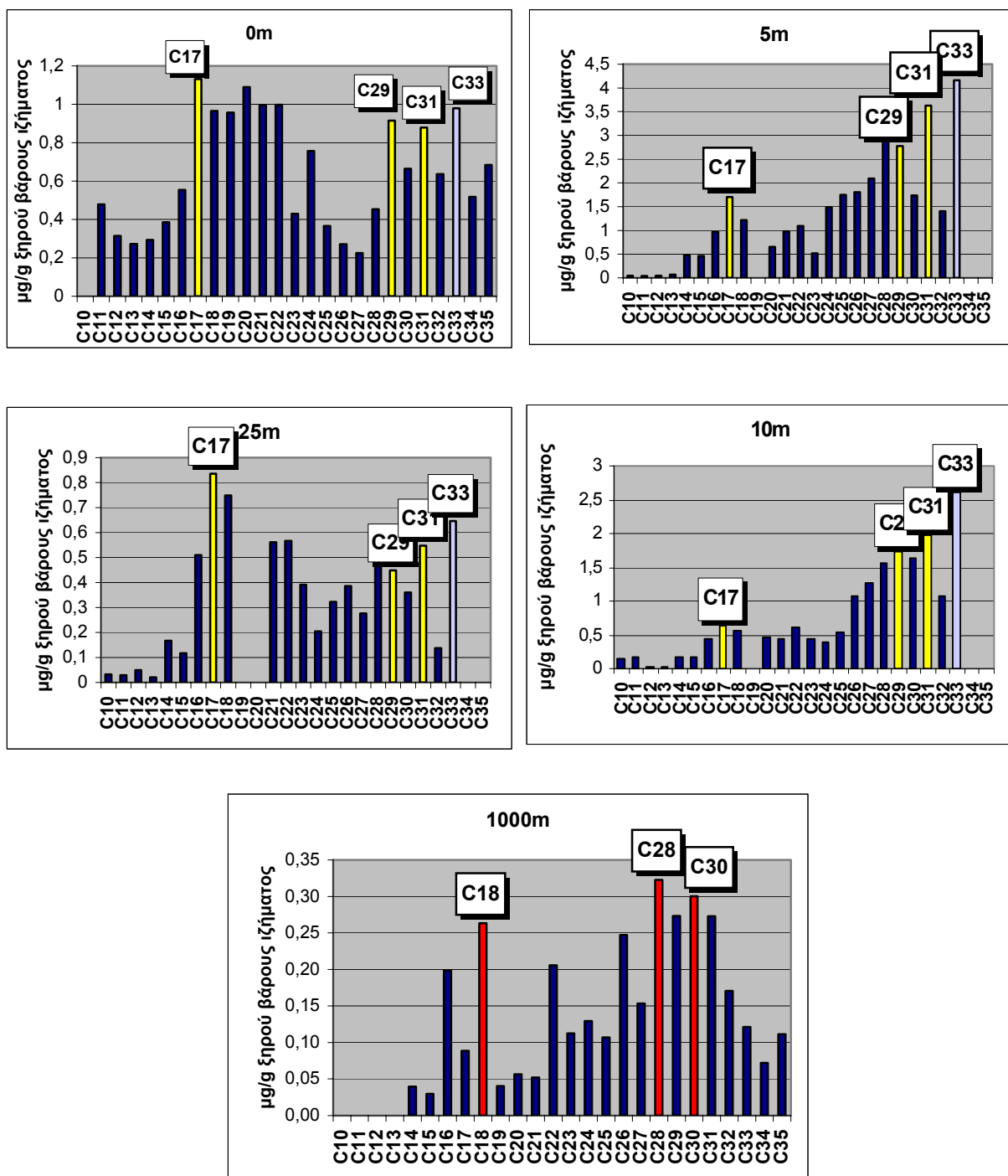
**Σχήμα 7.5.** Συσχέτιση του % ποσοστού συγκέντρωσης των κ-αλκανίων/Σκ-αλκάνια επιφανειακών δειγμάτων της Σητείας με το αντίστοιχο ποσοστό των συγκεντρώσεων της τροφής.



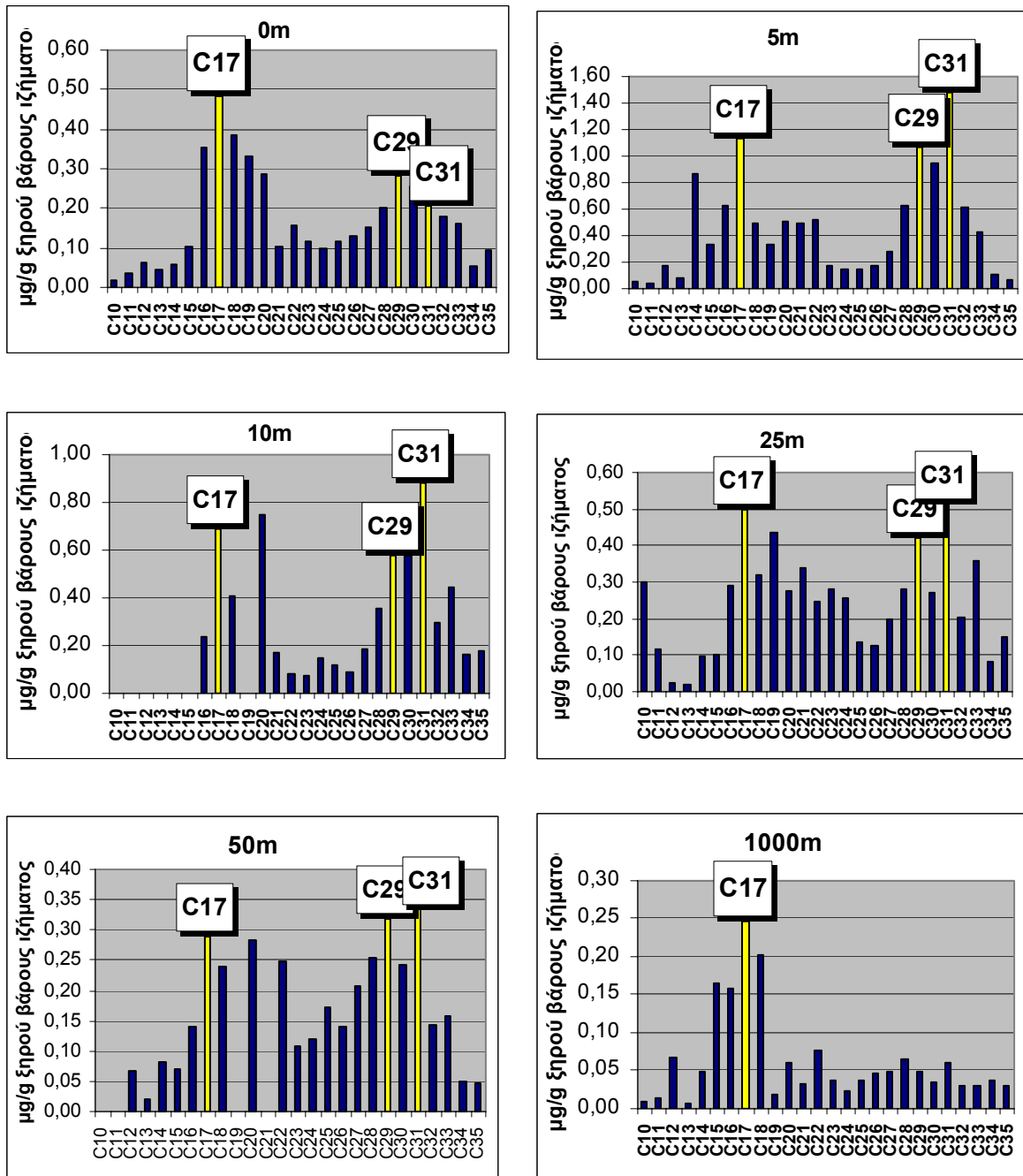
**Σχήμα 7.6.** Συσχέτιση του % ποσοστού συγκέντρωσης των κ-αλκανίων/Σκ-αλκάνια επιφανειακών δειγμάτων του Σούνιου με το αντίστοιχο ποσοστό των συγκεντρώσεων της τροφής.



Παρακάτω παρουσιάζονται τα αναλυτικά γραφήματα των κ-αλκανίων επιφανειακών δειγμάτων (0-2 cm) των δύο ιχθυοκαλλιεργειών.

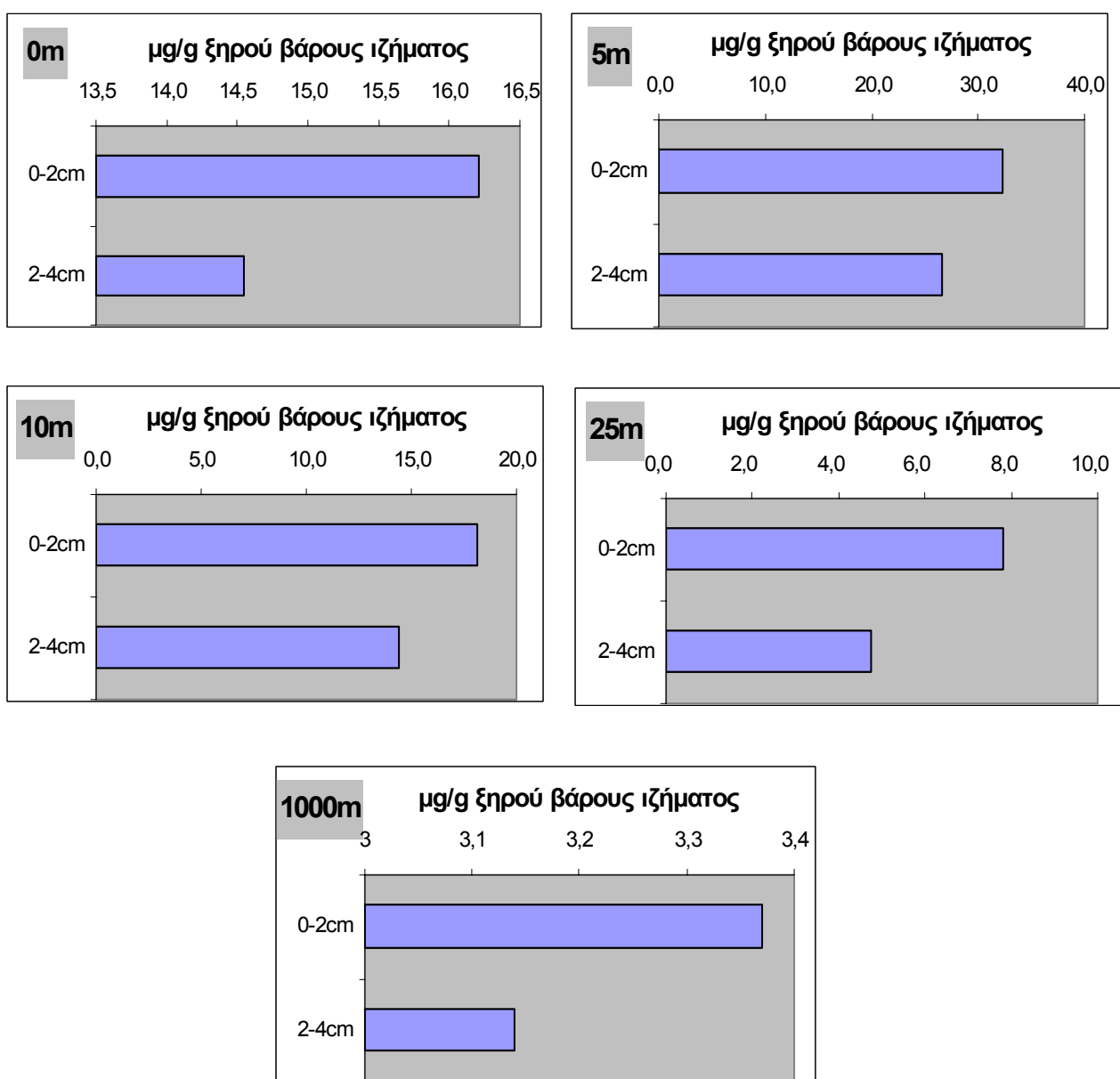


**Σχήμα 7.7.** Αναλυτικά γραφήματα των κ-αλκανίων από τα επιφανειακά ιζήματα της ιχθυοκαλλιέργειας στη Σητεία.

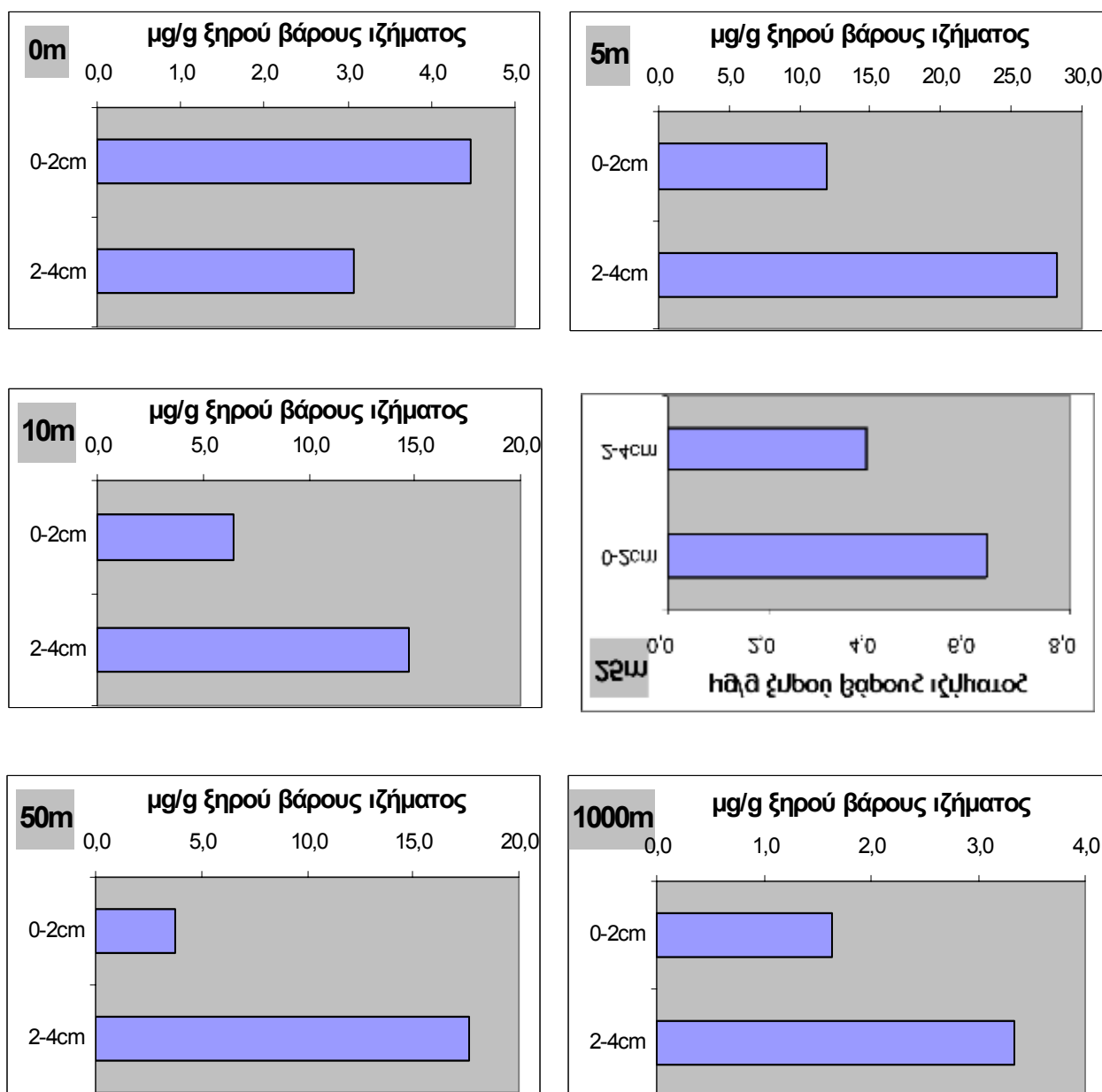


Σχήμα 7.8. Αναλυτικά γραφήματα των κ-αλκανίων από τα επιφανειακά ιζήματα της ιχθυοκαλλιέργειας στο Σούνιο.

Στο σχήμα 7.9. παρουσιάζεται η κατακόρυφη κατανομή των κ-αλκανίων στα ιζήματα. Για την περιοχή της Σητείας παρατηρήθηκε μια σημαντική μεταβολή της συγκέντρωσης των κ-αλκανίων, με τις συγκεντρώσεις στο επιφανειακό στρώμα (0-2 cm) να είναι σταθερά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του στρώματος (2-4 cm). Όσον αφορά τα δείγματα της ιχθυοκαλλιέργειας του Σουνίου δεν παρατηρείται αντίστοιχη ομοιομορφία, σχήμα 7.10.



Σχήμα 7.9. Κατακόρυφη κατανομή των Σ(κ-αλκανίων) στα ιζήματα της Σητείας.



Σχήμα 7.10. Κατακόρυφη κατανομή των Σ(κ-αλκανίων) στα ιζήματα του Σουνίου.

#### 7.1.4 Διαγνωστικοί λόγοι:

Ένας από τους διαγνωστικούς λόγους που χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της πηγής προέλευσης των κ-αλκανίων είναι ο CPI (Carbon Preference Index) δείκτης προτίμησης άνθρακα. Ο υπολογισμός του βασίζεται στον παρακάτω τύπο:

$$CPI = (C_{11} - C_{35}) / (C_{10} - C_{34})$$

(Σχέση 7.1.)

	CPI			
Τροφή	1,73			
(Σητεία)	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm
0m	1,16	1,14	1,62	1,77
5m	1,28	1,04	2,08	1,36
10m	1,22	1,01	1,14	1,20
25m	1,16	1,13	nd	nd
50m	nd	nd	nd	nd
1000m	0,68	0,97	0,74	2,42
(Σούνιο)	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm
0m	0,99	0,96	-	-
5m	1,03	1,02	0,89	-
10m	1,07	1,70	0,79	1,15
25m	1,29	1,26	1,34	0,94
50m	0,89	1,22	1,01	1,03
1000m	0,91	1,03	-	-

nd : η ανάλυση των δειγμάτων αυτών δεν ήταν εφικτή

- : τα δείγματα αυτά δεν ήταν διαθέσιμα

**Πίνακας 7.4.** CPI όλων των δειγμάτων.

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 7.4. οι τιμές του CPI είναι είτε μικρότερες από τη μονάδα, είτε μεγαλύτερες από αυτή. Υψηλότερες τιμές του δείκτη CPI μετρήθηκαν στο δείγμα τροφής και σε δείγματα ιζήματος σε σταθμούς κοντά στη μονάδα ιχθυοκαλλιέργειας στη Σητεία. Η τιμή του CPI της τροφής είναι 1,73 ενώ στα ιζήματα κυμάνθηκαν από 0,76 μέχρι 2,08 (πίνακας 7.4.) Οι τιμές αυτές του CPI καθορίζουν συνεισφορά τόσο βιογενών πηγών προέλευσης των κ-αλκανίων, όσο και ανθρωπογενών.

Υπολογίστηκε επίσης ο δείκτης προτίμησης των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων (OEP) για κάθε ομόλογο σύμφωνα με τη σχέση 2.5. Η μέση τιμή του OEP για κάθε δείγμα παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

	OEP					
Τροφή	1,09					
	0m	5m	10m	25m	50m	1000m
Σητεία	1,00	1,17	1,09	1,34	nd	0,96
Σούνιο	1,01	1,06	1,79	1,02	1,20	1,11

**Πίνακας 7.5.** Μέσες τιμές OEP όλων των επιφανειακών δειγμάτων δειγμάτων.

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 7.5. οι τιμές του OEP εμφανίζονται κοντά στη μονάδα και αυτό δε δείχνει καθαρή προτίμηση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων. Η έλλειψη αυτής της προτίμησης οφείλεται στην ύπαρξη πέραν των βιογενών και ανθρωπογενών πηγών προέλευσης των κ-αλκανίων.

### 7.1.5 Μίγμα μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων (UCM):

Η παρουσία του UCM είναι εμφανής σε αρκετά από τα δείγματα και μάλιστα με αρκετά υψηλές τιμές συγκεντρώσεων πίνακας 7.6. Οι συγκεντρώσεις του μη διαχωριζόμενου μίγματος υδρογονανθράκων κυμαίνονται από 4,13  $\mu\text{g/g}$  μέχρι 612,72  $\mu\text{g/g}$ . Υψηλές τιμές συγκεντρώσεων UCM σε δείγματα κοντά σε ιχθυοκαλλιέργειες έχουν επίσης βρεθεί από τους Webster et al., 2001 στα νησιά Orkney βόρεια της Σκωτίας. Το UCM εμφανίζεται στην περιοχή έκλουσης του ομολόγου C<sub>30</sub>, οπότε και δηλώνει την ύπαρξη βαρέων προϊόντων απόσταξης ή/και υπολείμματα αποικοδόμησης πετρελαίου (Voudrias and Smith, 1986). Οι υδρογονάνθρακες που απαρτίζουν το UCM είναι περισσότερο ανθεκτικοί ως προς τις διεργασίες αποικοδόμησης και χημικών μετατροπών των οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον, σε σχέση με τα κ-αλκάνια. Η παρουσία αυτή και ανθρωπογενών πηγών προέλευσης, πιθανότατα να οφείλεται στην ύπαρξη κάποιων πετρελαϊκών συστατικών στην τροφή των ψαριών και υπολειμμάτων πετρελαίου στα ιζήματα. Τέλος, η απουσία της προτίμησης των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων, είναι και αυτή χαρακτηριστική των ανθρωπογενών πηγών προέλευσης.

UCM ( $\mu\text{g/g}$ )				
Τροφή	122,46			
Σητεία	0-2 (cm)	2-4 (cm)	4-6 (cm)	6-8 (cm)
0m	nd	nd	nd	40,86
5m	612,71	235,36	874,16	88,99
10m	465,20	333,45	126,00	46,13
25m	278,61	151,45	-	-
50m	-	-	-	-
1000m	nd	14,63	nd	4,13
Σούνιο	0-2 (cm)	2-4 (cm)	4-6 (cm)	6-8 (cm)
0m	nd	nd	-	-
5m	nd	26,73	10,73	-
10m	nd	nd	42,16	15,98
25m	33,39	129,31	5,55	20,59
50m	nd	48,16	nd	nd
1000m	nd	nd	nd	nd

nd : η ανάλυση των δειγμάτων αυτών δεν ήταν εφικτή

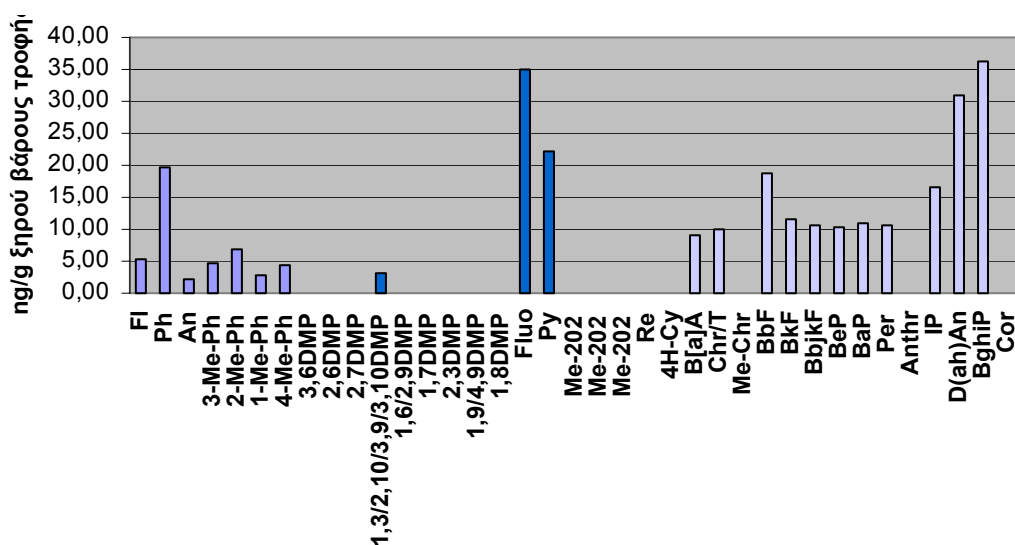
-: τα δείγματα δεν ήταν διαθέσιμα

Πίνακας 7.6. UCM ( $\mu\text{g/g}$ ) όλων των δειγμάτων.

## 7.2 Αποτελέσματα Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων:

### 7.2.1 Παρουσία των ΠΑΥ από ανάλυση τροφής ιχθυοκαλλιιεργειών:

Η συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ (ΣΠΑΥ) από την ανάλυση της τροφής των ιχθυοκαλλιιεργειών προσδιορίστηκε 281,73 ng/g ξηρού βάρους τροφής. Οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην τροφή κυμάνθηκαν από 2,23 ng/g βάρους τροφής (Anthracene) μέχρι 36,18 ng/g βάρους τροφής (Benzo[ghi]perylene). Υψηλές συγκεντρώσεις ΣΠΑΥ έχουν βρεθεί και σε άλλες τροφές ψαριών όπως αυτή του σολομού (Σ20ΠΑΥ 100 ng/g) από τον Easton et al., 2002. Η συγκέντρωση των ΠΑΥ σε ιστούς ψαριών έχει προσδιοριστεί σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα (13 ng/g) σύμφωνα με τους Easton et al., 2002, εξαιτίας της ικανότητας τους να τους μεταβολίζουν (Klumpp et al., 2002). Με βάση την ετήσια κατανάλωση τροφής στην ιχθυοκαλλιιεργεία του Σουνίου η οποία ανέρχεται στους 640 tones, υπολογίζεται η συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον στη συγκεκριμένη μονάδα στα 180,5 g ετησίως. Παρακάτω παρατίθεται αναλυτικό γράφημα των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ για το δείγμα της τροφής.



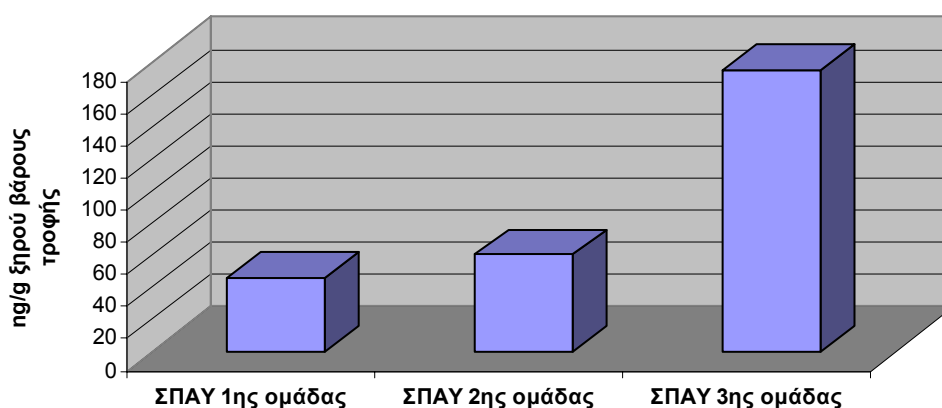
Σχήμα 7.11. Συγκεντρώσεις (ng/g) των ΠΑΥ σε τροφή ιχθυοκαλλιιεργειών.

Στο παραπάνω γράφημα πραγματοποιείται διαχωρισμός των ΠΑΥ σε τρεις ομάδες με βάση το μοριακό τους βάρος (μικρού από 166 μέχρι 192, μεσαίου από 206 μέχρι 216 και μεγάλου από 226 μέχρι 300). Για κάθε ομάδα αντίστοιχα ο ΠΑΥ που εμφανίζεται σε μεγαλύτερη αφθονία είναι το Phenanthrene με 19,70 ng/g ξηρού βάρους τροφής, το Fluoranthene με 35,13 ng/g ξηρού βάρους τροφής και το

Benzo[ghi]perylene με 36,18 ng/g ξηρού βάρους τροφής. Οι συγκεντρώσεις των ΣΠΑΥ για κάθε ομάδα παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα όπου και διακρίνεται η υπεροχή των ΠΑΥ υψηλού μοριακού βάρους.

ΣΠΑΥ	1 <sup>η</sup> ομάδα	2 <sup>η</sup> ομάδα	3 <sup>η</sup> ομάδα
ng/g ξηρού βάρους τροφής	46,04	60,28	175,42

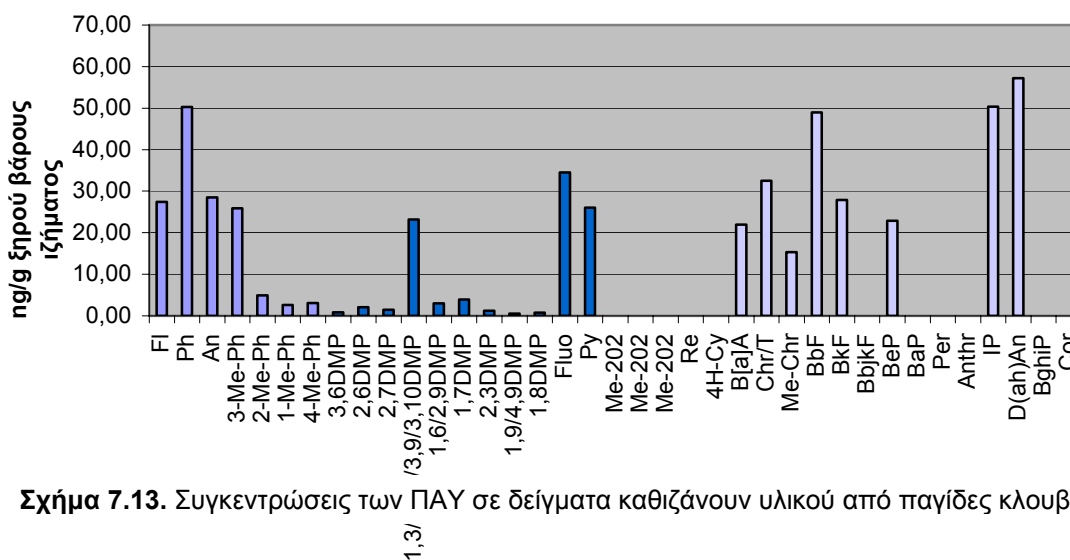
Πίνακας 7.7. Συνκεντρώσεις των ΣΠΑΥ (na/a) για κάθε ομάδα μικρού, μεσαίου και μεγάλου μοριακού



Σχήμα 7.12. Συνκεντρώσεις των ΣΠΑΥ για κάθε ομάδα μικρού, μεσαίου και μεγάλου μοριακού βάρους

### 7.2.2 Παρουσία των ΠΑΥ από δείγματα καθιζάνουν υλικού σε παγίδα ιζήματος κάτω από τα κλουβιά:

Η συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ (ΣΠΑΥ) από δείγματα καθιζάνουν υλικού παγίδας κλουβιών προσδιορίστηκε 480,12 ng/g ξηρού βάρους ιζήματος. Οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στα δείγματα αυτά κυμάνθηκαν από 0,54 ng/g ξηρού βάρους ιζήματος (1,9/4,9DMP) μέχρι 57,24 ng/g ξηρού βάρους ιζήματος (Dibenzo(a,h)anthracene).



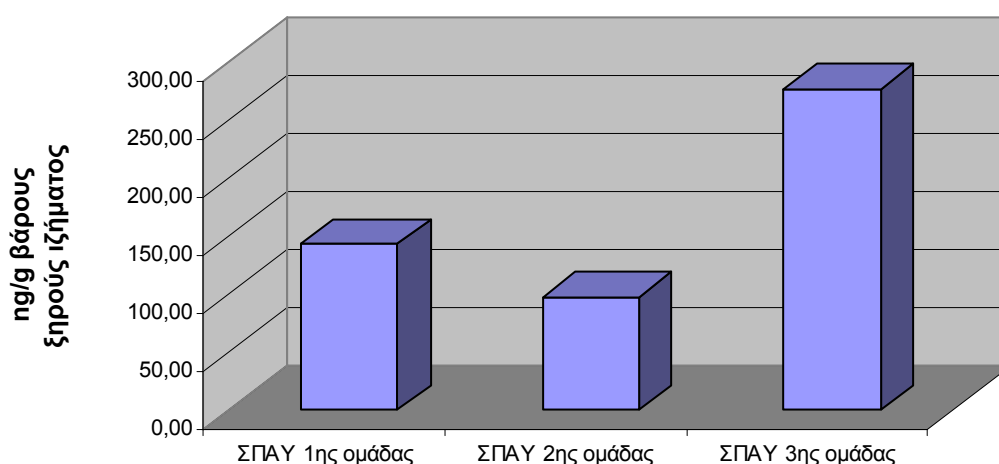
Σχήμα 7.13. Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ σε δείγματα καθιζάνουν υλικού από παγίδες κλουβιών.



Για κάθε ομάδα μικρού, μεσαίου και μεγάλου μοριακού βάρους αντίστοιχα ο ΠΑΥ που εμφανίζεται σε μεγαλύτερη αφθονία είναι το Phenanthrene με 50,26 ng/g ξηρού βάρους ιζήματος, το Fluoranthene με 34,51 ng/g ξηρού βάρους ιζήματος και το Dibenzo(a,h)anthracene με 57,24 ng/g ξηρού βάρους ιζήματος. Οι συγκεντρώσεις των ΣΠΑΥ για κάθε ομάδα παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα όπου και διακρίνεται η υπεροχή των ΠΑΥ υψηλού μοριακού βάρους όπως συνέβη και από την ανάλυση του δείγματος της τροφής.

ΣΠΑΥ	1 <sup>η</sup> ομάδα	2 <sup>η</sup> ομάδα	3 <sup>η</sup> ομάδα
ng/g ξηρού βάρους ιζήματος	142,70	97,58	239,84

Πίνακας 7.8. Συγκεντρώσεις των ΣΠΑΥ (ng/g) για κάθε ομάδα μικρού, μεσαίου και μεγάλου μοριακού βάρους



Σχήμα 7.14. Συγκεντρώσεις των ΣΠΑΥ για κάθε ομάδα μικρού, μεσαίου και μεγάλου μοριακού βάρους

### 7.2.3 Παρουσία των ΠΑΥ στα θαλάσσια ιζήματα :

Οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ από τις αναλύσεις ιζημάτων της περιοχής των δύο ιχθυοκαλλιεργειών εμφανίζουν υψηλές τιμές στα δείγματα της Σητείας όπως και στην περίπτωση των κ-αλκανίων. Αναλυτικά οι συγκεντρώσεις όλων των ΠΑΥ στα επιφανειακά ιζήματα (0-2 cm) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

	Σητεία						Σούνιο					
	(ng/g ξηρού βάρους ιζήματος)						(ng/g ξηρού βάρους ιζήματος)					
	0m	5m	10m	25m	50m	1000m	0m	5m	10m	25m	50m	1000m
<b>Fl</b>	0,89	4,96	4,08	0,70	1,12	0,22	1,14	0,66	4,00	nd	1,60	0,05
<b>Ph</b>	2,96	11,96	13,09	6,37	0,99	0,21	1,87	8,92	4,29	3,73	0,34	0,79
<b>An</b>	nd	4,60	4,54	nd	3,71	0,22	1,88	1,63	nd	nd	0,45	nd
<b>3-Me-Ph</b>	0,55	3,46	2,92	1,79	1,29	0,12	0,30	0,96	nd	1,21	0,07	nd
<b>2-Me-Ph</b>	1,35	10,11	4,81	4,31	3,75	0,09	0,40	1,68	nd	1,61	0,11	0,36
<b>1-Me-Ph</b>	0,65	2,08	3,53	1,49	1,32	0,07	0,32	0,94	nd	1,37	0,07	0,11
<b>4-Me-Ph</b>	0,58	3,68	2,31	1,09	1,07	0,14	0,24	0,71	nd	1,02	0,08	0,16
<b>3,6DMP</b>	nd	0,99	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>2,6DMP</b>	nd	1,08	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>2,7DMP</b>	nd	1,06	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>1,3/2,10/3,9/3,10DMP</b>	15,35	4,38	45,21	7,05	4,22	nd	4,00	0,50	5,62	nd	1,75	0,23
<b>1,6/2,9DMP</b>	nd	1,77	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>1,7DMP</b>	nd	2,19	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>2,3DMP</b>	nd	0,82	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>1,9/4,9DMP</b>	nd	0,67	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>1,8DMP</b>	nd	0,49	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>Fluo</b>	4,97	16,83	2nd	20,12	16,81	1,01	1,52	19,47	10,35	2,36	0,14	0,24
<b>Py</b>	15,86	19,66	13,83	12,65	9,48	0,31	1,69	16,21	13,75	2,15	0,12	0,29
<b>Me-202</b>	2,30	4,61	nd	2,42	1,41	nd	nd	0,67	nd	0,14	nd	nd
<b>Me-202</b>	6,51	6,16	9,96	3,19	1,89	nd	nd	0,54	nd	0,13	nd	nd
<b>Me-202</b>	2,11	3,12	9,52	2,35	1,31	nd	nd	0,46	nd	nd	nd	nd
<b>Re</b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>4H-Cy</b>	nd	1,98	0,47	1,01	5,78	0,02	nd	1,82	nd	2,30	nd	nd
<b>B[a]A</b>	1,97	6,73	3,63	5,00	20,15	0,01	0,70	6,54	0,14	2,85	0,11	0,35
<b>Chr/T</b>	3,74	9,88	3,04	6,37	23,11	0,01	7,55	7,86	0,19	2,99	0,10	0,45
<b>Me-Chr</b>	nd	5,98	10,63	4,97	7,18	nd	nd	0,78	nd	2,97	nd	nd
<b>BbF</b>	nd	15,81	11,70	10,49	1,64	0,04	nd	10,21	0,65	nd	nd	nd
<b>BkF</b>	nd	5,89	5,08	4,32	6,32	0,03	nd	2,75	0,31	nd	nd	nd
<b>BbjkF</b>	nd	nd	1,70	1,85	2,46	0,02	nd	1,35	0,28	nd	nd	nd
<b>BeP</b>	nd	22,57	10,18	12,12	2,37	0,02	nd	5,00	0,35	nd	nd	nd
<b>BaP</b>	nd	17,08	7,29	10,14	11,30	0,02	nd	6,06	0,62	nd	nd	nd
<b>Per</b>	nd	4,09	1,73	2,71	2,46	nd	nd	1,63	nd	nd	nd	nd
<b>Anthr</b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>IP</b>	nd	19,57	1,44	19,34	nd	nd	nd	3,76	0,73	nd	nd	nd
<b>D(ah)An</b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,91	nd	nd	nd
<b>BghiP</b>	nd	25,13	6,93	17,27	nd	nd	nd	9,52	1,11	nd	nd	nd
<b>Cor</b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

ΣΠΑΥ (ng/g ξηρού βάρους ιζήματος)	0m	5m	10m	25m	50m	1000m
<b>Σητεία</b>	59,81	239,39	197,62	159,11	131,14	2,58
<b>Σούνιο</b>	21,63	104,63	43,31	24,83	4,94	3,02

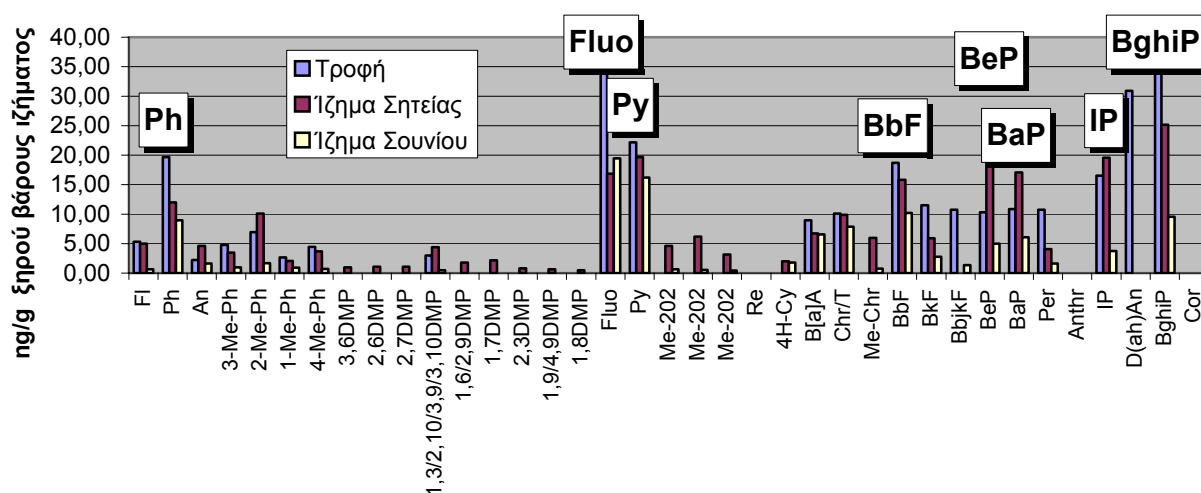
Πίνακας 7.9. Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ (ng/g) στα επιφανειακά θαλάσσια ιζήματα.

Όπως και στα αποτελέσματα των αναλύσεων στα κ-αλκάνια, έτσι και εδώ παρατηρούνται τα μεγαλύτερα επίπεδα συγκεντρώσεων ΠΑΥ στα επιφανειακά δείγματα όπου απέχουν 5 m από τις ιχθυοκαλλιέργειες ενώ οι συγκεντρώσεις των

ΣΠΑΥ στα δείγματα του σταθμού ελέγχου (1000 m) είναι ιδιαίτερα χαμηλές. Η συγκέντρωση των ΣΠΑΥ στο σταθμό ελέγχου της Σητείας (2,58 ng/g) έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Tsarakis et al. 2002 με τιμή συγκέντρωσης ΣΠΑΥ 2,22 ng/g από την ίδια περιοχή δειγματοληψίας.

Τα επίπεδα συγκεντρώσεων ΣΠΑΥ της Σητείας είναι λίγο υψηλότερα, ενώ του Σουνίου λίγο χαμηλότερα από αυτά αναλύσεων σε παράκτια ιζήματα του Κρητικού πελάγους των Gogou et al., 2000, όπου κυμαίνονται από 14,6 μέχρι 158,5 ng/g (Σ28ΠΑΥ) και των Marcomini et al., 1986 στην Ανδριατική θάλασσα (12-174 ng/g). Αρκετά υψηλότερα επίπεδα ΣΠΑΥ (>600 ng/g) προσδιορίστηκαν σε περιοχές κοντά σε ιχθυοκαλλιέργεια και αστικά κέντρα στην Κίνα από τους Zhou et al., 2003. Οι συγκεντρώσεις των ΣΠΑΥ και των δύο ιχθυοκαλλιεργειών είναι ιδιαίτερα χαμηλές σε σχέση με αυτές βιομηχανικών περιοχών. Μελέτη των Tsarakis et al., 2002, κοντά σε μεγάλα διυλιστήρια της Ελλάδας προσδιόρισαν τα επίπεδα συγκεντρώσεων ΣΠΑΥ στα 1056,21 ng/g, ενώ σε αστικές περιοχές όπως τη Βαρκελώνη και τη Βαλένθια οι συγκεντρώσεις ανέρχονταν στα 2313 ng/g σύμφωνα με τους Grimalt et al., 1984. Ακόμα μεγαλύτερες τιμές εμφανίζονται στις εκβολές των ποταμών Rhone και Ebro κοντά σε βιομηχανικές περιοχές στη βοριοδυτική Μεσόγειο, 6500 ng/g (Lipiatou and Sailot, 1991, Bouloubassi and Saliot, 1993). Η πηγή των ΣΠΑΥ υψηλής συγκέντρωσης είναι κυρίως ανθρωπογενής.

Η παρουσία μεγαλύτερων συγκεντρώσεων στα 5 m ενισχύει το συμπέρασμα ότι τα θαλάσσια ρεύματα παρασύρουν τα υπολείμματα της τροφής από το σημείο των κλουβιών και τα εναποθέτουν σε απόσταση 5 m από αυτά όπως και στην περίπτωση των κ-αλκανίων.

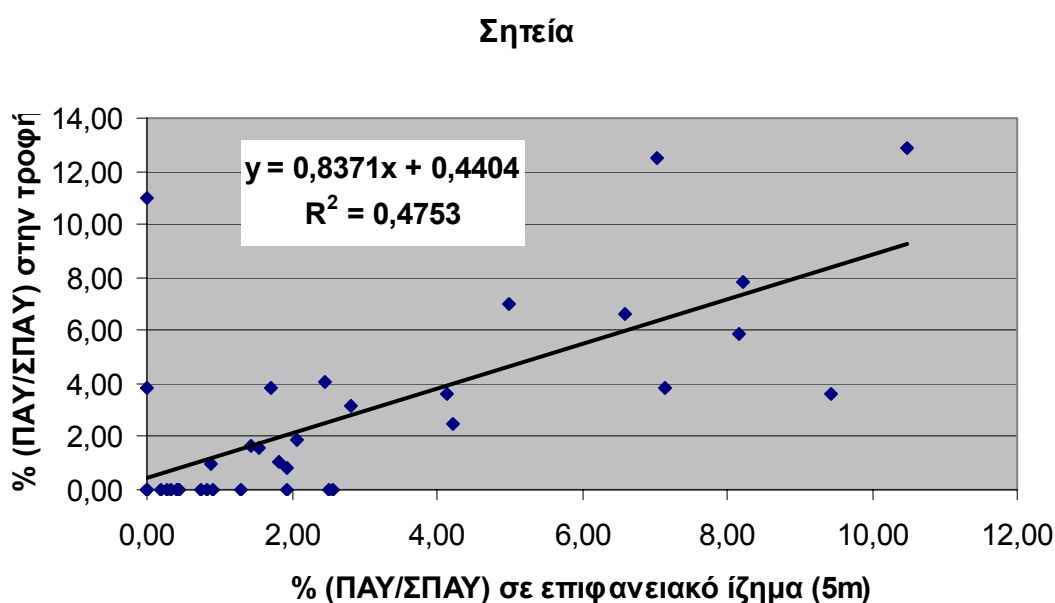


**Σχήμα 7.15.** Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ σε δείγματα τροφής και επιφανειακών ιζημάτων (0-2 cm) απόστασης 5 m από της ιχθυοκαλλιέργειες Σητείας και Σουνίου.

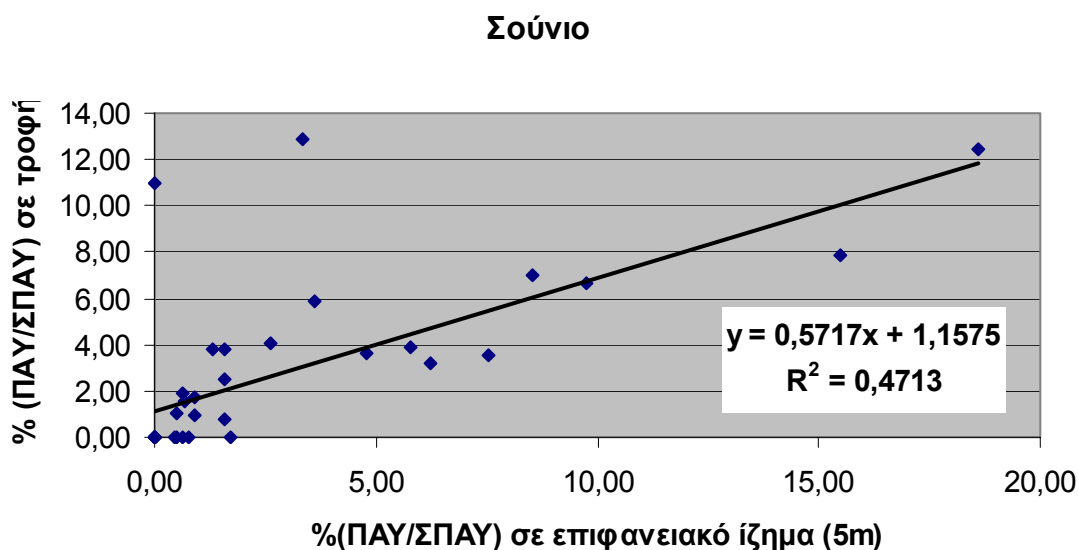
Στο σχήμα 7.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όλων των ΠΑΥ αναλυτικά, τα οποία ανιχνεύτηκαν στο δείγμα της τροφής και στα επιφανειακά ιζήματα (0-2 cm) των δύο ιχθυοκαλλιεργειών απόστασης 5 m από αυτές.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω γράφημα σχεδόν όλοι οι ΠΑΥ υψηλής συγκέντρωσης (Ph, Fluo, Py, BbF, BeP, BaP, IP, BghiP) που ανιχνεύονται στη τροφή, εμφανίζονται και στα ιζήματα των δύο ιχθυοκαλλιεργειών. Αυτό ενισχύει την άποψη ότι η μόλυνση των ιχθυοκαλλιεργειών προκύπτει από την τροφή η οποία χρησιμοποιείται για την εκτροφή των ψαριών.

Το % ποσοστό της συγκέντρωσης κάθε ΠΑΥ προς τη συνολική συγκέντρωσή τους στα επιφανειακά ιζήματα απόστασης 5 m από τις ιχθυοκαλλιέργειες παρουσιάζει αρκετά καλή συσχέτιση με το αντίστοιχο ποσοστό των συγκεντρώσεων της τροφής. Η συσχέτιση επιβεβαιώνεται με τις τιμές του συντελεστή  $r$ , όπου τόσο στην περίπτωση των ιζημάτων της Σητείας, όσο και του Σουνίου, είναι  $<0,05$ .



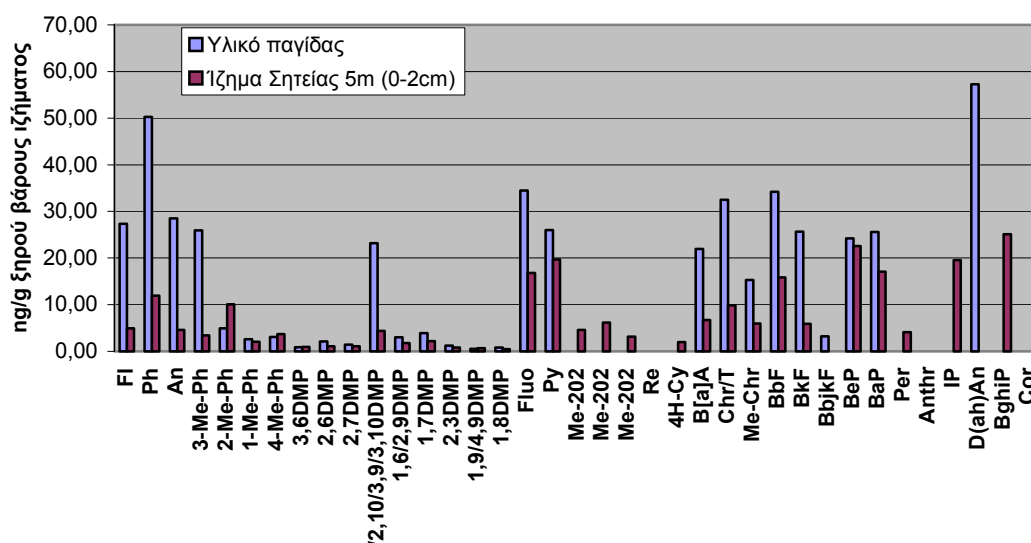
**Σχήμα 7.16.** Συσχέτιση του % ποσοστού συγκέντρωσης των ΠΑΥ/ΣΠΑΥ επιφανειακών δειγμάτων της Σητείας με το αντίστοιχο ποσοστό των συγκεντρώσεων της τροφής.



**Σχήμα 7.17.** Συσχέτιση του % ποσοστού συγκέντρωσης των ΠΑΥ/ΣΠΑΥ επιφανειακών δειγμάτων του Σουνίου με το αντίστοιχο ποσοστό των συγκεντρώσεων της τροφής.

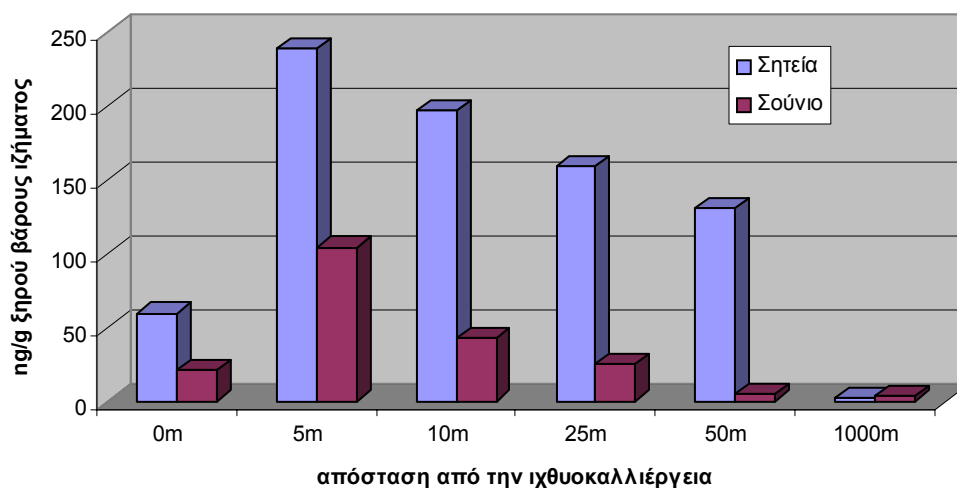
Υψηλές συγκεντρώσεις των Ph (11,55 ng/g), Fluo (11,07 ng/g) και Py (12,03 ng/g) έχουν επίσης βρεθεί από τους Webster et al., 2001 σε δείγματα κοντά σε ιχθυοκαλλιέργειες στη Σκοτία. Οι συγκεντρώσεις αυτές συγκλίνουν αρκετά με τις τιμές που βρέθηκαν στα επιφανειακά δείγματα της Σητείας απόστασης 5 m από τη μονάδα. Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων των Fluo, Py, BeP, BaP, IP και BghiP υποδηλώνει την πυρολυτική προέλευση των ΠΑΥ (Gogou, 2000).

Στη συνέχεια πραγματοποιείται σύγκριση των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ μεταξύ παγίδας από τα κλουβιά της Σητείας και επιφανειακού ιζήματος από την ίδια ιχθυοκαλλιέργεια σε απόσταση 5 m όπου και παρασύρονται τα υπολείμματα της τροφής.



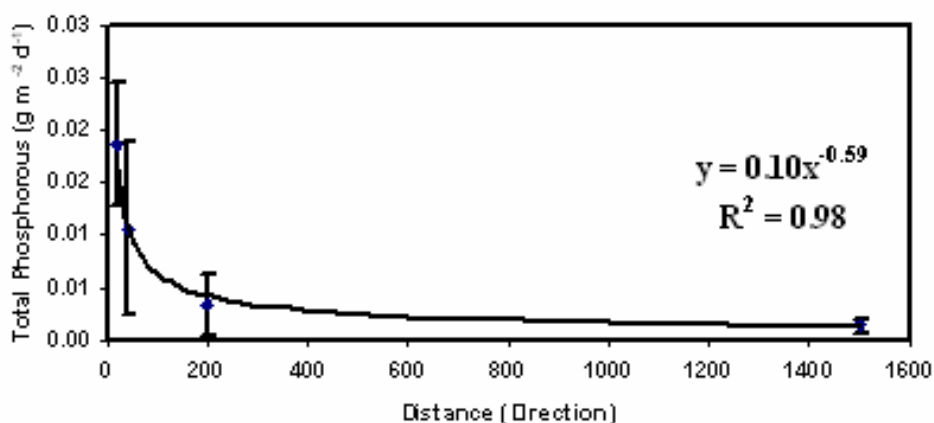
**Σχήμα 7.18.** Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ από υλικό παγίδας και επιφανειακού ιζήματος (0-2 cm) απόστασης 5 m από την ιχθυοκαλλιέργεια της Σητείας.

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ (ΣΠΑΥ) για τα επιφανειακά ιζήματα των ιχθυοκαλλιέργειών καθώς και για συγκεκριμένες αποστάσεις από αυτές αποδεικνύοντας όλα τα παραπάνω που αναφέρθηκαν.



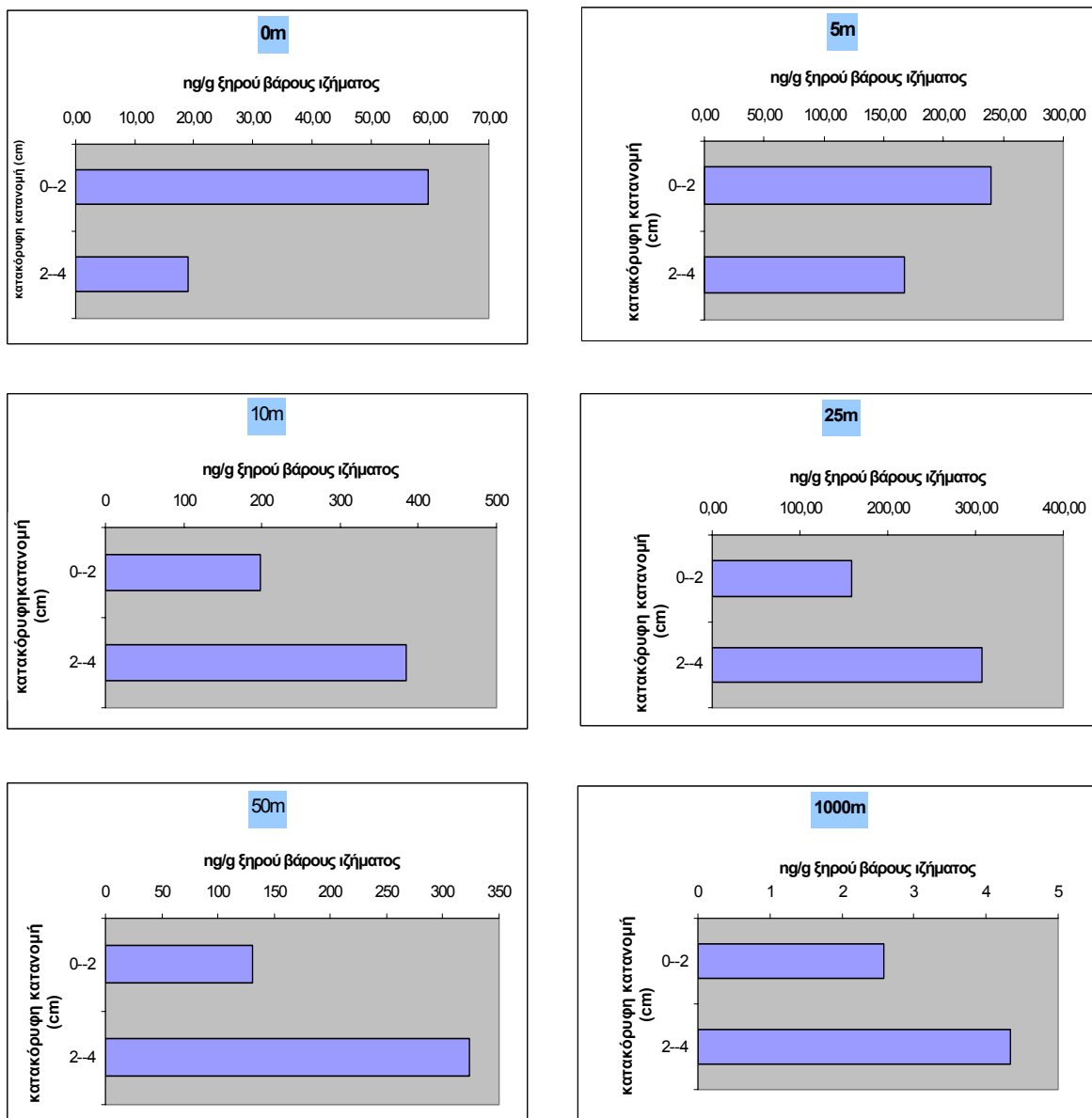
**Σχήμα 7.19.** Συγκεντρώσεις των ΣΠΑΥ επιφανειακών δειγμάτων.

Οι συγκεντρώσεις των ΣΠΑΥ μειώνονται όσο απομακρυνόμαστε από την ιχθυοκαλλιέργεια. Επομένως το οργανικό υλικό όπου πέφτει από τα κλουβιά φτάνει μέχρι και την απόσταση των 50 m από αυτά. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα των Tsarakis et al., 2004 για την οριζόντια κατανομή του φωσφόρου, ο οποίο συσχετίζεται άμεσα με το οργανικό υλικό, από τα κλουβιά ιχθυοκαλλιέργειας στο Σούνιο.



**Σχήμα 7.20.** Τσαπάκης 2004.

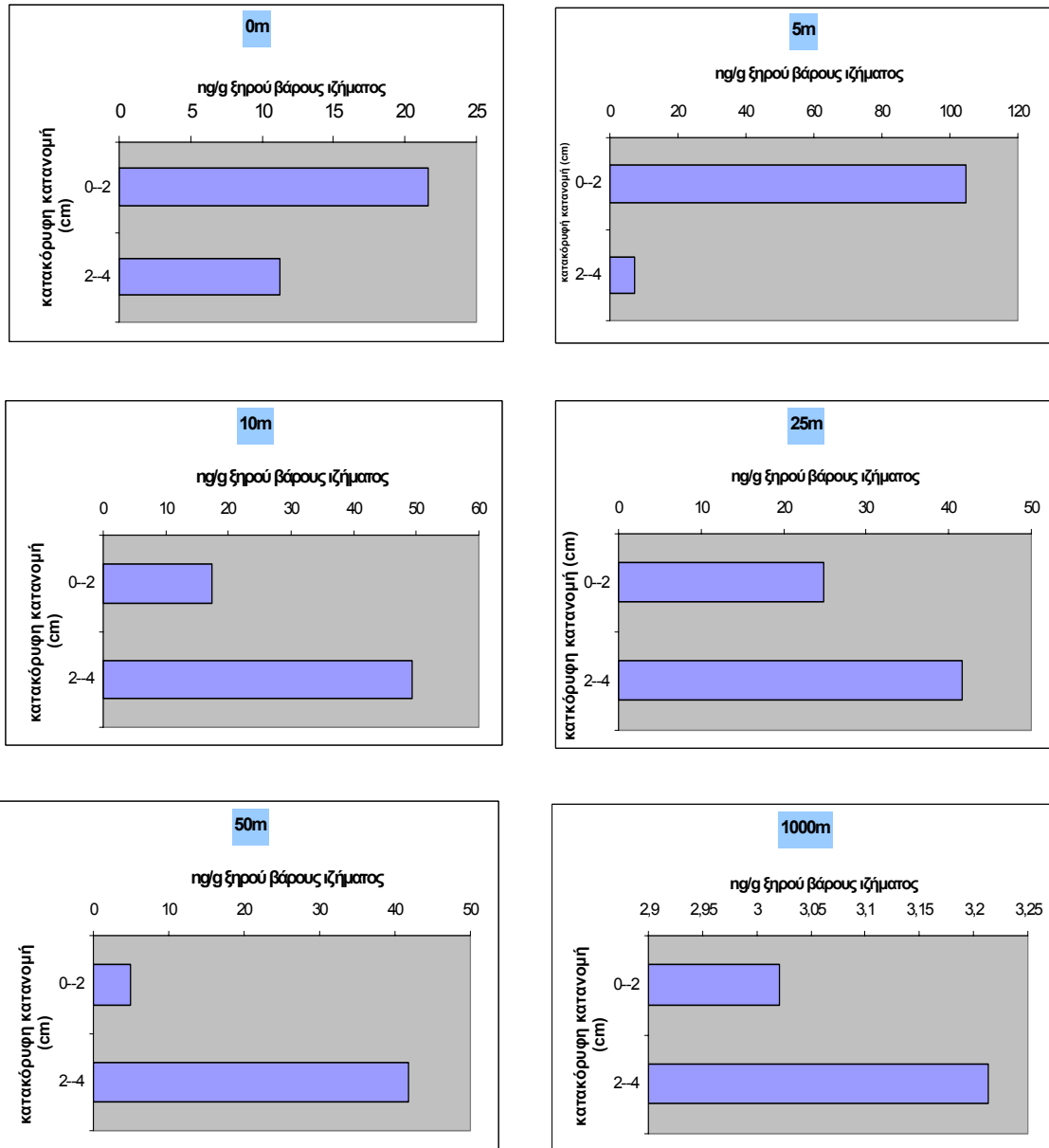
Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα των ΣΠΑΥ σε κατακόρυφη κατανομή (0-2 cm και 2-4 cm) για τα δείγματα όλων των αποστάσεων από την ιχθυοκαλλιέργεια της Σητείας.



**Σχήμα 7.21.** Κατακόρυφη και οριζόντια κατανομή των ΣΠΑΥ στα ιζήματα της ιχθυοκαλλιέργειας της Σητείας.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω γραφήματα στο σημείο της ιχθυοκαλλιέργειας και σε μικρή απόσταση από αυτήν (5 m) οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ είναι υψηλότερες στην επιφάνεια του ιζήματος. Όσο απομακρυνόμαστε από την ιχθυοκαλλιέργεια εκτός από την μείωση των συγκεντρώσεων παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ στα βαθύτερα στρώματα.

Τα ίδια αποτελέσματα προκύπτουν και από τις αναλύσεις των ιζημάτων από την ιχθυοκαλλιέργεια του Σουνίου. Τα αποτελέσματα αυτά διαφαίνονται στα παρακάτω γραφήματα.



**Σχήμα 7.22.** Κατακόρυφη και οριζόντια κατανομή των ΣΠΑΥ στα ιζήματα της ιχθυοκαλλιέργειας του Σουνίου.



### 7.2.4 Διαγνωστικοί λόγοι:

Οι διαγνωστικοί λόγοι λειτουργούν ως μέσο κατανόησης των πηγών προέλευσης των ΠΑΥ στα θαλάσσια ιζήματα.

Τροφή		Πίνακας 7.10. Διαγνωστικοί λόγοι ΠΑΥ.					
An/(An+Ph)	0,10						
Fluo/(Fluo+Py)	0,61						
IP/IP+BghiP	0,31						
ΣMePh/Ph	0,95						
Σητεία	0m	5m	10m	25m	50m	1000m	
An/(An+Ph)	nd	0,28	0,30	nd	0,38	0,51	
F/uo(Fluo+Py)	0,24	0,73	0,59	0,61	0,64	0,77	
IP/IP+BghiP	nd	0,44	0,17	0,53	nd	nd	
ΣMePh/Ph	1,06	1,62	1,04	1,36	nd	2,02	
Σούνιο	0m	5m	10m	25m	50m	1000m	
An/(An+Ph)	0,50	0,15	nd	nd	0,57	nd	
Fluo/(Fluo+Py)	0,47	0,55	0,43	0,52	0,55	0,45	
IP/IP+BghiP	nd	0,52	0,40	nd	nd	nd	
ΣMePh/Ph	0,68	0,48	nd	1,40	0,95	0,79	

Ο λόγος του ανθρακενίου προς το άθροισμα ανθρακενίου και φαινανθρενίου [An/(An+Ph)] κυμαίνεται τόσο για την τροφή (0,10), όσο και για τα θαλάσσια ιζήματα (0,15-0,57) πάνω από την τιμή 0,1 (0,1-0,51) κάτι που δηλώνει πυρογενή προέλευση των ΠΑΥ. Η ίδια πηγή προέλευσης προκύπτει και από τις τιμές των υπόλοιπων διαγνωστικών λόγων, Fluo/(Fluo+Py)>0,4, IP/(IP+BghiP)>0,5. Έτσι ο λόγος του φλουορανθένιου προς το άθροισμα φλουορανθένιου και πυρένιου στην τροφή έχει τιμή 0,61 ενώ στα ιζήματα από 0,24-0,77. Ο λόγος του ίνδενο(1,2,3-cd)πυρένιου προς το άθροισμα ίνδενο(1,2,3-cd)πυρένιο και βένζο(ghi)πυρένιο στη τροφή έχει τιμή 0,31 ενώ στα ιζήματα από 0,17 μέχρι 0,53. Τέλος ο λόγος των μεθυλφαινανθρενίων προς το φαινανθρένιο στην τροφή έχει τιμή 0,95 και στα ιζήματα από 0,48 μέχρι 7,50 το οποίο δηλώνει μια μικρή συνεισφορά και πετρογενών πηγών.

Με βάση τις τιμές όπου εμφανίζονται οι παραπάνω διαγνωστικοί λόγοι προκύπτει ότι η πηγή των ΠΑΥ που ανιχνεύτηκαν στην τροφή και στα ιζήματα των ιχθυοκαλλιεργειών είναι κυρίως πυρογενούς προέλευσης σύμφωνα με τον πίνακα 3.3.

### 7.3 Αποτελέσματα Οργανικού Υλικού (LOI):

Οι τιμές του ολικού οργανικού υλικού που προέκυψαν με βάση τη σχέση 6.4 παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

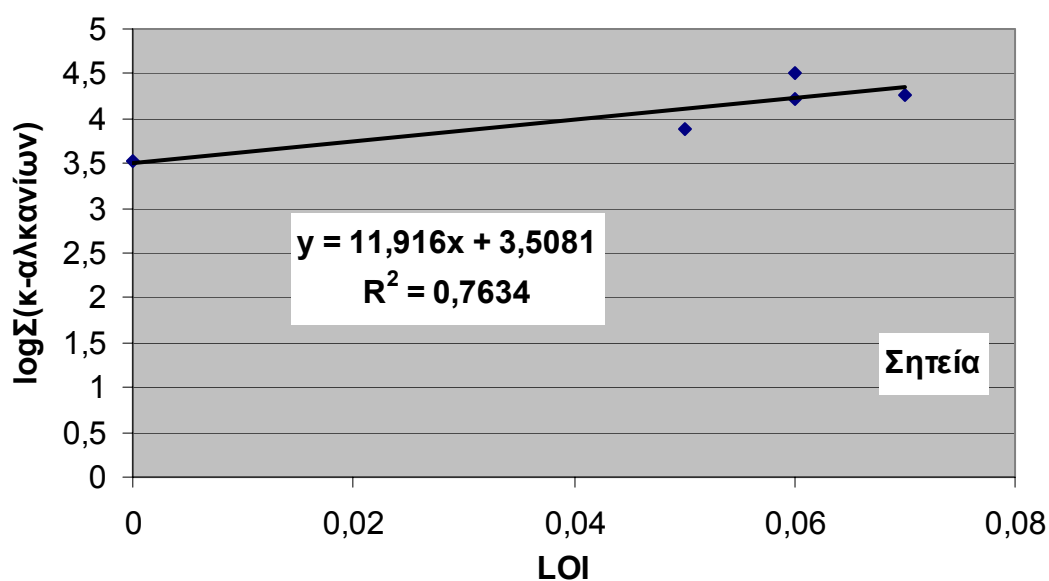
(Σητεία)	LOI %			
	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm
0m	6	3	4	7
5m	6	5	7	7
10m	7	6	6	7
25m	5	4	3	4
50m	6	4	5	4
1000m	0,5	1	1	1
(Σούνιο)	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm
0m	3	4	-	-
5m	2	3	2	-
10m	3	4	4	4
25m	3	1	2	2
50m	3	3	4	2
1000m	3	2	-	-

- : τα δείγματα αυτά δεν ήταν διαθέσιμα

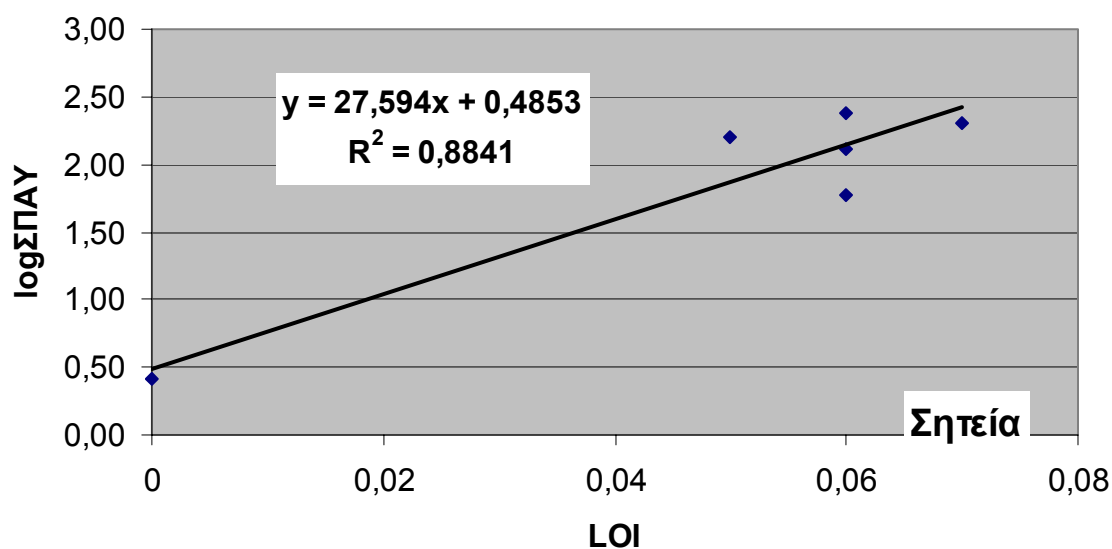
Πίνακας 7.11. Συγκεντρώσεις % του οργανικού υλικού.

Σύμφωνα με τις παραπάνω τιμές το ολικό οργανικό υλικό εμφανίζει ομοιόμορφη κατανομή σε όλα τα δείγματα οριζόντιας και κατακόρυφης απομάκρυνσης από τις ιχθυοκαλλιέργειες με υψηλότερα ποσοστά στη Σητεία (3-7% LOI) σε σχέση με το Σούνιο (1-4%LOI) όπως και στην περίπτωση των κ-αλκανίων και των ΠΑΥ. Χαμηλότερα ποσοστά οργανικού υλικού εμφανίζουν όπως ήταν αναμενόμενο στις περιοχές των σταθμών ελέγχου με τις τιμές του σταθμού ελέγχου στο Σούνιο (2-3%) να βρίσκονται κοντά σε αυτές των F.J. Gonzalez-Vila et al.,1996 στη νοτιοδυτική Ισπανία.

Το LOI εμφανίζει καλή συσχέτιση τόσο με κ-αλκάνια, όσο και με τα ΠΑΥ όπως φαίνεται και από τα παρακάτω διαγράμματα στην περίπτωση των ιζημάτων της περιοχής της Σητείας. Ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  μεταξύ του οργανικού υλικού (LOI) και του λογαρίθμου της συνολικής συγκέντρωσης των κ-αλκανίων στα επιφανειακά δείγματα της Σητείας ήταν 0,76 ( $p < 0,05$ ), ενώ στην περίπτωση των ΠΑΥ 0,88 ( $p < 0,05$ ). Καλή συσχέτιση δεν εμφάνισαν τα δείγματα του Σουνίου (κ-αλκάνια:  $R^2=0,43$ , ΠΑΥ:  $R^2=0,37$ ) πιθανότατα γιατί η παρουσία του οργανικού υλικού να οφείλεται κυρίως σε διάφορους πλανκτονικούς οργανισμούς.



**Σχήμα 7.23.** Συσχέτιση του οργανικού υλικού (g/g ιζήματος) με το δεκαδικό λογάριθμο της συνολικής συγκέντρωσης των κ-αλκανίων επιφανειακών δειγμάτων της Σητείας.



**Σχήμα 7.25.** Συσχέτιση του οργανικού υλικού (g/g ιζήματος) με το δεκαδικό λογάριθμο της συνολικής συγκέντρωσης των ΠΑΥ επιφανειακών δειγμάτων της Σητείας.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων και των ΠΑΥ κανονικοποιημένες ως προς το οργανικό υλικό.

	Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων (μg/g οργανικού υλικού) επιφανειακών ιζημάτων										
	Σητεία					Σούνιο					
	0m	5m	10m	25m	1000m	0m	5m	10m	25m	50m	1000m
<b>C10</b>	0,00	0,77	2,05	0,64	0,00	0,58	2,89	0,00	9,98	0,00	0,32
<b>C11</b>	7,98	0,67	2,34	0,57	0,00	1,24	2,30	0,00	3,80	0,00	0,48
<b>C12</b>	5,25	0,71	0,33	0,99	0,00	2,15	8,59	0,00	0,74	2,28	2,25
<b>C13</b>	4,55	1,14	0,40	0,40	0,00	1,42	3,67	0,00	0,67	0,70	0,24
<b>C14</b>	4,89	7,95	2,51	3,34	7,94	1,92	43,08	0,00	3,30	2,74	1,62
<b>C15</b>	6,42	7,72	2,28	2,35	5,94	3,42	16,38	0,00	3,37	2,33	5,48
<b>C16</b>	9,23	16,16	6,21	10,20	39,65	11,84	31,22	8,02	9,63	4,63	5,23
<b>C17</b>	18,86	28,43	9,04	16,71	17,74	16,06	56,97	22,86	16,67	9,61	8,18
<b>C18</b>	16,07	20,28	8,14	14,97	52,64	12,84	24,50	13,49	10,71	7,97	6,76
<b>C19</b>	15,95	0,00	0,00	0,00	8,07	11,12	16,92	0,00	14,54	0,00	0,63
<b>C20</b>	18,15	10,92	6,61	0,00	11,27	9,57	25,41	25,05	9,24	9,48	2,00
<b>C21</b>	16,60	16,35	6,23	11,23	10,43	3,45	24,44	5,57	11,30	0,00	1,08
<b>C22</b>	16,62	18,20	8,63	11,33	41,15	5,27	26,28	2,62	8,17	8,28	2,54
<b>C23</b>	7,16	8,64	6,29	7,82	22,46	3,91	8,40	2,59	9,29	3,58	1,25
<b>C24</b>	12,62	24,85	5,55	4,09	25,83	3,32	7,42	4,99	8,56	4,03	0,74
<b>C25</b>	6,11	29,13	7,83	6,46	21,36	3,90	7,04	3,98	4,53	5,78	1,26
<b>C26</b>	4,51	30,04	15,50	7,71	49,44	4,33	8,46	3,04	4,25	4,63	1,53
<b>C27</b>	3,76	34,85	18,02	5,53	30,69	5,02	14,17	6,24	6,68	6,94	1,65
<b>C28</b>	7,55	54,39	22,45	9,31	64,47	6,72	31,12	11,82	9,35	8,48	2,15
<b>C29</b>	15,24	46,20	24,81	8,96	54,61	9,35	53,41	19,16	14,04	10,56	1,60
<b>C30</b>	11,08	28,96	23,44	7,21	60,05	8,46	47,14	19,31	9,04	8,09	1,18
<b>C31</b>	14,63	60,45	28,33	10,95	54,55	6,94	73,75	29,41	17,04	11,27	2,01
<b>C32</b>	10,60	23,41	15,25	2,75	34,14	5,98	30,70	9,91	6,77	4,74	1,00
<b>C33</b>	16,32	69,39	37,18	12,92	24,20	5,40	21,37	14,86	11,95	5,27	1,02
<b>C34</b>	8,63	0,00	0,00	0,00	14,41	1,72	5,40	5,45	2,73	1,63	1,22
<b>C35</b>	11,40	0,00	0,00	0,00	22,27	3,10	3,63	5,91	5,08	1,60	1,04
<b>Σκ-αλκάνια</b>	270,20	539,61	259,42	156,45	673,33	149,01	594,66	214,26	211,44	124,62	54,47

Πίνακας 7.12. Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων (μg/g οργανικού υλικού) σε επιφανειακά ιζήματα ιχθυοκαλλιεργειών.

Πίνακας 7.13. Συγκεντρώσεις ΠΑΥ (ng/g οργανικού υλικού) σε επιφανειακά ιζήματα ιχθυοκαλλιεργειών.

	Συγκεντρώσεις ΠΑΥ (ng/g οργανικού υλικού) επιφανειακών ιζημάτων											
	Σητεία						Σούνιο					
	0m	5m	10m	25m	50m	1000m	0m	5m	10m	25m	50m	1000m
FI	14,90	82,69	58,24	14,10	18,64	44,55	37,99	33,19	133,47	0,00	53,26	1,77
Ph	49,38	199,40	186,97	127,35	16,51	42,82	62,27	446,18	142,92	124,36	11,48	26,34
An	0,00	76,65	64,92	0,00	61,83	44,04	62,77	81,72	0,00	0,00	15,08	0,00
3-Me-Ph	9,20	57,64	41,70	35,78	21,52	24,51	10,08	48,21	0,00	40,19	2,27	0,00
2-Me-Ph	22,43	168,47	68,65	86,22	62,50	18,86	13,37	83,76	0,00	53,66	3,83	11,84
1-Me-Ph	10,88	34,67	50,40	29,72	21,95	14,78	10,61	46,79	0,00	45,71	2,18	3,56
4-Me-Ph	9,63	61,30	33,05	21,81	17,86	28,45	7,98	35,37	0,00	34,15	2,60	5,42
3,6DMP	0,00	16,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2,6DMP	0,00	18,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2,7DMP	0,00	17,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	255,83	72,97	645,84	141,03	70,41	0,00	133,46	25,17	187,20	0,00	58,18	7,58
1,6/2,9DMP	0,00	29,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,7DMP	0,00	36,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2,3DMP	0,00	13,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,9/4,9DMP	0,00	11,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,8DMP	0,00	8,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluo	82,86	280,50	285,74	402,45	280,23	202,28	50,68	973,46	345,10	78,52	4,72	8,01
Py	264,35	327,74	197,54	252,92	157,94	61,59	56,33	810,32	458,47	71,83	3,92	9,70
Me-202	38,30	76,79	0,00	48,45	23,53	0,00	0,00	33,26	0,00	4,64	0,00	0,00
Me-202	108,58	102,73	142,33	63,79	31,49	0,00	0,00	27,11	0,00	4,47	0,00	0,00
Me-202	35,20	52,04	135,99	46,92	21,83	0,00	0,00	22,84	0,00	0,00	0,00	0,00
Re	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4H-Cy	0,00	33,04	6,67	20,23	96,30	4,94	0,00	90,76	0,00	76,60	0,00	0,00
B[a]A	32,90	112,13	51,91	99,95	335,85	2,36	23,50	326,94	4,73	95,05	3,66	11,58
Chr/T	62,36	164,64	43,38	127,42	385,25	1,67	251,80	393,24	6,41	99,81	3,43	14,88
Me-Chr	0,00	99,68	151,83	99,42	119,60	0,00	0,00	39,18	0,00	98,84	0,00	0,00
BbF	0,00	263,51	167,09	209,87	27,40	7,44	0,00	510,71	21,78	0,00	0,00	0,00
BkF	0,00	98,20	72,55	86,37	105,31	5,95	0,00	137,33	10,35	0,00	0,00	0,00

Συνέχεια πίνακα 7.13

<b>BbjkF</b>	0,00	0,00	24,35	36,92	40,98	3,43	0,00	67,38	9,41	0,00	0,00	0,00
<b>BeP</b>	0,00	376,22	145,41	242,32	39,44	3,01	0,00	250,05	11,75	0,00	0,00	0,00
<b>BaP</b>	0,00	284,59	104,17	202,87	188,28	4,55	0,00	302,88	20,53	0,00	0,00	0,00
<b>Per</b>	0,00	68,09	24,71	54,17	41,00	0,00	0,00	81,66	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Anthr</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>IP</b>	0,00	326,19	20,61	386,88	0,00	0,00	0,00	188,03	24,30	0,00	0,00	0,00
<b>D(ah)An</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	30,44	0,00	0,00	0,00
<b>BghiP</b>	0,00	418,77	99,06	345,31	0,00	0,00	0,00	175,82	36,97	0,00	0,00	0,00
<b>Cor</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>ΣΠΑΥ</b>	996,80	3989,76	2823,11	3182,28	2185,63	515,24	720,86	5231,33	1443,83	827,83	164,61	100,69

## 8 Συμπεράσματα:

---

---

Οι αλειφατικοί και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) αποτελούν δύο σημαντικές κατηγορίες οργανικών ρυπαντών στα θαλάσσια ιζήματα των ιχθυοκαλλιεργειών. Η παρουσία τους εντοπίστηκε στην τροφή η οποία χρησιμοποιείται στις δύο ιχθυοκαλλιέργειες και μάλιστα σε υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων, προκαλώντας πιθανότατα συνεισφορά στη ρύπανση των ιζημάτων. Οι συγκεντρώσεις και των δύο ρυπαντών βρέθηκαν σε υψηλότερα επίπεδα στα ιζήματα της ιχθυοκαλλιέργειας στη Σητεία σε σχέση με αυτήν του Σουνίου, με τη μέγιστη αφθονία τους να εμφανίζεται σε απόσταση 5 m και από τις δύο μονάδες.

Αναλυτικότερα τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας είναι τα παρακάτω:

### 8.1 Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες:

Η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανίων στην τροφή βρέθηκε αρκετά υψηλή στα 59,79 μg/g βάρους ξηρής τροφής με τη μεγαλύτερη αφθονία να εμφανίζουν τα κ-αλκάνια C<sub>17</sub> (4,32 μg/g), C<sub>29</sub> (5,59 μg/g) και C<sub>31</sub> (5,50 μg/g). Η αφθονία των συγκεκριμένων μελών υποδηλώνει βιογενή πηγή προέλευσης και πιο συγκεκριμένα συνεισφορά χερσαίων και θαλάσσιων κ-αλκανίων. Με βάση την ετήσια κατανάλωση τροφής στην ιχθυοκαλλιέργεια του Σουνίου η οποία ανέρχεται στους 640 tones, υπολογίζεται η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανίων που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον στη συγκεκριμένη μονάδα στα 38,4 kg ετησίως.

Η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανίων στο δείγμα της παγίδας ιζήματος από τα κλουβιά είναι και αυτή υψηλή (362,24 μg/g ξηρού βάρους ιζήματος), δεν εμφανίζει όμως την ίδια κατανομή με την τροφή. Στο δείγμα της παγίδας υπάρχει αφθονία του μέλους των κ-αλκανίων C<sub>28</sub>. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν αναμενόμενα καθώς το υλικό της παγίδας δεν περιείχε υπολείμματα τροφής μιας και η συλλογή του πραγματοποιήθηκε πριν τη ρήψη αυτής στα κλουβιά.

Στα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών ελέγχου τα επίπεδα συγκεντρώσεων βρέθηκαν αρκετά χαμηλότερα στα 3,37 μg/g για τη Σητεία και στα 1,63 μg/g για το Σούνιο. Τα ομόλογα μεγαλύτερης αφθονίας είναι όμοια με αυτά που εμφανίστηκαν στα δείγμα της τροφής (C<sub>17</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub>). Υψηλότερες ήταν οι συνολικές συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων στα επιφανειακά ιζήματα των ιχθυοκαλλιεργειών, ενώ τα μεγαλύτερα ποσοστά εμφανίστηκαν σε απόσταση 5 m από τις μονάδες, πιθανότατα λόγω ρευμάτων που παρασέρνουν το οργανικό υλικό από τα κλουβιά. Συγκεκριμένα στη

Σητεία προσδιορίσθηκαν 32,38  $\mu\text{g/g}$   $\Sigma(\kappa\text{-αλκανίων})$  και στο Σούνιο 11,89  $\mu\text{g/g}$   $\Sigma(\kappa\text{-αλκανίων})$ . Τα ποσοστά αυτά θεωρούνται υψηλά καθώς είναι στο ίδιο επίπεδο με αποτελέσματα ερευνών κοντά σε περιοχές με βιομηχανική ρύπανση. Όσον αφορά την κατακόρυφη κατανομή, στα δείγματα της Σητείας προσδιορίστηκαν μεγαλύτερα ποσοστά συγκεντρώσεων  $\Sigma(\kappa\text{-αλκανίων})$  στα επιφανειακά δείγματα (0-2 cm) σε σχέση με τα δείγματα απόσταση 2-4 cm από την επιφάνεια. Στα ιζήματα του Σουνίου δεν εμφανίστηκε αντίστοιχη ομοιόμορφη κατακόρυφη κατανομή των συγκεντρώσεων  $\Sigma(\kappa\text{-αλκανίων})$ . Η πηγή προέλευσης των  $\kappa\text{-αλκανίων}$  σύμφωνα με την αφθονία των ομολόγων  $C_{17}$ ,  $C_{29}$ ,  $C_{31}$  είναι βιογενής (χερσαία και θαλάσσια).

Μια μικρή συνεισφορά και ανθρωπογενών πηγών εμφανίζεται λόγω της απουσίας προτίμησης των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων. Η εμφάνιση μη διαχωριζόμενου μίγματος υδρογονανθράκων τόσο στην τροφή όσο και στα ιζήματα των ιχθυοκαλλιεργειών, αποδίδεται και αυτή στην παρουσία  $\kappa\text{-αλκανίων}$  ανθρωπογενούς προέλευσης, πιθανότατα πετρελαϊκών προϊόντων και υπολειμμάτων στα συστατικά της τροφής και στα ιζήματα.

## **8.2 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες:**

Η συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ στην τροφή βρέθηκε αρκετά υψηλή στα 281,73  $\text{ng/g}$  βάρους ξηρής τροφής με τη μεγαλύτερη αφθονία να εμφανίζουν τα ομόλογα Ph, Fluo, Py, Bbk, BeP, BaP, IP, DahAn και BghiP. Η αφθονία των περισσότερων παραπάνω ΠΑΥ υποδηλώνει πυρολυτική πηγή προέλευσης. Παρατηρήθηκε επίσης η αυξημένη εμφάνιση των ΠΑΥ υψηλού μοριακού βάρους (>226). Με βάση την ετήσια κατανάλωση τροφής στην ιχθυοκαλλιέργεια του Σουνίου η οποία ανέρχεται στους 640 tones, υπολογίζεται η συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον στη συγκεκριμένη μονάδα στα 180,5 g ετησίως.

Η συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ στα δείγμα της παγίδας ιζήματος από τα κλουβιά είναι και αυτή υψηλή (480,12  $\text{ng/g}$  ξηρού βάρους ιζήματος), δεν εμφανίζει όμως την ίδια κατανομή με την τροφή. Στο δείγμα της παγίδας υπάρχει αφθονία των μελών Ph, 1,3/2,10/3,9/3,10DMP, Fluo, Py, Chr, BbF, IP και DahAn. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν αναμενόμενα καθώς το υλικό της παγίδας δεν περιείχε υπολείμματα τροφής μιας και η συλλογή του πραγματοποιήθηκε πριν τη ρήψη αυτής στα κλουβιά.



Ιδιαίτερα χαμηλές ήταν οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ από τα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών ελέγχου 2,58 ng/g στη Σητεία και 3,02 ng/g στο Σούνιο. Υψηλότερες ήταν οι συνολικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στα ιζήματα των ιχθυοκαλλιεργειών με τις μέγιστες να εμφανίζονται σε απόσταση 5m από αυτές λόγω ρευμάτων, όπως και στην περίπτωση των αλειφατικών υδρογονανθράκων. Η ρύπανση είναι και εδώ εντονότερη στη Σητεία (239,39 ng/g) σε σχέση με το Σούνιο (104,63 ng/g), ενώ βρίσκονται και οι δύο στα ίδια επίπεδα ρύπανσης με άλλες ιχθυοκαλλιέργειες και πιο χαμηλά σε σχέση με βιομηχανικές περιοχές. Η παρουσία των ομολόγων Ph, Fluo, Py, BeP, BaP, IP και BghiP εμφανίζει μια συσχέτιση με τα αποτελέσματα της τροφής καθώς και την πυρολυτική πηγή προέλευσής τους.

Όσον αφορά την κατακόρυφη κατανομή τόσο στα δείγματα της Σητείας όσο και του Σουνίου μέχρι και την απόσταση των 5 m εμφανίζονται υψηλότερες συνολικές συγκεντρώσεις ΠΑΥ στα επιφανειακά ιζήματα (0-2 cm), ενώ σε μεγαλύτερες αποστάσεις οι συγκεντρώσεις γίνονται μεγαλύτερες στα 2-4 cm. Η πυρογενής πηγή προέλευσης επιβεβαιώνεται επίσης με τις τιμές των διαγνωστικών λόγων,  $[An/(An+Ph)] > 0,1$ ,  $Fluo/(Fluo+Py) > 0,4$ ,  $IP/(IP+BghiP) > 0,5$ , ενώ μια μικρή πετρογενή συνεισφορά εμφανίζεται με βάση το λόγο  $\Sigma MePh/Ph > 0,1$ .

### **8.3 Οργανικό υλικό:**

Το ποσοστό του οργανικού υλικού είναι 3-7% στα ιζήματα της ιχθυοκαλλιέργειας στη Σητεία και 1-4% του Σουνίου. Το οργανικό υλικό (LOI) στα δείγματα της Σητείας εμφανίζει καλή συσχέτιση ( $p < 0,05$ ) τόσο με το δεκαδικό λογάριθμο της συνολικής συγκέντρωσης των κ-αλκανίων, όσο και των ΠΑΥ.

Από όλα τα παραπάνω συμπεραίνεται συνεισφορά της ρύπανσης της τροφής σε αυτή των ιχθυοκαλλιεργειών. Αρκετές επιστημονικές μελέτες (Alam et al., 2002, Serrano et al., 2003, Baumard P. et al., 1998) έχουν πιστοποιήσει την παρουσία των οργανικών ρυπαντών και στους ιστούς των ψαριών. Πιθανή μείωση επομένως των επιπέδων μόλυνσης μπορεί να επιφέρει η αντικατάσταση των συστατικών στις τροφές των ψαριών καθώς και η καλύτερη οργάνωση και έλεγχος των ιχθυοκαλλιεργειών.

## 9 Βιβλιογραφία:

- Alam M. G. M., Tanaka A., Allinson G., Laurenson L. J. B., Stagnitti F. And Snow E. T., 2002. A comparison of trace element concentration in cultured and wild carp (*Cyprinus caprio*) of Lake Kasumigaura, Japan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 53, 348-354.
- Bamford H.A., Poster D. L. And Baker J. E., 1999, Temperature dependence of the Henry's Law constants of thirteen polycyclic aromatic hydrocarbons between 4<sup>0</sup>C and 31<sup>0</sup>C. *Environmental Toxicology Chemistry*, 18, 1905-1912.
- Baumard P., Budzinski H., Garrigues P., Narbonne J. F., Burgeot T., Michel X. and Bellocq J., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Marine Environmental Research*, 47, 415-439.
- Bell G. G., McGhee F., Dick J. R. and Tocher D. R., 2004. Dioxin and dioxin-like polychlorinated didhenyls (PCBs) in Scottish farmed salmon (Salmon salar): effects of replacement of dietary marine oil with vegetable oils.
- 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.
- 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.
- 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. 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.
- Ceulemans S., Coutteau P. and Van Halteren A., 2003. Fishmeal, fish oil replacement in sea bream, sea bass diets need nutritional compensation.
- Didyk B. M., Simoneit B. R. T., Brassell S. C., Eglinton F., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216-222.
- Easton M. D. L., Luszniak D. and Von der Geest E., 2002. Preliminary examination of contaminant loadings in farmed salmon, wild salmon and commercial salmon feed. *Chemosphere*, 46, 1053-1074.
- Eglinton G. And Hamilton, 1967, Leaf epicuticular waxes, *Science* 156, 1322-1335.
- Fiedler H. Et al., 1998. PCDD, PCDF and PCB in farm-raised catfish from southeast US – concentrations, sources and CYP1A intuction. *Chemosphere* 37, 1645-1656.
- Findlay, R. H., Watling, L., and Mayer, L. M. 1995. Environmental impact of salmon net-pen culture on marine benthic communities: a case study. *Estuaries*, 18: 145-179.
- 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 Looser Atmosphere, Academic Press, San Diego, CA.
- Froescheis O., Looser R., Cailliet G. M., Jarman W. M., Ballschmiter K., 2000. The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part 1: PCBs in surface and deep-sea dwelling fish of North and South Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California). *Chemosphere* 40, 651-660.
- GESAMP 1993. Joint group of experts on the scientific aspects of marine protection, impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment, reports and Studies No 50. IMO. London.
- Gogou A. I., Stratagakis N., Kanakidou M. And Stephanou E. G., 1996, Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components sources reconcillation by

- using molecular markers and atmospheric back trajectories, *Organic Geochemistry*, 25, 79-96.
- Gogou A. I., Apostolaki M. and 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. and 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.
- Gonzalez-Vila F. J., Mancha A., Almendros G., Martin F. and Jose C. Del Rio, 1996. Changes in the physico-chemical characteristics and lipid composition in sediments from productive aquaculture ponds after a short-term shrimp growth experiment. *Aquaculture*, 144, 121-131.
- Gosavi K., Sammut J., Gifford S. and Jankowski J., 2004. Macroalgal biomonitors of trace metal contamination in acid sulfate soil aquaculture ponds. *Science of the Total Environment*, 324, 25-39.
- Goutx M. and Saliot A., 1980, Relationship between dissolved and particulate fatty acids and hydrocarbons, chlorophyll-a and zooplankton biomass in Villefrance Bay, Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*. 8, 299-318.
- Grimalt J. O., Bayona J. M. and Albaiges J., 1984. Chemical markers for the characterization of pollutant inputs in the coastal zones. *Villes Journees Etudes sur la Pollution. C.I.E.S.M., Monaco*.
- 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.
- Grimmer G., Jacob J. And Naujack K. W., 1983. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils-Inventory by GC GC/MS. PAH in environmental materials: part 3. Fresenius Z. *Analytical Chemistry* 316, 29-36.
- Gruger E. H. Jr et al., 1977. Induction of hepatic aryl hydrocarbon hydroxylase in salmon exposed to petroleum dissolved in seawater and to petroleum and polychlorinated biphenyls, separate and together, in food. *Buul. Eennviron. Contam. Toxicol.* 17, 512-520.

- 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.
- Holmberg B. and Allborg U., 1983. Consensus report:: Mutagenicity and carcinogenicity of car exhausts and coal combustion emissions. *Environ. Health Perspect.* 47, 1-30.
- Jacobs et al., 2000. Investigation of CDDs, PCDFs and selected coplanar PCBs in Scottish farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*.) *Organohalogen Compounds* 47, 338-341.
- 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.
- Karakassis I., Tsapakis M., Hatziyanni E., Papadopoulou N. K. and Plaiti W., 2000. Impact of cage farming of fish farming on the sea bed in three Mediterranean coastal areas. *ICES Journal of Marine Science*, 57, 1462-1471.
- Kavouras I., Sstratigakis 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.
- Klumpp D. W., Hong Huasheng, C. Humphrey, Wang Xinhong, S. Codi, 2002. Toxic contaminants and their biological effects in coastal waters of Xiamen, China. I. Organic pollutants in mussel and fish tissues. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 752-760.
- Kolattukudy P. E., 1976, Chemistry and biochemistry of natural waxes, Kolattucudy (Ed.), Elsevier, Amsterdam.
- Kristensen. E., dersen 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.
- 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.
- Marcomini A., Pavoni B., Donazzolo R. and Orio A. A., 1986. Combined preparative and analytical use of normal-phase and reversed-phase high performance liquid chromatography for the determination of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Adriatic Sea. *Marine Chemistry*, 18, 71-84.
- McVeety B. D. and Hites R. A., 1988. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces-a mass balance approach. *Atmospheric Environment* 22, 511-536.
- Morrison K. A., Therien N., 1995. Changes in mercury levels in lake whitefish (*Coregonus clupeaformis*) and northern pike (*Esox lucius*) in the LG-2 reservoir since flooding. *Water Air Soil Pollut.* 80, 819-828.
- Neff J. M., 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment PhD, thesis.
- Nikolaou K., Masclet P. and Mouvier G., 1984. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere-A critical review. *Science of the Total Environment* 32, 103-132.
- Pankow J. F. and Bidleman T. F., 1992. Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-1. Theory and analysis of available data. *Atmospheric Environment* 26A, 1071-1080.
- 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. Record of PAH pollution obtained 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., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (1993) 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. (1993) 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
- Sargent J. R. and Gatten R. R., 1976, The distribution and metabolism of wax esters in marine invertebrates, *Biochem. Soc. Trans.* 4, 431-433.
- Scalan R. S. and Smith J. E., 1970, An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum, *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 34, 611-620.
- 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. *Lancet* 345, 176-178.
- Serrano R., Simal- Julian A., Pitarch E. and Hernandez F., 2003. Biomagnification Study on Organochlorine Compounds in Marine Aquaculture: The Sea Bass (*Dicentrarchus labrax*) as a Model. *Environmental Science and Technology*, 37, 3375-3381.
- Sicre M. A., Marty J. C., Saliot A., 1987, n-alkanes, fatty acid esters and fatty acids salts in size fractionated aerosols collected over the Mediterranean Sea, *J. Geophysical Research*, 95, 3649-3657.
- 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 of carbonaceous particulates in tropospheric aerosols, *Science of the Total Environment*, 36, 61-72.
- Simoneit B. R. T., 1986, *Int. Environmental Analytical Chemistry*, 23, 207-273.
- 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.

- 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.
- Tataya S., Tanabe S. and Tatsukawa R., 1988. In toxic contamination in Lakes, Schmidtke N. W., Ed., Lewis Publishers: Chelsea M. I., 1988, Vol. III, pp 237-281.
- Tolosa I., Bayona J. M. and Abalades 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.
- 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.
- Tsapakis M., Karakassis I., Tsagaraki T. and Apostolaki E., 2004. Size of area impacted by waste products. *MEDVEG Deliverable #19*.
- 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.
- Venkatesan M. I., 1988. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments-a review. *Marine Chemistry* 25, 1-27.
- 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.
- Volkman J. K. And Maxwell J. R., 1986, Acyclic isoprenoids as biological markers. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record: geochemistry and geophysics*. John R. B. (ed.), Elsevier Sc. Publ. B. V., 1-42.
- 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.
- Voudrias E. A. and Smith C. L., 1986, Hydrocarbon pollution from marinas in estuarine sediments, *Est Coast Shelf. Sci.*, 22, 271-284.
- 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.



- Webster L., Fryer R. J., Dalgarno E. J., Megginson C. and Moffat C. F., 2001. The polycyclic aromatic hydrocarbon and geochemical biomarker composition of sediments from voes and coastal areas in the Shetland and Orkney Islands. *J. Environ. Monit.*, 3, 91-601.
- Yamasaki H., Kuwata K. and Kuge Y., 1984. Determination of vapor pressure of polycyclic aromatic hydrocarbons in the supercooled liquids phase and their adsorption on airborne particulate matter. *Nippon Kagaku Kaishi*, 8, 1324-1329 (Chem. Abstr., 101, 156747, 1984).
- Yuker 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.
- Zhou J. L. and Maskaoui K., 2003. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water surface sediments from Daya Bay, China. *Environmental Pollution*, 121, 269-281.
- Zimbo M., Hunter C. E., Skewes L. M., Schuetzle D., 1989, *Anal. Sci.*, 5, 403-409.
- Αποστολάκη Μ. 2004. Μελέτη της παρουσίας των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στις επιφάνειες εσωτερικών χώρων. Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Γώγου Α. 1998. Μελέτη του βιογεωχημικού κύκλου βιογενών και ανθρωπογενών οργανικών ενώσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον της βορειοανατολικής Μεσογείου. Διδακτορική διατριβή, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- 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.