



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΕΠΕΝΔΥΣΕΩΝ
ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.)
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΣΤΟΝ ΚΟΛΠΟ ΤΗΣ ΕΡΜΟΥΠΟΛΗΣ
ΣΤΗ ΝΗΣΟ ΣΥΡΟ**

Τεχνική έκθεση

Ανάβυσσος, Οκτώβριος 2022

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΣΤΟΝ ΚΟΛΠΟ ΤΗΣ ΕΡΜΟΥΠΟΛΗΣ ΣΤΗ ΝΗΣΟ ΣΥΡΟ

Ομάδα έργου

Όνοματεπώνυμο	Ειδικότητα	Περιγραφή Αρμοδιοτήτων
Χατζηανέστης Ιωάννης	Χημικός Ωκεανογράφος (Δρ)	Επιστημονικός Υπεύθυνος
Ανδρονή αφροδίτη	Τεχνολόγος τροφίμων (MSc)	Μετρήσεις οργανικού άνθρακα
Αρβανιτάκης Γιώργος	Ιχθυολόγος (MSc)	Μελέτη ζωοβένθους
Βουτσινά Εμμανουέλα	Θαλάσσια Βιολογία (MSc)	Μελέτη ζωοβένθους
Δρακοπούλου Ιωάννα	Θαλάσσια Βιολογία (MSc)	Μελέτη ζωοβένθους
Ηλιάκης Στυλιανός	Χημικός Μηχανικός	Αναλύσεις βαρέων μετάλλων στο θαλασσινό νερό
Καμπέρη Ελένη	Χημικός-Ωκεανογράφος (Δρ)	Βαρέα μέταλλα στα ιζήματα, ερμηνεία των αποτελεσμάτων
Καμπούρη Γεωργία	Τεχνολόγος τροφίμων	Προετοιμασία δειγμάτων για γεωχημικές αναλύσεις
Κατσιάρας Νικόλαος	Θαλάσσια Βιολογία (Δρ)	Μελέτη ζωοβένθους
Παπαγεωργίου Αλκιβιάδης	Τεχνικός (MSc)	Ανάλυση των ιζημάτων σε ιχνοστοιχεία και κύρια στοιχεία
Παππάς Γεώργιος	Τεχνικός	Συλλογή δειγμάτων
Πλακίδη Ελβίρα	Τεχνολόγος τροφίμων (MSc)	Ανάλυση υδρογονανθράκων και άλλων οργανικών ενώσεων
Προβιδάκης Νικόλαος	Θαλάσσια Βιολογία (MSc)	Μελέτη ζωοβένθους
Ρεϊζοπούλου Σοφία	Θαλάσσια Βιολογία (Δρ)	Μελέτη ζωοβένθους
Σταυρακάκη Ιωάννα	Γεωλόγος (MSc)	Κοκκομετρία των ιζημάτων, προετοιμασία για γεωχημικές αναλύσεις
Τζεμπελίκου Ελένη	Χημικός Ωκεανογράφος (MSc)	Αναλύσεις βαρέων μετάλλων στο θαλασσινό νερό
Τσαγκάρη Κατερίνα	Βιολόγος-Ωκεανογράφος (MSc)	Τοξικολογικός έλεγχος ιζημάτων
Χουρδάκη Στυλιανή	Χημικός Μηχανικός (MSc)	Ανάλυση υδρογονανθράκων και άλλων οργανικών ενώσεων

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
2. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ.....	4
2.1 ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΙΖΗΜΑΤΑ.....	4
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	7
3.1. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ	7
3.1.1 Μεθοδολογία.....	7
3.1.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	7
3.2 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΛΛΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ	9
3.2.1 Μεθοδολογία.....	9
3.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	9
3.3 ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ.....	12
3.3.1. Μεθοδολογία.....	12
3.3.2. Αποτελέσματα.....	13
3.3.3. Συζήτηση.....	17
3.4 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΛΛΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ.....	26
3.4.1 Μεθοδολογία.....	26
3.4.2 Αποτελέσματα – συζήτηση.....	26
3.5 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΔΟΚΙΜΑΣΙΑΣ «MICROTOX® SPT».....	37
3.5.1. Εισαγωγή.....	37
3.5.2. Μεθοδολογία.....	37
3.5.3. Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	38
3.6 ΜΕΛΕΤΗ ΖΩΟΒΕΝΘΟΥΣ ΜΑΛΑΚΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ	40
3.6.1 Εισαγωγή.....	40
3.6.2 Υλικά- Μέθοδοι.....	40
3.6.3 Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	42
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	45
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	47

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εταιρεία ONEX NEORION SHIPYARDS ΑΝΩΝΥΜΟΣ ΕΤΑΙΡΕΙΑ, απεύθυνε αίτηση στο Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. (ΙΩ/ΕΛΚΕΘΕ) για την εκπόνηση μελέτης με αντικείμενο την αποτύπωση της περιβαλλοντικής κατάστασης του θαλασσίου οικοσυστήματος στην περιοχή του κόλπου της Ερμούπολης στη Σύρο και τη διερεύνηση πιθανού ρυπαντικού φορτίου.

Το ΙΩ/ΕΛΚΕΘΕ ως απάντηση στο ανωτέρω αίτημα απέστειλε τεχνική και οικονομική προσφορά η οποία έγινε δεκτή από τη Εταιρεία, και ακολούθως, στις 23.02.2022, υπεγράφη σχετική Σύμβαση Παροχής Υπηρεσιών Έρευνας.

Στο πλαίσιο του εν λόγω έργου, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία θαλασσινού νερού και ιζημάτων από τον κόλπο της Ερμούπολης και πραγματοποιήθηκαν οι ενδεδειγμένες μετρήσεις και αναλύσεις προκειμένου να καταγραφεί το τυχόν ρυπαντικό φορτίο στην περιοχή και να εκτιμηθεί η ποιότητα του θαλασσίου οικοσυστήματος.

Στην παρούσα έκθεση παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, η αξιολόγησή τους και τα συμπεράσματα που προκύπτουν.

2. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ

2.1 ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΙΖΗΜΑΤΑ



Εικόνα 2.1.1 Θέσεις δειγματοληψίας στον κόλπο της Ερμούπολης τον Απρίλιο 2022

Πίνακας 2.1.1 Σταθμοί δειγματοληψίας θαλασσινού νερού και ιζημάτων στον κόλπο της Ερμούπολης τον Απρίλιο 2022.

ΣΤΑΘΜΟΙ	Γ. Μήκος	Γ. Πλάτος	Βάθος (m)
Core1	24° 56.5920	37° 25.9990	25
Core2	24° 56.5530	37° 26.0560	25
Σ1	24° 57.0180	37° 26.3400	26
Σ2	24° 56.3220	37° 26.0874	11
Σ3	24° 56.3400	37° 25.8960	12
Σ4	24° 56.5200	37° 26.0580	18
Σ5	24° 56.7600	37° 25.9020	23
Σ6	24° 56.6093	37° 26.4690	19
Σ7	24° 56.5286	37° 26.3754	19
Σ8	24° 56.5710	37° 26.2695	21
Σ9	24° 56.6030	37° 26.1352	19
Σ10	24° 56.2517	37° 25.9933	9
Σ11	24° 56.4223	37° 25.9876	18
Σ12	24° 56.3562	37° 25.8278	8
Σ13	24° 56.5299	37° 25.9337	11

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 29 Απριλίου 2022 με χρήση του Ωκεανογραφικού σκάφους "ΑΛΚΥΩΝ" του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., εκτός από τη λήψη των πυρήνων Core1, Core2 που πραγματοποιήθηκε με το Ω/Κ ΑΙΓΑΙΟ. Το πλέγμα των σταθμών φαίνεται στην εικόνα 2.1.1 και στον πίνακα 2.1.1.

Αναλυτικά οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι οι εξής (πίνακας 2.1.2):

1) Πετρελαιοειδή και λοιποί οργανικοί ρύποι καθώς και βαρέα μέταλλα στη στήλη του νερού σε 6 επιλεγμένους σταθμούς.

Οι μετρήσεις στη στήλη του νερού έγιναν προκειμένου να διαπιστωθεί η τρέχουσα κατάσταση του θαλασσινού νερού σε ότι αφορά τη ρύπανση από χημικές ουσίες, σύμφωνα με τα οριζόμενα από την νομοθεσία.

2) Γεωχημικά χαρακτηριστικά (κύρια στοιχεία, οργανικός άνθρακας, κοκκομετρική σύσταση) καθώς και βαρέα μέταλλα και ιχνοστοιχεία, αλειφατικοί και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες και πτητικές οργανικές ενώσεις στα επιφανειακά ιζήματα προκειμένου να καταγραφεί η τυχόν ρύπανση στην περιοχή καθώς και η χωρική κατανομή της.

3) Εκτίμηση του ρυθμού ιζηματογένεσης και προσδιορισμός όλων των παραμέτρων στους πυρήνες των ιζημάτων ανά 1 ή 2 cm προκειμένου να διαπιστωθούν οι τιμές υποβάθρου των ρυπογόνων ουσιών και να εκτιμηθεί η διαχρονικότητα τυχόν ρυπαντικού φορτίου.

4) Οικοτοξικολογικές δοκιμές σε επιλεγμένα δείγματα επιφανειακών ιζημάτων προκειμένου να διερευνηθεί τυχόν τοξικότητα για τους θαλάσσιους οργανισμούς.

5) Μελέτη των βενθικών βιοκοινωνιών (ζωοβένθος μαλακού υποστρώματος) με σκοπό την εκτίμηση της οικολογικής ποιότητας της περιοχής σύμφωνα την Ευρωπαϊκή οδηγία για τα παράκτια ύδατα

Πίνακας 2.1.2. Παράμετροι που μελετήθηκαν στο θαλασσίνο νερό και τα ιζήματα

Σταθμοί	Θαλασσίνο νερό		Επιφανειακά ιζήματα				Πυρήνες ιζημάτων	
	Πετρελαιοειδή, οργανικοί ρύποι	Βαρέα μέταλλα	Υδρογονάνθρακες	Μέταλλα και ιγνοστοιχεία	Τοξικολογικός έλεγχος	Μελέτη ζωοβένθους	Βαρέα μέταλλα	Υδρογονάνθρακες
Core1							+ μέχρι 19 cm	+ μέχρι 19 cm
Core2							+ μέχρι 19 cm	+ μέχρι 19 cm
Σ1	2m	2m, 25m	+	+				
Σ2	2m	2m, 11m	+	+	+			
Σ3	2m	2m, 12m	+	+		+		
Σ4	2m	2m, 18m	+	+	+	+		
Σ5	2m	2m, 23m	+	+				
Σ6			+	+				
Σ7			+	+				
Σ8	2m	2m, 21m	+	+	+			
Σ9			+	+			+ μέχρι 34 cm	+ μέχρι 34 cm
Σ10			+	+				
Σ11			+	+				
Σ12			+	+				
Σ13			+	+				

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ

3.1.1 Μεθοδολογία

Τα δείγματα όγκου 1 L συλλέχθηκαν με φιάλες NISKIN. Τα δείγματα οξινίστηκαν επί τόπου και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο όπου έγινε ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων. Στον υπερ-καθαρό χώρο του εργαστηρίου (class 10,000 US Stds) έγινε προσυγκέντρωση με ειδική ρητίνη Toyopearl AF Chelate 650M (Willie et al., 1998, Milne et al., 2010) και ο τελικός προσδιορισμός των μετάλλων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος – φασματομετρίας μαζών (ICP-MS) σε όργανο Thermo-Elemental X-series II.

3.1.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση

Στον πίνακα 3.1.1 δίνονται οι ολικές συγκεντρώσεις (σύνολο διαλυτής και σωματιδιακής μορφής) του μολύβδου (Pb), καδμίου (Cd), νικελίου (Ni), χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), κοβαλτίου (Co) και μαγγανίου (Mn). Στον ίδιο πίνακα δίνεται και το εύρος συγκεντρώσεων των μετάλλων όπως έχουν μετρηθεί από τα εργαστήρια του ΕΛΚΕΘΕ σε παράκτιες περιοχές στην Ελλάδα από το 2012 μέχρι σήμερα καθώς και τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος σύμφωνα με τη νομοθεσία για όσα μέταλλα έχουν θεσπιστεί τέτοια πρότυπα (ΚΥΑ 170766, ΦΕΚ 69B 22/1/2016).

Όλες οι τιμές των μετάλλων κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα, και δείχνουν ότι δεν υπάρχει πρόβλημα ρύπανσης από βαρέα μέταλλα στην περιοχή (Voutsinou et al, 2000). Όπως φαίνεται από τον πίνακα 3.1.1 για όλα τα μέταλλα, οι τιμές είναι παρόμοιες με αυτές που έχουν μετρηθεί στην Ελληνική παράκτια ζώνη τόσο του Αιγαίου όσο και του Ιονίου πελάγους χωρίς να υπάρχουν ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις μεταξύ των σταθμών, ούτε μεταξύ επιφανειακού στρώματος και βαθύτερου σημείου. Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν είναι κατά πολύ μικρότερες από τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος όπως αυτά ορίζονται από τη νομοθεσία και επομένως η περιοχή βρίσκεται σε καλή περιβαλλοντική κατάσταση σε ότι αφορά τα βαρέα μέταλλα (Πίνακας 3.1.1).

Πίνακας 3.1.1 Ολικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb στη στήλη του νερού (μg/L) τον Απρίλιο του 2022. EMT: Ετήσια Μέση Τιμή σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος της Ελληνικής νομοθεσίας, ΜΕΣ: Μέγιστη Επιτρεπόμενη Συγκέντρωση σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος της Ελληνικής νομοθεσίας

	Βάθος (m)	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Σ1	2	0.792	0.051	0.432	0.356	0.67	0.011	0.362
	25	0.788	0.041	0.396	0.334	0.891	0.009	0.402
Σ2	2	0.830	0.040	0.374	0.348	0.664	0.007	0.335
	11	0.859	0.052	0.381	0.350	0.796	0.004	0.694
Σ3	2	0.823	0.037	0.399	0.339	0.369	0.012	0.218
	12	0.800	0.037	0.389	0.261	0.466	0.013	0.270
Σ4	2	1.05	0.066	0.520	0.473	1.99	0.010	0.353
	18	0.645	0.035	0.389	0.465	0.691	0.011	0.250
Σ5	2	0.684	0.053	0.492	0.318	1.20	0.010	0.516
	23	0.632	0.044	0.400	0.241	0.878	0.009	0.619
Σ8	2	0.803	0.051	0.420	0.359	0.782	0.010	0.413
	21	0.765	0.042	0.415	0.332	0.889	0.012	0.402
Μέση τιμή		0.789	0.046	0.417	0.348	0.857	0.010	0.403
Παράκτια ύδατα χώρας		1.63 ± 1.02	0.042 ± 0.025	0.683 ± 0.443	0.387 ± 0.323	1.91 ± 1.70	0.010 ± 0.006	0.229 ± 0.282
EMT				8.6			0.2	1.3
ΜΕΣ				34			1.5	14

3.2 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΛΛΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ

3.2.1 Μεθοδολογία

Τα δείγματα του θαλασσινού νερού όγκου 2.5 L συλλέχθηκαν από βάθος 2m από την επιφάνεια με τη χρήση ειδικού δειγματολήπτη. Ακολούθησε άμεση εκχύλιση με 50 mL εξανίου. Τα εκχυλίσματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο όπου μετά από ξήρανση με θειικό νάτριο και συμπύκνωση σε τελικό όγκο 100 μ L έγινε ανίχνευση και προσδιορισμός μεμονωμένων υδρογονανθράκων και άλλων οργανικών ρύπων με χρήση αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρίας μαζών (Agilent 7890 GC 5975 MSD).

3.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Από τις λεπτομερείς αναλύσεις των δειγμάτων με αέρια χρωματογραφία – φασματομετρία μαζών, οι κύριες οργανικές ενώσεις που κατέστη δυνατόν να ταυτοποιηθούν και ποσοτικοποιηθούν είναι οι εξής (Πίνακας 3.2.1).

Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες

Όπως φαίνεται από τον πίνακα, τον Απρίλιο 2022 οι συγκεντρώσεις των αλειφατικών υδρογονανθράκων ήταν μικρές (<6 μ g/L), γεγονός που δείχνει ότι δεν υπήρχαν υπολείμματα πετρελαιοειδών στη στήλη του νερού σε κανένα σημείο ούτε στην επιφάνεια ούτε κοντά στον πυθμένα. Οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων ήταν επίσης πολύ μικρές σε όλα τα δείγματα. Σημειώνεται ότι τα επίπεδα υποβάθρου των φυσικών αλειφατικών υδρογονανθράκων κυμαίνονται μεταξύ 0.5 και 2 μ g/L, αλλά σύμφωνα με το αρχείο μετρήσεων του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. την τελευταία δεκαετία στην Ελληνική παράκτια ζώνη περιοχών που δεν αντιμετωπίζουν προβλήματα ρύπανσης έχουν συχνά αναφερθεί τιμές μέχρι και 20 μ g/L οι οποίες θεωρούνται φυσιολογικές.

Αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Οι συγκεντρώσεις των μεμονωμένων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων τους ήταν επίσης μικρές (<0.003 μ g/L) σε όλα τα σημεία, και σε γενικές γραμμές παρόμοιες με αυτές που έχουν μετρηθεί στην ανοιχτή θάλασσα (Hatzianestis & Sklivagou, 2002). Από τους υπόλοιπους πτητικούς και ημιπτητικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες βρέθηκαν κυρίως βενζόλιο και διάφορα αλκυλιωμένα παράγωγα του (τολουόλιο, ξυλόλιο, αιθυλοβενζόλιο) επίσης σε μικρές και φυσιολογικές συγκεντρώσεις (< 0.02 μ g/L) και χωρίς διαφοροποιήσεις μεταξύ των σταθμών.

Πίνακας 3.2.1: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων και άλλων οργανικών ουσιών (μg/L) που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα που συλλέχθηκαν από το επιφανειακό στρώμα του θαλασσινού νερού τον Απρίλιο 2022. UCM: μη διαχωρισμένο σύνθετο μίγμα.

Σταθμός	Σ1	Σ2	Σ3	Σ4	Σ5	Σ8
Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες	3.2	1.9	2.8	4.1	5.4	4.6
κ-αλκάνια	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2
UCM	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Βενζόλιο και Ακυλοβενζόλια (BTEX)	0.011	0.017	0.011	0.031	0.022	0.036
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ)						
Ναφθαλένιο	0.00107	0.00102	0.00107	0.00095	0.00081	0.00115
2-μεθυλο-ναφθαλένιο	0.00131	0.00124	0.00152	0.00127	0.00079	0.00143
1-μεθυλο-ναφθαλένιο	0.00082	0.00078	0.00095	0.00083	0.00049	0.00090
Ακεναφθυλένιο	0.00009	0.00008	0.00009	0.00008	0.00007	0.00009
Ακεναφθένιο	0.00013	0.00014	0.00015	0.00014	0.00006	0.00014
1,2-διμεθυλο-ναφθαλένιο	0.00076	0.00072	0.00096	0.00079	0.00036	0.00084
2,6-διμεθυλο-ναφθαλένιο	0.00223	0.00225	0.00277	0.00249	0.00101	0.00251
2,3,5-τριμεθυλο-ναφθαλένιο	0.00247	0.00247	0.00316	0.00324	0.00105	0.00289
Φλουορένιο	0.00020	0.00018	0.00023	0.00020	0.00012	0.00022
Διβενζοθειοφένιο	0.00008	0.00007	0.00008	0.00008	0.00005	0.00008
Φαινανθρένιο	0.00086	0.00084	0.00104	0.00093	0.00042	0.00095
Ανθρακένιο	0.00004	0.00004	0.00005	0.00003	μ.α.	0.00004
1-μεθυλο-φαινανθρένιο	0.00177	0.00163	0.00248	0.00210	0.00068	0.00202
2-μεθυλο-φαινανθρένιο	0.00117	0.00106	0.00164	0.00140	0.00046	0.00134
3,6-διμεθυλο-φαινανθρένιο	0.00368	0.00307	0.00535	0.00437	0.00153	0.00420
Φλουορανθένιο	0.00021	0.00022	0.00024	0.00024	0.00012	0.00024
Πυρένιο	0.00015	0.00013	0.00021	0.00017	0.00006	0.00017
Βενζο(α)ανθρακένιο	0.00003	μ.α.	0.00004	0.00005	μ.α.	0.00003
Χρυσένιο+τριφαινυλένιο	0.00006	0.00005	0.00007	0.00008	0.00003	0.00007
Βενζο(β)φλουορανθένιο	0.00006	0.00006	0.00007	0.00010	0.00003	0.00008
Βενζο(κ)φλουορανθένιο	μ.α.	μ.α.	0.00002	0.00003	μ.α.	0.00002
Βενζο(ε)πυρένιο	0.00003	0.00003	0.00003	0.00004	μ.α.	0.00003
Βενζο(α)πυρένιο	μ.α.	μ.α.	0.00003	0.00004	μ.α.	0.00002
Περυλένιο	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
Ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
Βενζο(ghi)περυλένιο	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
Διβενζο(a,h)ανθρακένιο	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
Σύνολο ΠΑΥ	0.0172	0.0161	0.0223	0.0197	0.0081	0.0195

μ.α.: Δεν ανιχνεύθηκε, όριο ανίχνευσης 0.00002 μg/L

Στον πίνακα 3.2.2 δίνονται τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος για το θαλασσινό νερό στην παράκτια ζώνη για όσους υδρογονάνθρακες προβλέπονται τέτοια πρότυπα από την Ελληνική νομοθεσία (ΚΥΑ 170766, ΦΕΚ 69B 22/1/2016). Οι τιμές αυτές είναι οι συγκεντρώσεις κάτω από τις οποίες

θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί η καλή περιβαλλοντική κατάσταση σε ότι αφορά τη χημική ρύπανση. Όπως φαίνεται, σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές που μετρήθηκαν είναι σαφώς μικρότερες από τα όρια αυτά, επομένως σε ότι αφορά και αυτές τις ουσίες η περιβαλλοντική κατάσταση θεωρείται καλή.

Πίνακας 3.2.2: Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος στην θαλάσσια παράκτια ζώνη σύμφωνα με την Ελληνική νομοθεσία.

Ουσία	Ετήσια μέση συγκέντρωση (ΕΜΣ) (μg/L)	Μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση (ΜΕΣ) (μg/L)
Ναφθαλένιο	2	130
Ανθρακένιο	0.1	0.1
Φλουορανθένιο	0.0063	0.12
Βενζο(β)φλουορανθένιο		0.017
Βενζο(κ)φλουορανθένιο		0.017
Βενζο(α)πυρένιο	0.00017	0.027
Βενζο(ghi)περυλένιο		0.00082
Βενζόλιο	50	

3.3 ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

3.3.1. Μεθοδολογία

Η δειγματοληψία των επιφανειακών ιζημάτων έγινε με δειγματολήπτη τύπου Van Veen σε 13 σημεία του κόλπου της Ερμούπολης (Εικόνα 2.1.1). Επίσης, αναλύθηκαν και δείγματα από τρεις πυρήνες ιζημάτων (Εικόνα 2.1.1) από το κεντρικό τμήμα του κόλπου οι οποίοι κόπηκαν ανά εκατοστό βάθους ιζήματος.

Τα δείγματα μετά τη συλλογή μεταφέρθηκαν στα εργαστήρια του Ινστιτούτου Ωκεανογραφίας και καταψύχθηκαν στους -18°C μέχρι την ανάλυσή τους. Η γεωχημική ανάλυση των ιζημάτων περιλαμβάνει ξήρανση στους 50°C , λεπτομερή λειοτρίβηση σε αυτόματο μύλο από αχάτη και μέτρηση με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων-X (XRF) στο σύστημα Panalytical PW-2400. Για την ανάλυση των κύριων στοιχείων (Fe, Al, Ca, Si, Ti, Mn, Ba) κατασκευάστηκαν γυάλινα δισκία από 0,6 g κονιοποιημένου δείγματος ιζήματος, 5,5g μίγματος 67:33 τετραβορικού λίθιου-μεταβορικού λίθιου ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiBO}_2$), 0,5g ανθρακικού λίθιου (CaLiO_3) και μερικές σταγόνες βρωμιούχου λιθίου (LiBr) σε συσκευή σύντηξης Claisse©. Για την ανάλυση των ιχνοστοιχείων (Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, V, Zn), 5 g κονιοποιημένου ιζήματος και 1,25g ειδικού κεριού χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία δισκίου σε αυτόματη πρέσσα Hertzog, σε πίεση 20 tn για χρονικό διάστημα 20 sec (Karageorgis et al, 2005). Το μέσο λάθος στην ανάλυση όλων των στοιχείων ήταν $<10\%$, ελεγμένο με σειρά δειγμάτων αναφοράς, γνωστής συγκέντρωσης (reference samples).

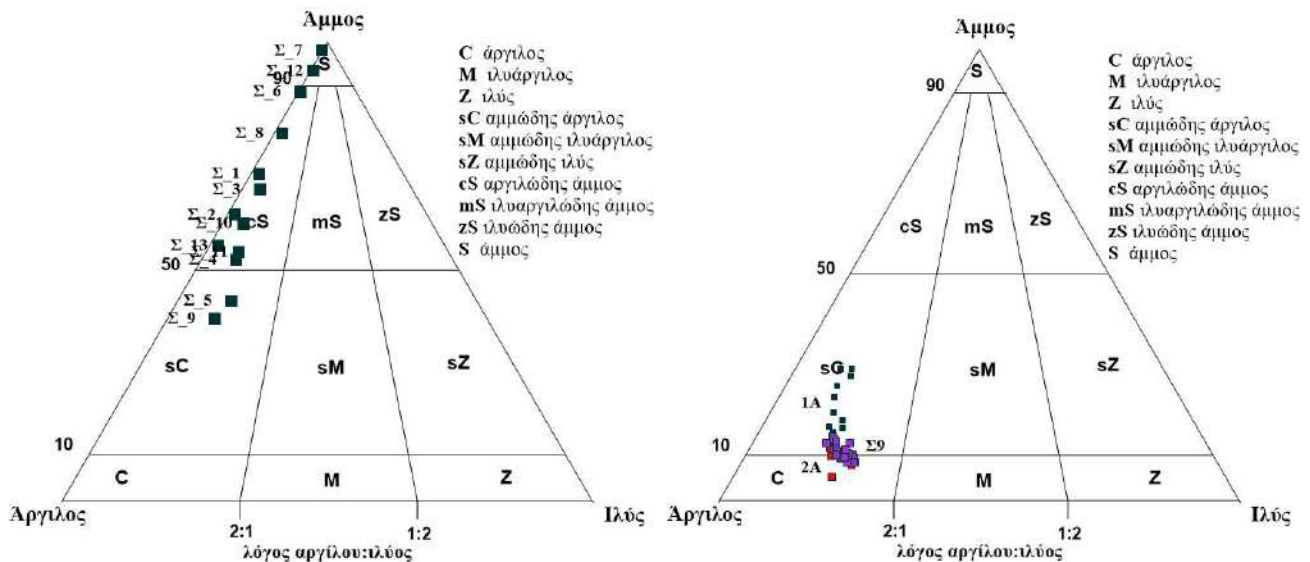
Η μέτρηση του Cd στα κονιοποιημένα δείγματα επιφανειακών ιζημάτων έγινε με ολική διάλυση των ξηρών δειγμάτων με προσθήκη μίγματος ισχυρών οξέων (HNO_3 , HCl) και θέρμανση υπό πίεση σε φούρνο μικροκυμάτων (CEM - MDS 2100) σύμφωνα με την μεθοδολογία των Loring and Rantala (1992) και του UNEP/MAP (2007). Η τελική μέτρηση έγινε με Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS). Για τον ποιοτικό έλεγχο των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν το πιστοποιημένο δείγμα αναφοράς IAEA-458.

Η κοκκομετρική ανάλυση και ταξινόμηση των ιζημάτων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο του Folk (1974). Το κλάσμα της άμμου διαχωρίστηκε με υγρό κοσκίνισμα, χρησιμοποιώντας κόσκινο οπής 63 μm . Τα λεπτά κλάσματα ιλύος και αργίλου αναλύθηκαν σε αναλυτή μεγέθους κόκκων Micromeritics Sedigraph 5100. Προσδιορίστηκαν τα ποσοστά άμμου ($> 63\mu\text{m}$), ιλύος ($63\mu\text{m} < \emptyset < 2\mu\text{m}$) και αργίλου ($< 2\mu\text{m}$).

3.3.2. Αποτελέσματα

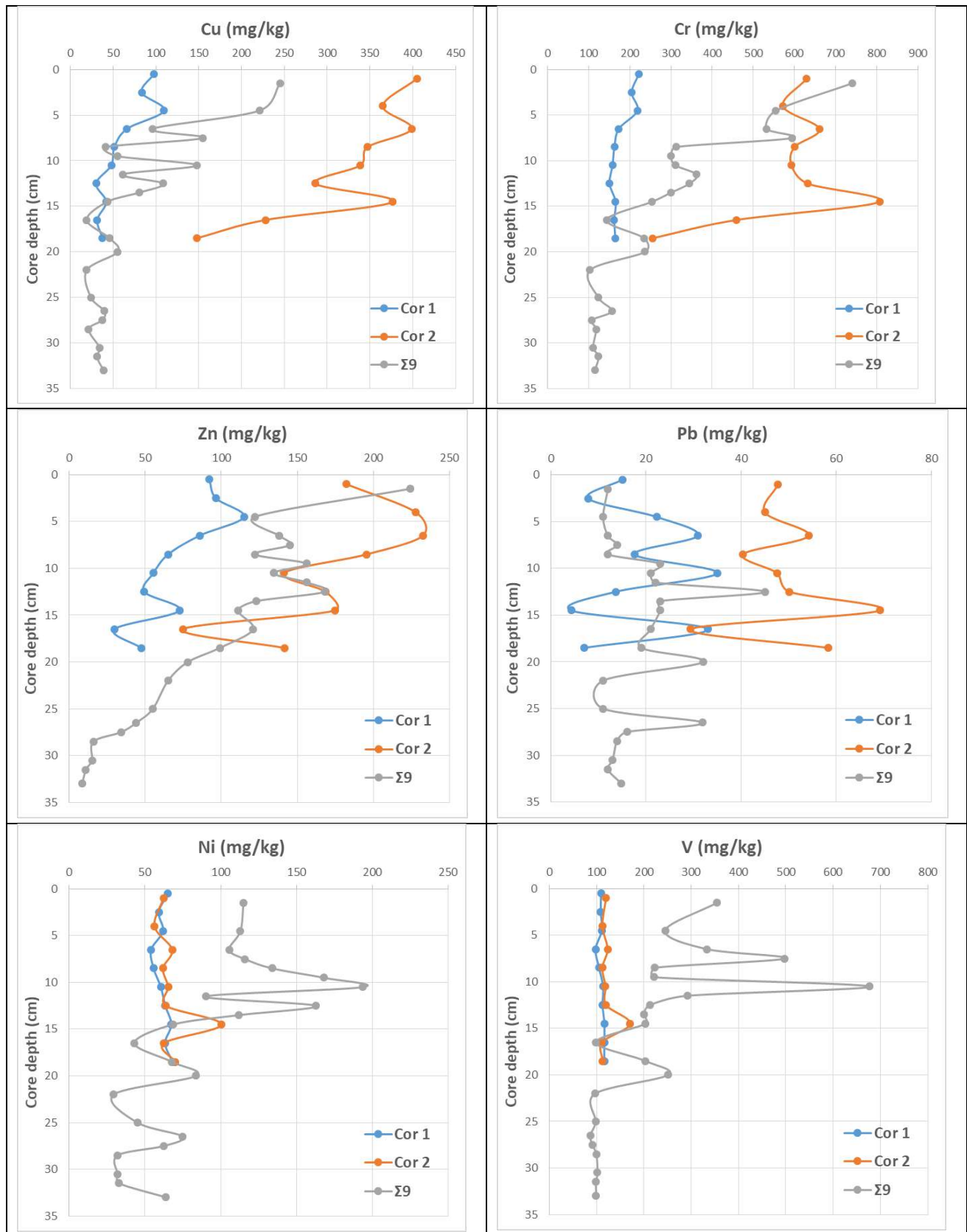
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης (Πίνακας 3.3.1) και την κατάταξη του Folk (Εικόνα 3.3.1), τα επιφανειακά ιζήματα χαρακτηρίζονται ως άμμοι στο λιμάνι (σταθμοί Σ6 και Σ7) και στο νοτιοδυτικό τμήμα του κόλπου της Ερμούπολης (Σ12), ως αμμώδεις άργιλοι στο νότιο τμήμα (Σ5) και στον σταθμό Σ9, ενώ στους υπόλοιπους σταθμούς ως αργιλώδεις άμμοι. Γενικά, σε όλους τους σταθμούς υπερισχύει το κλάσμα της άμμου ακολουθούμενο από αυτό της αργίλου.

Αντίστοιχα, τα υποεπιφανειακά ιζήματα (Πίνακας 3.3.1, Εικόνα 3.3.1) χαρακτηρίζονται ως αμμώδεις άργιλοι στον πυρήνα Cor1, ενώ στους πυρήνες Cor2 και Σ9 ως αμμώδεις άργιλοι και άργιλοι. Γενικά, στα υποεπιφανειακά ιζήματα των πυρήνων υπερισχύει το κλάσμα της αργίλου που τα καθιστά πιο λεπτόκοκκα.



Εικόνα 3.3.1. Σχηματικά η κατάταξη κατά Folk (1974) των επιφανειακών ιζημάτων (αριστερά) και των πυρήνων (δεξιά), όπου: Cor 1-πράσινο, Cor 2-κόκκινο και Σ9-μώβ.

Οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων στα επιφανειακά ιζήματα και στους πυρήνες ιζημάτων δίνονται στους Πίνακες 3.3.2 και 3.3.3, αντίστοιχα. Στους ίδιους πίνακες, για σύγκριση, αναφέρονται από την διεθνή βιβλιογραφία οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στον εξωτερικό φλοιό της γης, και ένας παγκόσμιος μέσος όρος των συγκεντρώσεων στα ιζήματα παράκτιων περιοχών (Wedepohl K. H., 1969).



Εικόνα 3.3.2. Κατακόρυφες κατανομές των ιχνοστοιχείων στους πυρήνες ιζημάτων.

Στην Εικόνα 3.3.2 φαίνονται οι κατακόρυφες κατανομές επιλεγμένων ιχνοστοιχείων (Cu, Cr, Zn, Pb, Ni, V) όπως μετρήθηκαν στους τρεις πυρήνες ιζημάτων.

Στις κατακόρυφες κατανομές των στοιχείων φαίνεται ότι ο πυρήνας Cor2 έχει υψηλότερες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου (Zn), χαλκού (Cu), μολύβδου (Pb) και χρωμίου (Cr), ενώ σε ό,τι αφορά το νικέλιο (Ni) και το βανάδιο (V), τα υποεπιφανειακά ιζήματα του πυρήνα Σ9 έχουν σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Η διαφοροποίηση αυτή μεταξύ των ιχνοστοιχείων φαίνεται και στην στατιστική συσχέτιση των μετάλλων (Εικόνα 3.3.3), σύμφωνα με την οποία τα στοιχεία χωρίζονται σε δύο ομάδες, Zn, Cu, Pb, Cd, Sn και Cr αφενός και Ni, V αφετέρου, υποδηλώνοντας ότι προέρχονται από διαφορετικές πηγές.

Επίσης, φαίνεται ότι στα βαθύτερα στρώματα του πυρήνα Σ9, βαθύτερα των 30 εκατοστών, οι συγκεντρώσεις σταθεροποιούνται σε χαμηλά επίπεδα τα οποία μπορεί να θεωρηθούν επίπεδα υποβάθρου της συγκεκριμένης περιοχής και θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια για την διάκριση του ανθρωπογενούς εμπλουτισμού των ιζημάτων σε μέταλλα. Μπορεί να υποθεθεί ότι πρόκειται για συγκεντρώσεις των στοιχείων που έχουν διαμορφωθεί από την φυσική γεωχημεία των ιζημάτων του κόλπου της Ερμούπολης και για ιζήματα που έχουν αποτεθεί πριν από την έναρξη των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων των τελευταίων δεκαετιών που ευθύνονται για την αύξηση των συγκεντρώσεων των μετάλλων, κυρίως του Cu, του Zn, του Cr, του Ni και του V. Οι τιμές υποβάθρου των στοιχείων δίνονται στον Πίνακα 3.3.3.

	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	V	Zn	Al	Si	Ca	Ti
Cr	1										
Cu	0.87	1									
Ni	0.24	0.04	1								
Pb	0.60	0.73	-0.03	1							
Sn	0.42	0.58	-0.09	0.57	1						
V	0.19	-0.02	0.79	-0.20	-0.15	1					
Zn	0.89	0.83	0.25	0.66	0.43	0.16	1				
Al	0.02	0.00	0.43	-0.13	0.09	0.33	0.04	1			
Si	0.05	0.11	0.18	0.00	0.22	0.10	0.08	0.78	1		
Ca	-0.23	-0.28	-0.32	-0.07	-0.25	-0.21	-0.26	-0.83	-0.86	1	
Ti	0.08	0.04	0.38	-0.04	0.16	0.30	0.07	0.89	0.64	-0.71	1
Fe	0.70	0.63	0.29	0.39	0.47	0.15	0.66	0.57	0.61	-0.71	0.59

Εικόνα 3.3.3. Συντελεστές συσχέτισης των ιχνοστοιχείων και επιλεγμένων κύριων στοιχείων

Προκειμένου να εκτιμηθεί η ρύπανση από μέταλλα των επιφανειακών ιζημάτων, υπολογίστηκαν οι Συντελεστές Εμπλουτισμού (EF) (Birch, 2017) σύμφωνα με τον τύπο:

$$EF = \frac{\left(\frac{M}{AT}\right)_{sample}}{\left(\frac{M}{AT}\right)_{background}}$$

Εξ αιτίας του σχετικά χονδρόκοκκου χαρακτήρα των επιφανειακών ιζημάτων, χρησιμοποιήθηκε το Al ως γεωχημικός κανονικοποιητής για τη διόρθωση της επίδρασης του μεγέθους των κόκκων και της αραίωσης από ιζηματογενείς φάσεις όπως τα ανθρακικά άλατα (Loring and Rantala, 1992). Οι συγκεντρώσεις υποβάθρου του Πίνακα 3.3.3 χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς των Συντελεστών Εμπλουτισμού. Συντελεστές Εμπλουτισμού με τιμές 1.5–3, 3–5, 5–10 και >10 φορές υποδεικνύουν ελάσσονα, μέτρια, σοβαρή και πολύ σοβαρή τροποποίηση των ιζημάτων, αντίστοιχα (Birch and Olmos, 2008). Στον Πίνακα 3.3.4 δίνονται οι τιμές των Συντελεστών Εμπλουτισμού για κάθε ιχνοστοιχείο στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου της Ερμούπολης.

Για περαιτέρω εκτίμηση του βαθμού ρύπανσης των ιζημάτων χρησιμοποιήθηκε ο Δείκτης Ρύπανσης Πολλαπλών Στοιχείων (Modified Pollution Index – MPI) καθώς πλεονεκτεί απέναντι σε δείκτες μεμονωμένων στοιχείων, όπως οι συντελεστές εμπλουτισμού κάθε στοιχείου, επειδή ενσωματώνει την αθροιστική επίδραση πολλαπλών ρύπων (Brady et al., 2015). Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

$$MPI = \sqrt{\frac{(E_{Faverage})^2 + (E_{Fmax})^2}{2}}$$

Τα ιζήματα με MPIs <1, 1-2, 2-3, 3-5, 5-10 και >10 ταξινομούνται ως μη ρυπασμένα, ελαφρώς, μέτρια, μέτρια προς σοβαρά, και σοβαρά ρυπασμένα, αντίστοιχα. Οι τιμές του Δείκτη Ρύπανσης Πολλαπλών Στοιχείων για τους σταθμούς επιφανειακών ιζημάτων δίνονται στον Πίνακα 3.3.5.

Τέλος, προκειμένου να προβλεφθούν οι επιπτώσεις των συγκεντρώσεων των τοξικών στοιχείων, όπως Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, και Cd, στους θαλάσσιους οργανισμούς, χρησιμοποιήθηκαν οι Κατευθυντήριες Γραμμές Ποιότητας Ιζημάτων, ERL και ERM (McCready et al., 2006; Birch et al., 2006). Τα ιζήματα με συγκεντρώσεις μετάλλων κάτω από την τιμή ERL (Χαμηλό Εύρος Επιπτώσεων) σπάνια συνδέονται με μη αντιστρεπτές βιολογικές επιδράσεις, ενώ ιζήματα με συγκεντρώσεις μετάλλων πάνω από την τιμή ERM (Μέσο Εύρος Επιπτώσεων) συνδέονται συχνά με δυσμενείς βιολογικές επιδράσεις. Οι συγκεντρώσεις μετάλλων μεταξύ του ERL και του ERM συνδέονται περιστασιακά με δυσμενείς βιολογικές επιδράσεις. Οι τιμές ERL και ERM για κάθε μέταλλο φαίνονται στον Πίνακα 3.3.6, στον

οποίο έχουν σημειωθεί με πράσινο οι τιμές των μετάλλων που σπάνια συνδέονται με δυσμενή επίδραση στους θαλάσσιους βενθικούς οργανισμούς, με πορτοκαλί χρώμα οι συγκεντρώσεις που υποδεικνύουν περιστασιακή επίδραση στους οργανισμούς, ενώ με κόκκινο έχουν σημειωθεί οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων που συνδέονται συχνά με μη αντιστρεπτή βιολογική επίδραση στους οργανισμούς.

3.3.3. Συζήτηση

Οι κατακόρυφες κατανομές των ιχνοστοιχείων στα υποεπιφανειακά ιζήματα του κόλπου της Ερμούπολης (Εικόνα 3.3.2) δείχνουν διαφοροποίηση των τριών περιοχών από τις οποίες συλλέχθηκαν οι πυρήνες ιζημάτων, παρόλο που οι αποστάσεις μεταξύ των τριών σημείων είναι μικρές. Στατιστική συσχέτιση των συγκεντρώσεων των στοιχείων υποδεικνύουν επίσης διαφοροποίηση των πηγών προέλευσης των στοιχείων Zn, Cu, Pb, Cr και Sn από αυτές των Ni και V (Εικόνα 3.3.3). Οι κατακόρυφες κατανομές υποδεικνύουν επίσης το σταδιακό εμπλουτισμό των ιζημάτων σε μέταλλα με την πάροδο του χρόνου. Ιδιαίτερα στις κατανομές του Zn, Cu, Ni και V, φαίνεται καθαρά ο ορίζοντας του ιζήματος που μπορεί να υποτεθεί ότι αποτέθηκε πριν από τις δραστηριότητες που προκαλούν εμπλουτισμό των ιζημάτων σε μέταλλα οι οποίες ξεκίνησαν πριν από αρκετές δεκαετίες.

Σύμφωνα με τον Δείκτη Ρύπανσης Πολλαπλών Στοιχείων (Πίνακας 3.3.5), τα επιφανειακά ιζήματα στο νότιο-δυτικό τμήμα του κόλπου της Ερμούπολης (Σ3, Σ10, Σ11, Σ12, Σ13 και Σ5) χαρακτηρίζονται ως μέτρια προς σοβαρά ρυπασμένα, ενώ στο κεντρικό και βόρειο τμήμα (Σ2, Σ4, Σ9, Σ8 και Σ6) ως σοβαρά ρυπασμένα. Σοβαρά ρυπασμένο χαρακτηρίζεται και το επιφανειακό ιζήμα στον σταθμό Σ1, έξω από τον κόλπο.

Πίνακας 3.3.1. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης επιφανειακών και υποεπιφανειακών ιζημάτων (πυρήνες Cor 1, Cor 2 και Σ9).

Επιφανειακά	Άμμος (%)	Ιλύς (%)	Άργιλος (%)	Cor 1	Άμμος (%)	Ιλύς (%)	Άργιλος (%)	Cor 2	Άμμος (%)	Ιλύς (%)	Άργιλος (%)	Σ9	Άμμος (%)	Ιλύς (%)	Άργιλος (%)
Σ_1	71.0	1.67	27.4	0-1	16.0	15.7	68.3	0-2	32.4	5.35	62.2	0-3	35.2	8.56	56.3
Σ_2	62.0	1.53	36.4	2-3	27.4	11.5	61.1	3-5	28.2	10.4	61.3	3-6	22.1	11.2	66.8
Σ_3	67.5	3.49	29.0	4-5	29.1	8.71	62.2	6-7	34.2	8.49	57.3	6-7	15.6	12.7	71.7
Σ_4	52.3	6.61	41.1	6-7	29.0	11.0	60.0	8-9	32.3	8.71	59.0	7-8	19.0	12.8	68.3
Σ_5	43.4	10.1	46.5	8-9	22.9	10.7	66.4	10-11	28.1	9.30	62.6	8-9	15.5	14.0	70.5
Σ_6	88.8	0.490	10.7	10-11	25.2	9.97	64.8	12-13	35.2	7.83	57.0	9-10	17.1	13.5	69.4
Σ_7	97.7	0.040	2.29	12-13	17.7	14.7	67.6	14-15	32.2	9.21	58.6	10-11	19.0	13.0	68.0
Σ_8	79.7	1.66	18.6	14-15	19.6	12.2	68.2	16-17	23.2	9.79	67.0	11-12	30.9	10.2	58.9
Σ_9	39.5	8.99	51.5	16-17	15.0	14.3	70.7	18-19	18.8	11.8	69.5	12-13	21.2	11.3	67.5
Σ_10	60.2	3.95	35.9	18-19	16.2	13.0	70.8					13-14	21.4	11.7	66.9
Σ_11	53.9	6.30	39.8									14-15	23.6	10.8	65.6
Σ_12	93.3	0.754	5.94									16-18	27.4	9.48	63.1
Σ_13	55.4	1.67	42.9									18-19	32.5	9.46	58.1
												19-21	32.1	8.81	59.1
												21-23	28.8	10.4	60.8
												24-26	34.5	8.49	57.0
												26-27	32.3	8.42	59.3
												27-28	28.9	9.50	61.6
												28-29	24.8	12.7	62.6
												30-31	25.6	11.3	63.0
												31-32	24.5	10.2	65.2
												32-34	24.7	10.0	65.2

Πίνακας 3.3.2. Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων και κύριων στοιχείων στα επιφανειακά ιζήματα.

Επιφανειακά	Ιχνοστοιχεία								Κύρια στοιχεία						
	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sn mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg	Al %	Si %	Ca %	Ti %	Fe %	Mn mg/kg	Ba mg/kg
Σ_1	656	173	52.0	41.8	31.8	108	192	0.192	3.87	11.8	17.0	0.34	4.82	570	197
Σ_2	923	250	69.6	54.3	28.7	109	281	0.238	4.47	15.8	12.2	0.38	5.37	454	226
Σ_3	289	153	49.2	22.0	38.4	95.6	114	0.191	5.71	18.5	8.94	0.41	4.27	408	174
Σ_4	593	412	63.8	44.4	48.6	111	208	0.309	5.08	14.6	10.1	0.37	4.61	370	356
Σ_5	218	102	44.6	38.1	41.9	92.1	102	0.205	4.40	13.8	14.7	0.45	3.69	377	261
Σ_6	169	126	28.3	50.0	38.8	59.6	119	0.267	3.08	14.5	15.5	0.21	2.76	300	258
Σ_7	141	29	30.9	13.8	29.3	43.6	58.1	0.130	2.35	12.7	20.1	0.19	3.42	554	143
Σ_8	644	273	46.9	37.8	28.2	84.8	186	0.220	3.95	12.4	14.5	0.27	4.70	431	117
Σ_9	1093	618	67.2	63.6	48.6	105	376	0.429	4.48	14.3	10.7	0.40	5.92	508	459
Σ_10	496	207	51.1	36.1	35	108	176	0.247	4.93	17.2	10.1	0.44	4.97	439	339
Σ_11	332	322	36.3	65.5	30.2	77.1	197	0.409	5.78	19.0	9.85	0.44	4.95	439	246
Σ_12	134	31	28.0	5.60	16.5	87.5	55.8	0.149	5.30	21.7	9.23	0.41	4.36	685	106
Σ_13	292	114	44.5	19.2	20	105	102	0.174	4.90	17.4	9.75	0.48	4.34	424	251
Εξωτερικός φλοιός γης*	35	25	20	20	5.5	60	71	0.098	8.04	30.8	3	0.30	3.5	600	550
Μέσο ίζημα*	72	33	52	19	4.6	105	95	0.17	7.2	24.5	6.6	0.40	4.1	770	460
ERL**	80	70	30	35			120	5							
ERM**	145	390	50	110			270	9							

* Wedepohl K. H., 1969

** McCready et al., 2006; Birch et al., 2006

Πίνακας 3.3.3. Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων και κύριων στοιχείων στα υποεπιφανειακά ιζήματα των πυρήνων Cor1, Cor2 και Σ9.

Πυρήνες ιζημάτων	Ιχνοστοιχεία							Κύρια στοιχεία						
Βάθος (cm)	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	V	Zn	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Mn	Ba
Cor 1	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	%	%	%	mg/kg	mg/kg
0-1	222	97.7	65.2	15.1	15.2	110	92.1	4.15	18.3	8.88	0.218	3.92	501	214
2-3	204	83.4	59.1	7.8	19.9	109	96.4	5.91	17.9	9.78	0.465	4.60	493	284
4-5	218	110	61.9	22.3	11.5	111	115	5.67	17.3	11.1	0.477	4.83	447	362
6-7	173	66.3	54.1	30.9	36.2	97.9	85.7	5.44	17.6	10.8	0.459	4.39	416	339
8-9	162	51.5	55.7	17.6	21.5	105	65.1	5.90	18.2	9.81	0.466	4.45	447	320
10-11	158	47.9	60.5	35	38.5	114	55.4	5.59	18.3	10.5	0.474	4.49	431	378
12-13	151	30.1	63.4	13.6	34.1	113	49.3	6.20	18.7	9.56	0.503	4.77	447	347
14-15	165	41.9	67.4	4.3	25.7	117	72.5	6.41	18.7	9.23	0.506	4.90	477	416
16-17	162	31.5	63.3	33	29.4	117	29.7	6.30	18.7	9.45	0.504	4.83	462	358
18-19	165	37.7	68.2	7	43.1	116	47.4	6.20	18.7	9.54	0.495	4.78	470	399
Cor 2														
0-2	630	405	62.2	47.8	39.2	120	182	4.86	16.8	11.2	0.426	4.80	424	455
3-5	572	365	56.3	45.0	46.5	112	228	5.04	16.9	11.0	0.427	4.91	424	453
6-7	661	399	68.0	54.2	34.9	123	233	5.04	16.9	11.0	0.425	4.91	439	467
8-9	600	347	61.9	40.4	48.1	112	196	5.24	16.4	11.2	0.408	4.77	439	440
10-11	593	339	65.3	47.6	62.2	119	141	4.92	17.1	11.4	0.434	4.99	454	527
12-13	632	286	63.8	50.2	34.4	120	169	5.24	16.8	11.0	0.414	4.84	493	428
14-15	807	377	101	69.2	23.7	171	175	5.01	16.8	11.2	0.414	4.89	477	464
16-17	459	228	62.5	29.4	46.7	112	74.8	4.95	16.7	11.1	0.415	4.91	439	449
18-19	255	148	70.0	58.3	47.5	113	142	4.51	14.1	10.6	0.409	4.52	354	285
Σ9														
0-3	740	245	115	12.0	22.1	355	224	4.30	13.4	11.4	0.387	4.95	377	277
3-6	555	221	113	11.0	22.1	245	122	5.77	16.0	10.3	0.430	4.51	408	324
6-7	532	96.5	106	12.0	22.3	334	138	5.93	16.9	10.5	0.467	4.63	385	329
7-8	594	155	116	14.0	22.3	497	145	5.93	17.5	10.4	0.474	4.64	400	405

8-9	312	41.1	134	12.0	16.5	223	122	5.80	17.0	10.4	0.467	4.63	400	383
9-10	300	55.0	168	23.0	15.5	221	156	6.12	17.4	10.0	0.477	4.66	416	375
10-11	311	148	194	21.0	27.1	677	135	5.80	17.2	10.5	0.467	4.54	400	328
11-12	362	61.3	90.2	22.0	32.5	292	156	5.54	16.3	11.5	0.444	4.38	393	363
12-13	345	109	163	45.0	20.9	213	168	5.27	15.5	12.2	0.428	4.29	362	289
13-14	300	80.3	112	23.0	33.6	200	123	5.54	15.7	11.6	0.429	4.24	370	336
14-15	254	43.2	68.6	23.0	25.6	203	111	4.97	14.6	13.5	0.402	3.81	339	313
16-18	143	19.2	43.0	21.0	19.8	98.5	121	4.47	12.5	15.0	0.349	3.17	293	258
18-19	235	45.9	67.8	19.0	22.0	203	99.0	4.10	11.8	15.1	0.345	3.21	254	194
19-21	237	55.3	83.7	32.0	16.0	251	78.0	4.25	12.9	14.9	0.350	3.21	293	267
21-23	103	19.1	29.4	11.0	10.5	97.2	65.0	4.08	11.8	16.0	0.324	2.93	277	203
24-26	123	24.0	45.0	11.0	10.0	98.0	55.0	4.26	12.9	15.4	0.353	3.18	285	219
26-27	156	39.9	75.0	31.9	22.9	87.0	44.0	3.98	12.0	16.3	0.326	2.92	277	245
27-28	108	37.2	62.6	16.0	32.3	91.0	34.0	4.41	13.4	15.2	0.358	3.21	323	259
28-29	118	21.5	32.0	13.9	11.1	99.6	15.9	4.38	13.3	15.4	0.358	3.22	300	241
30-31	111	34.0	32.0	13.0	12.2	102	15.0	4.09	12.0	14.7	0.344	3.21	270	186
31-32	124	31.0	33.0	12.0	11.5	99.0	11.0	3.89	12.0	15.7	0.343	3.12	285	225
32-34	115	38.8	63.9	14.8	13.4	99.0	8.6	4.06	11.9	14.0	0.353	3.25	270	214
Τιμές υποβάθρου	117	31.3	32.3	13	11.6	99	11.5							

Πίνακας 3.3.4. Οι τιμές του Συντελεστή Εμπλουτισμού σε ιχνοστοιχεία στους σταθμούς επιφανειακών ιζημάτων.

Σταθμός	EF						
	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	V	Zn
Σ1	5.80	5.71	1.67	3.33	2.84	1.13	17.3
Σ2	7.07	7.16	1.93	3.75	2.22	0.99	21.9
Σ3	1.74	3.43	1.07	1.19	2.32	0.68	6.96
Σ4	4.01	10.4	1.56	2.70	3.31	0.88	14.3
Σ5	1.69	2.97	1.26	2.67	3.29	0.85	8.04
Σ6	1.88	5.23	1.14	5.00	4.35	0.78	13.4
Σ7	2.06	1.56	1.63	1.81	4.31	0.75	8.62
Σ8	5.58	8.86	1.47	2.95	2.47	0.87	16.4
Σ9	8.36	17.7	1.86	4.38	3.75	0.95	29.2
Σ10	3.45	5.37	1.29	2.26	2.45	0.89	12.5
Σ11	1.97	7.14	0.78	3.50	1.81	0.54	11.9
Σ12	0.87	0.74	0.66	0.33	1.08	0.67	3.67
Σ13	2.05	2.98	1.13	1.21	1.41	0.87	7.27
min	0.87	0.74	0.66	0.33	1.08	0.54	3.67
max	8.36	17.7	1.93	5.00	4.35	1.13	29.2
μέσος όρος	3.58	6.09	1.34	2.70	2.74	0.83	13.2

Πίνακας 3.3.5. Οι τιμές του Δείκτη Ρύπανσης Πολλαπλών Στοιχείων (Modified Pollution Index – MPI) και ο αντίστοιχος χαρακτηρισμός του επιφανειακού ιζήματος κάθε σταθμού δειγματοληψίας.

Σταθμός	MPI	Χαρακτηρισμός βαθμού ρύπανσης ιζήματος
Σ1	12.8	Σοβαρά ρυπασμένο ίζημα
Σ2	16.2	Σοβαρά ρυπασμένο ίζημα
Σ3	5.23	Μέτρια προς σοβαρά ρυπασμένο ίζημα
Σ4	10.8	Σοβαρά ρυπασμένο ίζημα
Σ5	6.06	Μέτρια προς σοβαρά ρυπασμένο ίζημα
Σ6	10.0	Σοβαρά ρυπασμένο ίζημα
Σ7	6.45	Μέτρια προς σοβαρά ρυπασμένο ίζημα
Σ8	12.2	Σοβαρά ρυπασμένο ίζημα
Σ9	21.7	Σοβαρά ρυπασμένο ίζημα
Σ10	9.27	Μέτρια προς σοβαρά ρυπασμένο ίζημα
Σ11	8.85	Μέτρια προς σοβαρά ρυπασμένο ίζημα
Σ12	2.72	Μέτρια ρυπασμένο ίζημα
Σ13	5.42	Μέτρια προς σοβαρά ρυπασμένο ίζημα

Πίνακας 3.3.6. Σύγκριση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με τις Κατευθυντήριες Γραμμές Ποιότητας Ιζημάτων, ERL (Χαμηλό Εύρος Επιπτώσεων) και ERM (Μέσο Εύρος Επιπτώσεων) (με κόκκινο οι συγκεντρώσεις των μετάλλων πάνω από το ERM, με πράσινο οι χαμηλότερες του ERL, και με πορτοκαλί οι μεταξύ του ERL και ERM).

Επιφανειακό ίζημα	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg
Σ_1	656	173	52.0	41.8	192	0.192
Σ_2	923	250	69.6	54.3	281	0.238
Σ_3	289	153	49.2	22.0	114	0.191
Σ_4	593	412	63.8	44.4	208	0.309
Σ_5	218	102	44.6	38.1	102	0.205
Σ_6	169	126	28.3	50.0	119	0.267
Σ_7	141	29	30.9	13.8	58.1	0.130
Σ_8	644	273	46.9	37.8	186	0.220
Σ_9	1093	618	67.2	63.6	376	0.429
Σ_10	496	207	51.1	36.1	176	0.247
Σ_11	332	322	36.3	65.5	197	0.409
Σ_12	134	31	28.0	5.60	55.8	0.149
Σ_13	292	114	44.5	19.2	102	0.174
ERL**	80	70	30	35	120	5
ERM**	145	390	50	110	270	9

Το ίζημα στον σταθμό Σ9 παρουσιάζει τον υψηλότερο εμπλουτισμό σε όλα τα ιχνημέταλλα, σύμφωνα με τους Συντελεστές Εμπλουτισμού (Πίνακας 3.3.4). Ο Zn και ο Cu παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές εμπλουτισμού σε σχέση με τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία, κυρίως στο κεντρικό και βόρειο τμήμα του κόλπου. Έχει βρεθεί ότι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων όπως Cu, Zn, Pb, Cd, και Sn συσσωρεύονται στην επιφάνεια του εδάφους ως αποτέλεσμα των δραστηριοτήτων συντήρησης σκαφών (Eklund and Eklund, 2014). Στην περίπτωση όμως του κόλπου της Ερμούπολης, ο Pb παρουσιάζει μέτριο εμπλουτισμό, ενώ το Cd ανιχνεύθηκε σε μικρές συγκεντρώσεις. Το Ni και το V, που συνδέονται κυρίως με την ύπαρξη παραγώγων του πετρελαίου (Pereira, 2018), παρουσιάζουν τις χαμηλότερες σχετικά τιμές εμπλουτισμού στα επιφανειακά ιζήματα. Σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία, τα μέταλλα Zn και Cu υπάρχουν στα υφαλοχρώματα των πλοίων λόγω της δράσης τους κατά της επικόλλησης θαλάσσιων οργανισμών, όπως φύκια, μύδια, και άλλα οστρακοειδή στα ύφαλα των πλοίων (Dürt and Thomason, 2010). Το Cr, το οποίο δεν συσχετίζεται με δραστηριότητες ναυσιπλοΐας και συντήρησης σκαφών, παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις σε όλο τον κόλπο αλλά συγχρόνως και υψηλό υπόβαθρο που μπορεί να σχετίζεται με παλαιότερες ανθρωπογενείς δραστηριότητες που ευθύνονται για την απελευθέρωση Cr στο περιβάλλον, όπως η βυρσοδεψία.

Σύμφωνα, τέλος, με τις Κατευθυντήριες Γραμμές Ποιότητας Ιζημάτων ERL και ERM (Πίνακας 3.3.6), οι συγκεντρώσεις του Cr σχεδόν σε ολόκληρο τον κόλπο και στην περιοχή εκτός του κόλπου (Σ1) έχουν μεγάλη πιθανότητα μη αναστρέψιμων επιδράσεων στους θαλάσσιους βενθικούς οργανισμούς, ενώ αντίθετα οι συγκεντρώσεις του Cd παρουσιάζουν μικρή πιθανότητα επίδρασης στους οργανισμούς. Ο Cu στο κεντρικό τμήμα του κόλπου (Σ4 και Σ9) παρουσιάζει μεγάλη πιθανότητα μη αναστρέψιμης επίδρασης στους βενθικούς οργανισμούς, ενώ στον υπόλοιπο κόλπο η πιθανότητα αυτή ελαττώνεται. Αντίστοιχα, ο Zn, παρότι στο κεντρικό και δυτικό τμήμα (Σ9 και Σ2) παρουσιάζει αυξημένη πιθανότητα δυσμενούς επίδρασης, στο νότιο τμήμα του κόλπου (Σ3, Σ5, Σ12 και Σ13) όπως και στο λιμάνι (Σ6 και Σ7) συνδέεται σπάνια με δυσμενή επίδραση στους θαλάσσιους οργανισμούς. Το Ni, τέλος, συνδέεται συχνά με μη αναστρέψιμες βιολογικές επιδράσεις στα ιζήματα του δυτικού και κεντρικού κόλπου (Σ2, Σ4, Σ9 και Σ10).

Επιχειρήθηκε, τέλος, σύγκριση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στον κόλπο της Ερμούπολης (κατά μέσο όρο) με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις σε άλλες παράκτιες περιοχές και κόλπους της Ελλάδας όπως έχουν δημοσιευτεί στην διεθνή βιβλιογραφία (Πίνακας 3.3.7).

Η σύγκριση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων κατά μέσο όρο που μετρήθηκαν στην παρούσα μελέτη με αυτές που μετρήθηκαν σε άλλες παράκτιες περιοχές δείχνει ότι το Cd, το Ni και ο Pb βρίσκονται γενικά σε χαμηλά σχετικά επίπεδα, αντίθετα το Cr μόνο στον κόλπο της Αντίκυρας έχει βρεθεί υψηλότερο. Ο Zn βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα σε σχέση με τις περισσότερες περιοχές, εκτός των κόλπων Σαρωνικού, Κορινθιακού, Ιερισσού και Λαυρίου. Επίσης, η μέση συγκέντρωση του Cu στον κόλπο της Ερμούπολης είναι υψηλότερη σε σχέση με όλες τις περιοχές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.7, εκτός του Λιμανιού του Πειραιά.

Πίνακας 3.3.7. Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας από την διεθνή βιβλιογραφία. Οι βιβλιογραφικές αναφορές δίνονται στην συγκεντρωτική δημοσίευση των Kanellopoulos et al, 2022.

Περιοχή	Cr ppm	Cu ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm	Cd ppm	Αναφορά
Κόλπος Αλεξανδρούπολης	75.8	28.7	38.1	51.6	117		Karditsa et al. 2014
Κόλπος Ιερισσού	145	50	79	442	425		Pappa et al. 2016
Κόλπος Καβάλας	80	25.2	21.9	52.6	141	0.42	Sylaios et al. 2012
Λιμάνι Χίου	108	37.4	49.7	20.6	50.3		Tsoutsia et al. 2013
Παγασητικός κόλπος	210	28	139	23	74.5		Skordas et al. 2009
Λιμάνι Πειραιά	190	375	67.2	516	707	2.3	Kapsimalis et al. 2014
Δραπετσώνα & Κερατσίνι	229	190	77.6	331	908	2.52	Kapsimalis et al. 2013
Ανατολικός κόλπος Ελευσίνας	169	54.6	144	134	311		Kanellopoulos et al. 2020
Δυτικός κόλπος Ελευσίνας	152	71	139	72	255		Kanellopoulos et al. 2020
Εσωτερικός Σαρωνικός κόλπος	105	29.5	40.5	35.8	75		Karageorgis et al. 2020
Λαύριο	81	133	51	2398	3334	12	Zotiadis 2004
Νότιος Ευβοϊκός κόλπος	272	24.3	232	29.9	82.4	0.146	Kapsimalis et al. 2013
Αλιβέρι	242	21.6	185	21.1	69.1		Kanellopoulos et al. 2009
Λιμάνι Γαυρίου (Ανδρός)	185	34.2	68	10.8	38		Kapsimalis 2019
Κορινθιακός κόλπος	207	57	231	30	218	0.7	Iatrou et al. 2010
Λιμάνι Κορίνθου	390	13	92	6	13		Kanellopoulos 2021
Κόλπος Αντίκυρας	3441	133	1624	162	108	10	Iatrou et al. 2010
Λακωνικός κόλπος	94	21	47	33	67		Karageorgis et al. 2009
Μεσσηνιακός κόλπος	149	42.6	96.2	30.3	70.4		Kanellopoulos et al. 2006
Λιμάνι Πάτρας	201	61	90.4		94.7	0.33	Papaefthymiou et al. 2010
Λιμάνι Σούδας	48.3	33.1	19.1	29.9	60	0.187	Kapsimalis 2017
Κόλπος Ερμούπολης	460	216	47	38	167	0.243	Παρούσα μελέτη

3.4 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΛΛΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

3.4.1 Μεθοδολογία

Τα δείγματα των επιφανειακών ιζημάτων συλλέχθηκαν χρησιμοποιώντας δειγματολήπτη τύπου αρπάγης (grab) και τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε αλουμινόχαρτο και καταψύχθηκαν στους -20 °C, μέχρι την ανάλυσή τους.

Στο εργαστήριο, τα δείγματα των ιζημάτων ξηράνθηκαν σε συσκευή λυοφίλησης και ομογενοποιήθηκαν. Ο αναλυτικός προσδιορισμός των υδρογονανθράκων βασίστηκε στην μεθοδολογία που προτείνεται από τον IOC (IOC, 1993). Σύμφωνα με αυτή 5g του ιζήματος εκχυλίζονται σε συσκευή Soxhlet για 24 ώρες με μίγμα μεθανόλης-διχλωρομεθάνιου 2:1, στη συνέχεια γίνεται σαπωνοποίηση του εκχυλίσματος με μεθανολικό διάλυμα καυστικού καλίου και εκχύλιση των μη σαπωνοποιημένων συστατικών με εξάνιο. Ακολουθεί καθαρισμός και κλασματοποίηση του εκχυλίσματος σε στήλη ενεργοποιημένης Silica gel και συλλογή δύο κλασμάτων: το πρώτο με 10 ml εξανίου που περιέχει τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και το δεύτερο με 10 ml εξανίου – οξικού αιθυλεστέρα 9:1 που περιέχει τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων έγινε με αέρια χρωματογραφία - φασματοσκοπία μάζας (Agilent 7890 GC 5975 MSD) χρησιμοποιώντας την τεχνική της πλήρους σάρωσης των ιόντων.

Ο συνολικός οργανικός άνθρακας (TOC) προσδιορίστηκε σε αναλυτή στοιχειακού CHN (EA-1108, Fisons Instruments), σύμφωνα με τους Verardo et al. (1990).

3.4.2 Αποτελέσματα – συζήτηση

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα δείγματα που συλλέχθηκαν τον Απρίλιο του 2022 δίνονται στον πίνακα 3.4.1. Οι συγκεντρώσεις των ολικών υδρογονανθράκων κυμάνθηκαν μεταξύ 24.8 και 279 μg/g ξηρού βάρους και με εξαίρεση τα σημεία Σ7 και Σ12 θεωρούνται σε γενικές γραμμές αυξημένες. Είναι σαφώς μεγαλύτερες από αυτές που έχουν βρεθεί στο ανοικτό Αιγαίο πέλαγος αλλά παρόμοιες με αυτές που έχουν μετρηθεί σε άλλες παράκτιες περιοχές στην Ελλάδα (Hatzianestis & Sklivagou, 2001, Hatzianestis *et al*, 2003) (Πίνακας 3.4.9). Οι τιμές αυτές φανερώνουν ήπια επιβάρυνση από πετρελαιοειδή εικόνα που είναι συμβατή με τη χρήση της περιοχής ως λιμανιού. Στα μεγάλα λιμάνια της χώρας (Πειραιάς, Θεσσαλονίκη, Πάτρα) οι συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων είναι σαφώς μεγαλύτερες από αυτές που μετρήθηκαν στον κόλπο της Ερμούπολης (Πίνακας 3.4.6).

Οργανικός άνθρακας

Τα % ποσοστά του οργανικού άνθρακα στα επιφανειακά ιζήματα δίνονται στους πίνακες 3.4.5α και 3.4.5β ενώ για τα δείγματα των πυρήνων οι τιμές φαίνονται στους πίνακες 3.4.6 – 3.4.8. Σε γενικές γραμμές οι τιμές είναι αυξημένες υποδεικνύοντας εισροή οργανικής ύλης στον κόλπο. Οι μικρές τιμές που μετρήθηκαν στα δείγματα Σ7 και Σ12 σχετίζονται με το γεγονός ότι, όπως έδειξε η κοκκομετρική ανάλυση, τα συγκεκριμένα δείγματα είχαν εξαιρετικά αμμώδη χαρακτήρα. Ο οργανικός άνθρακας εμφανίζεται αυξημένος σε όλο το μήκος των πυρήνων, σε συμφωνία με το αποτέλεσμα της κοκκομετρικής ανάλυσης που έδειξε ότι στα υποεπιφανειακά δείγματα των πυρήνων υπερισχύει το κλάσμα της αργίλου που τα καθιστά πιο λεπτόκοκκα.

Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες.

Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες αντιστοιχούσαν σε όλες τις περιπτώσεις σε ένα ποσοστό μεγαλύτερο από 85% του συνόλου των υδρογονανθράκων. Η παρουσία των αλειφατικών υδρογονανθράκων στα θαλάσσια ιζήματα δεν σημαίνει κατ' ανάγκη ρύπανση γιατί ένα σημαντικό ποσοστό από αυτούς μπορεί να είναι βιογενούς προέλευσης, είτε θαλάσσιας είτε χερσαίας (Bouloubassi & Saliot, 1993). Τα επίπεδα των φυσικών αλειφατικών υδρογονανθράκων στα θαλάσσια ιζήματα είναι περίπου 10 μg/g και μπορούν να φτάσουν και μέχρι 100 μg/g σε περιοχές με μεγάλη παραγωγικότητα, ενώ μεγαλύτερες τιμές αποδίδονται σε ρύπανση από πετρελαιοειδή. Συνήθως κατά την διαδικασία της αεριοχρωματογραφικής ανάλυσης τα χρωματογραφήματα των αλειφατικών κλασμάτων εμφανίζουν δύο χαρακτηριστικά: ενώσεις οι οποίες διαχωρίζονται επαρκώς και είναι κυρίως κανονικά αλκάνια και ένα μίγμα ενώσεων που δεν μπορούν να διαχωριστούν, το λεγόμενο “μη διαχωρισμένο σύνθετο μίγμα” (UCM: unresolved complex mixture). Το μίγμα αυτό αποτελείται από διακλαδισμένους, κυκλικούς και μερικά αποδομημένους υδρογονάνθρακες οι οποίοι δεν μπορούν να διαχωριστούν με τις υπάρχουσες αεριο-χρωματογραφικές τεχνικές. Η ύπαρξη του μίγματος αυτού σε μεγάλο ποσοστό θεωρείται ένδειξη παρουσίας υπολειμμάτων πετρελαιοειδών. Ο λόγος των μη διαχωρισμένων προς τις διαχωρισμένες ενώσεις (U/R) χρησιμοποιείται σαν κριτήριο της προέλευσης των υδρογονανθράκων και τιμές του λόγου αυτού μεγαλύτερες από 4 υποδεικνύουν σαφώς χρόνια ρύπανση από πετρελαιοειδή (Mazurek & Simoneit, 1984).

Οι τιμές του λόγου U/R για τα επιφανειακά δείγματα που εξετάστηκαν (Πίνακες 3.4.5α και β) είναι σε όλες τις περιπτώσεις σαφώς μεγαλύτερες από 4 φανερώνοντας την ύπαρξη υπολειμμάτων πετρελαιοειδών στο θαλάσσιο πυθμένα, εικόνα που είναι συνηθισμένη σε περιοχές λιμένων.

Οι μετρήσεις στους πυρήνες των ιζημάτων δείχνουν ότι αυξημένες τιμές ανιχνεύονται μέχρι το βάθος ~20 cm ιδιαίτερα στον πυρήνα core2 (Εικόνα 3.4.2), γεγονός που δείχνει ότι η επιβάρυνση από πετρελαιοειδή αντιστοιχεί σε χρονική περίοδο πολλών ετών. Οι τιμές του λόγου U/R στον πυρήνα core2 παραμένουν μεγάλες σε όλο το μήκος του επιβεβαιώνοντας την παρουσία πετρελαιοειδών για περίοδο αρκετών δεκαετιών.

Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ).

Οι ΠΑΥ, με εξαίρεση το περυλένιο που μπορεί να συντεθεί και βιογενώς και το ρετένιο που παράγεται από τα κωνοφόρα δένδρα που βρίσκονται στην ξηρά, είναι καθαρά ανθρωπογενείς ενώσεις με κύριες πηγές προέλευσης τις πάσης φύσεως καύσεις οργανικών υλικών (πυρολυτικοί ΠΑΥ) αλλά και τα πετρελαιοειδή (πετρογενείς). Στους πίνακες 3.4.5α και β δίνονται οι συγκεντρώσεις των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων που μετρήθηκαν στα επιφανειακά ιζήματα που συλλέχθηκαν τον Απρίλιο του 2022. Με εξαίρεση το σταθμό Σ12 όπου οι τιμές είναι μικρές και το σταθμό Σ7 όπου υπάρχει μια μικρή επιβάρυνση σε όλη την υπόλοιπη περιοχή οι τιμές των ΠΑΥ είναι ιδιαίτερα αυξημένες και κυμαίνονται μεταξύ 4200 ng/g στο σταθμό Σ6 και 23100 στο σταθμό Σ4. Ιδιαίτερα μεγάλες είναι οι τιμές και στο σταθμό αναφοράς εκτός του λιμανιού (9100 ng/g) (Πίνακας 3.4.5a). Με βάση τις τιμές αυτές τα ιζήματα της περιοχής θεωρούνται ρυπασμένα ως προς τους ΠΑΥ (Hatzianestis et al, 2020, Botsou and Hatzianestis, 2012). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι μικρές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στα δείγματα Σ7 και Σ12 δεν δείχνει κατ' ανάγκην ότι δέχονται μικρότερο ρυπαντικό φορτίο γιατί ο αμμώδης χαρακτήρας τους και τα μικρά ποσοστά οργανικού άνθρακα δεν ευνοούν τη συσσώρευση οργανικών ρύπων.

Πίνακας 3.4.5α: Συγκεντρώσεις των αλειφατικών και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και του οργανικού άνθρακα στα επιφανειακά ιζήματα που συλλέχθηκαν τον Απρίλιο του 2022 καθώς και οι τιμές ERL και ERM για όσους ΠΑΥ έχουν οριστεί τέτοιες τιμές. Με πράσινο σημειώνονται οι τιμές < ERL με κόκκινο οι τιμές >ERM και με πορτοκαλί οι τιμές μεταξύ ERL και ERM. UCM: μη διαχωρισμένο σύνθετο μίγμα, U/R: λόγος των μη διαχωρισμένων προς τις διαχωρισμένες ενώσεις.

Σταθμός	Σ1	Σ2	Σ3	Σ4	Σ5	Σ6	Σ7	ERL	ERM
Συνολικοί υδρογονάνθρακες (μg/g)	82.2	275.1	106.4	253.4	164.2	89.7	24.8		
Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (μg/g)	73.1	260.3	97.9	230.3	155.1	85.5	23.7		
U/R	7.8	13.1	13.1	10.0	10.6	11.6	9.6		
Οργανικός άνθρακας (%)	0.71	1.70	0.69	2.07	1.45	1.15	0.19		
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) (ng/g)									
Ναφθαλένιο	29.4	67.2	35.1	70.9	34.7	20.9	10.5	160	2100
Μεθυλο-ναφθαλένια	71.5	181.7	71.2	258.9	87.3	46.2	15.6		
Ακεναφθυλένιο	8.4	15.0	9.8	18.8	8.0	4.9	2.1	44	640
Ακεναφθένιο	56.5	70.8	45.1	133.2	39.6	22.8	6.2	16	500
Διμεθυλο-ναφθαλένια	89.2	139.9	63.2	169.0	90.9	38.5	11.8		
Τριμεθυλο-ναφθαλένια	74.1	143.5	73.5	184.9	88.0	44.3	12.8		
Φλουορένιο	38.2	45.6	25.1	74.9	23.7	16.4	3.1	19	540
Διβενζοθειοφένιο	17.2	34.0	19.0	51.1	17.3	10.3	2.3		
Μεθυλο -διβενζοθειοφένιο	13.4	29.4	15.3	42.3	17.1	8.3	6.7		
Διμεθυλο -διβενζοθειοφένιο	27.1	44.0	22.4	58.9	29.0	14.3	14.0		
Φαινανθρένιο	398.3	615.0	373.7	1003	341.3	208.0	33.0	240	1500
Ανθρακένιο	64.8	101.5	60.8	164.8	54.2	37.6	5.7	85.3	1100
Μεθυλο-φαινανθρένια	284.3	513.9	317.6	803.6	302.8	191.0	47.4		
Διμεθυλο-φαινανθρένια	214.0	356.7	218.1	539.0	227.5	130.8	43.6		
Τριμεθυλο-φαινανθρένια	132.6	178.3	95.2	255.4	105.1	61.6	22.5		
Φλουορανθένιο	891.5	1390	848.6	2331.7	846.5	387.9	77.1	600	5100
Πυρένιο	800.8	1223	746.1	1988.0	758.3	345.6	84.0	665	2600
Μεθυλο-πυρένια	480.9	766.0	494.1	1256.9	502.3	259.2	70.7		
Διμεθυλο-πυρένια	276.2	550.8	276.9	753.2	317.9	147.9	44.3		
Ρετένιο	0.7	13.4	7.2	18.1	8.5	4.9	1.6		
Βενζο(α)ανθρακένιο	465.5	757.5	447.2	1276.5	472.6	204.6	50.1	430	1600
Χρυσένιο	574.7	841.6	513.6	1375.3	554.4	236.8	57.6	384	2800
Μεθυλο-χρυσένιο	474.8	670.2	393.4	1069.5	445.6	196.1	60.4		
Διμεθυλο-χρυσένιο	292.5	418.4	207.0	598.6	263.4	132.5	37.7		
Βενζο(β)φλουορανθένιο	843.8	1460	787.5	2251.1	858.7	380.1	99.6		
Βενζο(κ)φλουορανθένιο	299.4	445.9	279.9	677.0	306.1	142.7	34.8		
Βενζο(ε)πυρένιο	426.8	759.7	444.0	1170.7	486.8	204.2	59.3		
Βενζο(α)πυρένιο	558.5	947.2	547.6	1432.7	597.2	261.6	62.8	430	1600
Περυλένιο	175.7	238.9	133.6	366.0	147.7	60.1	14.9		
Ινδενοπυρένιο	430.1	923.7	424.0	1355.1	495.8	182.6	48.2		
Βενζο(ghi)περυλένιο	455.1	664.7	364.0	995.6	415.5	158.9	43.1		
Διβενζο(a,h)ανθρακένιο	122.6	220.7	107.2	324.9	123.3	46.3	12.2	63.4	260
ΣΠΑΥ	9089	14829	8467	23069	9067	4208	1095		

Πίνακας 3.4.5β: Συγκεντρώσεις των αλειφατικών και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και του οργανικού άνθρακα στα επιφανειακά ιζήματα που συλλέχθηκαν τον Απρίλιο του 2022 καθώς και οι τιμές ERL και ERM για όσους ΠΑΥ έχουν οριστεί τέτοιες τιμές. Με πράσινο σημειώνονται οι τιμές < ERL με κόκκινο οι τιμές >ERM και με πορτοκαλί οι τιμές μεταξύ ERL και ERM. UCM: μη διαχωρισμένο σύνθετο μίγμα, U/R: λόγος των μη διαχωρισμένων προς τις διαχωρισμένες ενώσεις

Σταθμός	Σ8	Σ9	Σ10	Σ11	Σ12	Σ13	ERL	ERM
Συνολικοί υδρογονάνθρακες (µg/g)	181.4	278.9	321.1	163.4	31.8	142.1		
Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (µg/g)	174.5	256.8	299.8	145.1	31.4	127.2		
U/R	13.8	11.1	12.4	11.7	11.5	11.3		
Οργανικός άνθρακας (%)	1.40	1.77	3.03	1.11	0.23	0.79		
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) (ng/g)								
Ναφθαλένιο	31.2	56.6	70.7	61.9	4.6	45.8	160	2100
Μεθυλο-ναφθαλένια	85.8	193.7	205.8	223.4	4.9	130.2		
Ακεναφθυλένιο	11.8	19.7	23.6	18.2	0.6	12.3	44	640
Ακεναφθένιο	41.2	138.6	103.3	97.2	1.2	64.4	16	500
Διμεθυλο-ναφθαλένια	67.3	139.4	177.7	141.0	5.8	102.9		
Τριμεθυλο-ναφθαλένια	71.8	141.3	191.3	161.4	6.7	123.6		
Φλουορένιο	20.3	70.8	71.2	54.0	0.8	37.2	19	540
Διβενζοθειοφένιο	13.2	43.1	53.0	40.6	0.5	25.4		
Μεθυλο -διβενζοθειοφένιο	12.2	35.1	45.8	33.3	0.6	19.4		
Διμεθυλο -διβενζοθειοφένιο	22.3	60.4	67.2	52.0	0.9	30.3		
Φαινανθρένιο	264.1	828.3	936.4	801.0	11.3	606.8	240	1500
Ανθρακένιο	38.8	114.1	158.2	127.1	1.1	103.4	85.3	1100
Μεθυλο-φαινανθρένια	204.3	581.1	761.7	627.7	13.1	528.3		
Διμεθυλο-φαινανθρένια	140.7	408.2	510.0	364.6	13.0	362.8		
Τριμεθυλο-φαινανθρένια	85.0	197.0	246.8	191.4	10.8	181.0		
Φλουορανθένιο	622.2	2011	2064	1791	37.8	1463	600	5100
Πυρένιο	563.8	1754	1823	1592	33.1	1285	665	2600
Μεθυλο-πυρένια	326.2	1006	1206.8	994.2	14.8	846.2		
Διμεθυλο-πυρένια	215.6	663.2	716.3	562.7	13.5	466.6		
Ρετένιο	6.4	16.6	20.2	14.4	1.0	10.2		
Βενζο(α)ανθρακένιο	337.3	1075	1122.4	959.7	14.2	840.4	430	1600
Χρυσένιο	401.7	1248	1222.1	1119	23.5	916.8	384	2800
Μεθυλο-χρυσένιο	291.8	1015	1018	880.2	14.0	689.5		
Διμεθυλο-χρυσένιο	203.7	606.1	552.7	495.2	7.3	374.7		
Βενζο(β)φλουορανθένιο	742.6	2229	2082.8	1753.3	39.2	1417		
Βενζο(κ)φλουορανθένιο	257.0	671.8	664.9	597.4	14.1	453.0		
Βενζο(ε)πυρένιο	392.3	1162	1126.1	974.5	21.2	771.1		
Βενζο(α)πυρένιο	484.2	1337	1389	1201	21.1	972.4	430	1600
Περυλένιο	119.4	351.7	352.9	302.3	4.6	253.0		
Ινδανοπυρένιο	448.1	1467	1217.1	998.0	21.1	885.9		
Βενζο(ghi)περυλένιο	356.7	1045	992.5	820.1	16.9	688.1		
Διβενζο(a,h)ανθρακένιο	97.3	346.5	309.0	254.0	4.3	210.0	63.4	260
ΣΠΑΥ	6976	21038	21503	18304	377.4	14917		

Πίνακας 3.4.6: Συγκεντρώσεις των αλειφατικών και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και του οργανικού άνθρακα στον πυρήνα Core1 που συλλέχθηκαν τον Απρίλιο του 2022. UCM: μη διαχωρισμένο σύνθετο μίγμα, U/R: λόγος των μη διαχωρισμένων προς τις διαχωρισμένες ενώσεις

Βάθος δείγματος (cm)	0-1	2-3	4-5	6-7	8-9	10-11	12-13	14-15	16-17	18-19
Συνολικοί υδρογονάνθρακες (μg/g)	243	215	220	222	212	214	208	204	101	71
Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (μg/g)	228	202	206	207	200	204	198	196	98	69
U/R	10.1	10.0	10.6	10.4	10.6	10.3	9.9	10.0	8.2	5.4
Οργανικός άνθρακας (%)	2.20	1.94	2.28	2.31	2.40	1.99	2.50	2.03	1.69	1.64
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) (ng/g)										
Ναφθαλένιο	49.9	84.4	52.1	52.3	40.0	42.2	47.5	40.6	19.0	17.8
Μεθυλο-ναφθαλένια	129	168	141	142	102	112	96.2	82.0	40.4	32.5
Ακεναφθυλένιο	10.7	30.7	13.7	13.8	9.2	13.9	8.6	7.3	2.3	3.5
Ακεναφθένιο	64.4	34.5	60.0	60.3	51.9	45.9	32.1	27.4	9.4	8.1
Διμεθυλο-ναφθαλένια	127	174	149	150	107	99	109	92.7	43.9	31.0
Τριμεθυλο-ναφθαλένια	120	193	137	138	102	110	103	87.6	40.1	25.8
Φλουορένιο	37.2	30.1	34.5	34.7	30.5	27.1	28.8	24.6	7.3	7.1
Διβενζοθειοφένιο	34.4	26.4	28.6	28.7	26.9	23.8	23.5	20.0	4.3	4.1
Μεθυλο -διβενζοθειοφένιο	28.4	29.0	27.3	27.4	22.5	22.8	21.2	18.1	5.2	3.5
Διμεθυλο -διβενζοθειοφένιο	49.2	47.5	45.0	45.2	37.5	40.7	36.5	31.1	11.0	6.1
Φαινανθρένιο	633	456	606	609	490	402	415	354	110	92.0
Ανθρακένιο	107	98.4	98.0	98.5	83.6	74.4	81.3	69.4	19.7	17.5
Μεθυλο-φαινανθρένια	559	540	521	523	421	361	378	322	115	92.5
Διμεθυλο-φαινανθρένια	361	472	346	347	269	268	249	213	84.9	71.3
Τριμεθυλο-φαινανθρένια	140	264	132	133	104	148	93.5	79.7	33.9	37.3
Φλουορανθένιο	1695	1018	1557	1564	1258	906	1033	882	288	220
Πυρένιο	1492	954	1396	1403	1106	832	918	783	262	204
Μεθυλο-πυρένια	879	792	825	829	676	569	599	511	179	143
Διμεθυλο-πυρένια	642	450	534	536	275	334	270	231	112	72.4
Ρετένιο	12.5	15.4	11.9	11.9	10.0	9.6	8.3	7.1	3.1	5.6
Βενζο(α)ανθρακένιο	779	667	714	717	597	548	513	438	149	119
Χρυσένιο	788	691	733	736	587	594	480	410	139	141
Μεθυλο-χρυσένιο	577	693	537	540	439	515	357	304	112	117
Διμεθυλο-χρυσένιο	308	394	303	304	241	270	189	161	64.0	55.1
Βενζο(β)φλουορανθένιο	1576	1205	1483	1490	1239	1027	1040	887	313	181
Βενζο(κ)φλουορανθένιο	486	429	478	480	403	350	342	292	107	65.9
Βενζο(ε)πυρένιο	799	621	759	763	632	541	495	422	153	110
Βενζο(α)πυρένιο	980	830	916	920	799	691	657	561	202	146
Περυλένιο	250	223	234	235	198	168	159	136	52.0	45.4
Ινδενοπυρένιο	823	669	805	809	655	620	541	462	160	107
Βενζο(ghi)περυλένιο	662	566	635	638	526	483	434	370	135	114
Διβενζο(a,h)ανθρακένιο	198	169	188	189	157	158	131	112	41	31.8
ΣΠΑΥ	15397	13035	14499	14567	11694	10407	9890	8439	3018	2328

Πίνακας 3.4.7: Συγκεντρώσεις των αλειφατικών και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και του οργανικού άνθρακα στον πυρήνα Core2 που συλλέχθηκαν τον Απρίλιο του 2022. UCM: μη διαχωρισμένο σύνθετο μίγμα, U/R: λόγος των μη διαχωρισμένων προς τις διαχωρισμένες ενώσεις.

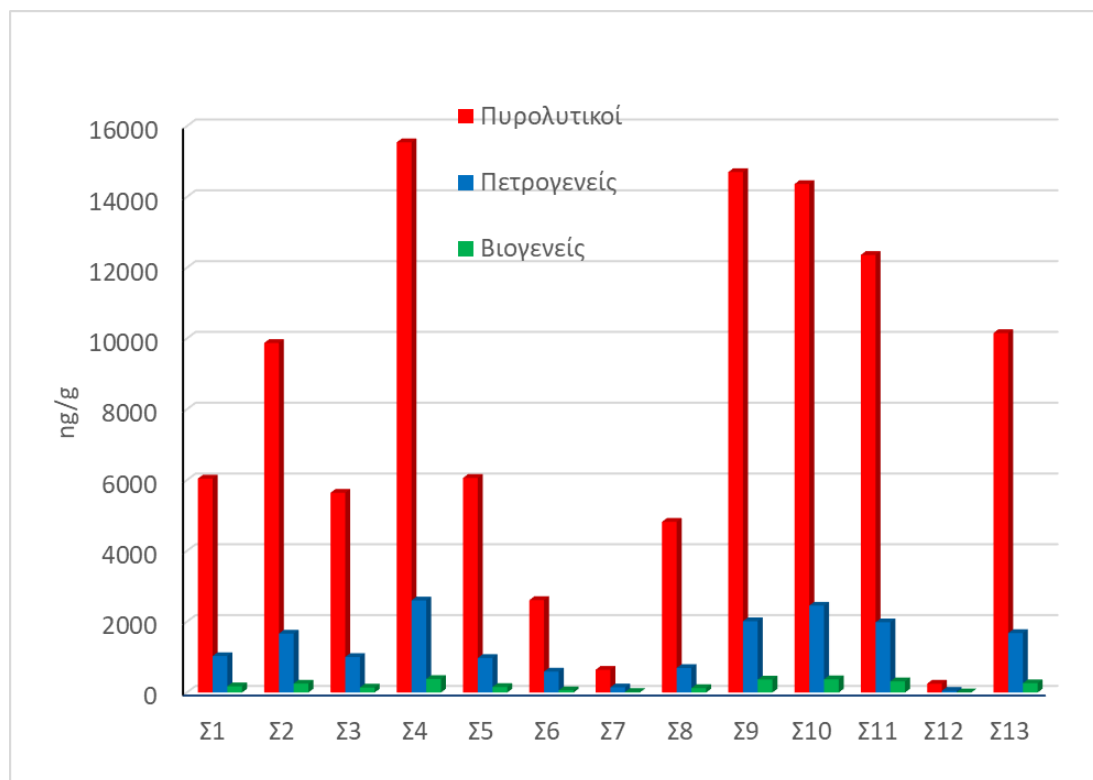
Σταθμός	0-2	3-5	6-7	8-9	10-11	12-13	14-15	16-17	18-19
Συνολικοί υδρογονάνθρακες (μg/g)	201	244	276	169	115	314	278	330	354
Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (μg/g)	181	227	261	156	109	301	267	320	340
U/R	10.2	11.3	11.1	11.7	11.5	11.3	11.4	11.2	11.2
Οργανικός άνθρακας (%)	2.07	2.32	2.02	1.97	2.41	2.13	1.91	2.35	3.47
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) (ng/g)									
Ναφθαλένιο	62.5	47.9	42.1	38.7	34.3	51.4	58.3	56.5	52.2
Μεθυλο-ναφθαλένια	244	190	143	100	70.9	289	180	149	151
Ακεναφθυλένιο	17.8	16.0	15.3	11.4	12.0	13.0	12.9	10.1	19.6
Ακεναφθένιο	109	86.2	75.5	64.7	24.9	59.8	34.3	27.5	68.6
Διμεθυλο-ναφθαλένια	141	153	117	107	70.4	109	135	140	119
Τριμεθυλο-ναφθαλένια	153	145	127	110	72.4	135	136	126	140
Φλουορένιο	47.1	54.3	33.2	29.0	16.8	27.4	23.5	22.5	40.8
Διβενζοθειοφένιο	44.3	32.6	35.9	30.5	14.0	26.1	28.5	26.4	26.8
Μεθυλο -διβενζοθειοφένιο	34.6	29.3	32.3	28.5	13.7	27.9	31.3	26.9	23.3
Διμεθυλο -διβενζοθειοφένιο	61.3	48.1	48.9	49.7	21.2	48.6	45.3	43.9	38.9
Φαινανθρένιο	871	659	633	523	243	480	371	360	560
Ανθρακένιο	124	104	91.3	82.9	47.9	77.0	74.4	68.7	101.2
Μεθυλο-φαινανθρένια	657	553	528	454	244	442	400	383	465
Διμεθυλο-φαινανθρένια	431	383	345	298	176	296	297	274	332
Τριμεθυλο-φαινανθρένια	221	209	164	154	97	154	145	129	212
Φλουορανθένιο	2290	1558	1583	1398	534	1276	984	930	1285
Πυρένιο	1978	1385	1429	1266	485	1151	893	837	1134
Μεθυλο-πυρένια	1091	912	846	705	366	660	602	601	764
Διμεθυλο-πυρένια	751	549	606	557	219	503	428	439	449
Ρετένιο	14.2	15.6	12.4	10.6	5.6	12.1	10.4	9.8	11.8
Βενζο(α)ανθρακένιο	953	874	717	638	324	590	515	485	717
Χρυσένιο	1047	1007	759	671	340	615	487	464	798
Μεθυλο-χρυσένιο	699	856	560	504	100	485	401	389	661
Διμεθυλο-χρυσένιο	359	445	308	361	169	301	242	231	347
Βενζο(β)φλουορανθένιο	1952	1628	1535	1414	582	1294	1104	1052	1286
Βενζο(κ)φλουορανθένιο	622	522	465	445	204	419	360	346	420
Βενζο(ε)πυρένιο	1009	891	801	730	306	675	524	502	696
Βενζο(α)πυρένιο	1234	1060	946	872	399	801	690	649	863
Περυλένιο	310	274	239	221	96.5	201	170	160	214
Ινδανοπυρένιο	1039	986	819	751	344	707	607	556	770
Βενζο(ghi)περυλένιο	825	764	655	601	297	569	479	446	607
Διβενζο(a,h)ανθρακένιο	238	247	191	180	87.0	169	146	136	192
ΣΠΑΥ	19630	16681	14904	13406	6016	12663	10614	10077	13562

Πίνακας 3.4.8: Συγκεντρώσεις των αλειφατικών και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και του οργανικού άνθρακα στον πυρήνα Σ9 που συλλέχθηκαν τον Απρίλιο του 2022. UCM: μη διαχωρισμένο σύνθετο μίγμα, U/R: λόγος των μη διαχωρισμένων προς τις διαχωρισμένες ενώσεις.

Σταθμός	0-3	3-6	6-8	8-10	10-11	11-13	14-16	17-19	19-21	22-24	24-26	26-28	28-30	30-32
Συνολικοί υδρογονάνθρακες (μg/g)	278	267	283	274	164	57.5	33.4	24.1	29.8	15.9	12.2	11.6	12.6	15.9
Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (μg/g)	257	245	263	252	156	56.3	32.5	23.8	29.5	15.8	11.9	11.4	12.4	15.8
U/R	13.8	11.1	12.4	11.7	11.5	11.3	3.2	2.1	1.0	0.9	1.1	1.1	1.0	1.0
Οργανικός άνθρακας (%)	1.77	1.98	2.15	1.89	2.15	2.87	2.43	2.21	2.78	2.13	2.29	2.44	2.81	2.51
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) (ng/g)														
Ναφθαλένιο	56.6	60.4	53.4	58.4	21.3	24.6	17.8	6.4	20.9	4.2	5.7	3.7	4.9	5.3
Μεθυλο-ναφθαλένια	194	207	183	200	72.8	34.1	24.7	8.9	21.5	4.3	6.3	4.0	5.3	6.1
Ακεναφθυλένιο	19.7	21.0	18.6	20.3	7.4	2.5	1.8	0.7	1.4	0.3	0.6	0.4	0.4	0.2
Ακεναφθένιο	139	148	131	143	52.1	7.0	5.1	1.8	2.6	0.5	1.4	0.9	1.2	0.6
Διμεθυλο-ναφθαλένια	139	149	132	144	52.4	45.6	33.1	11.9	19.1	3.8	7.6	4.9	5.9	7.3
Τριμεθυλο-ναφθαλένια	141	151	133	146	53.1	24.6	17.9	6.4	12.7	2.5	4.7	3.0	7.9	7.5
Φλουορένιο	70.8	75.6	66.9	73.0	26.6	6.5	4.7	1.7	2.0	0.4	1.1	0.7	1.0	0.7
Διβενζοθειοφένιο	43.1	46.0	40.7	44.4	16.2	1.9	1.4	0.5	0.8	0.2	0.5	0.4	0.3	0.3
Μεθυλο -διβενζοθειοφένιο	35.1	37.4	33.1	36.2	13.2	1.0	0.7	0.3	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1
Διμεθυλο -διβενζοθειοφένιο	60.4	64.5	57.1	62.3	22.7	1.2	0.9	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.1
Φαινανθρένιο	828	884	782	854	311	50.3	36.5	13.1	10.9	2.2	14.0	8.9	9.3	4.1
Ανθρακένιο	114	122	108	118	42.9	9.0	6.6	2.4	2.2	0.4	2.5	1.6	1.7	0.8
Μεθυλο-φαινανθρένια	581	620	549	599	218	62.5	45.4	16.3	15.4	3.1	18.2	11.6	9.2	6.5
Διμεθυλο-φαινανθρένια	408	436	385	421	153	53.0	38.4	13.8	12.5	2.5	12.4	7.9	8.9	6.6
Τριμεθυλο-φαινανθρένια	197	210	186	203	74.0	26.2	19.0	6.8	5.6	1.1	4.9	3.1	3.1	3.8
Φλουορανθένιο	2011	2147	1899	2075	756	90.9	65.9	23.6	14.1	2.8	33.3	21.3	17.4	7.2
Πυρένιο	1754	1873	1657	1810	660	90.8	65.9	23.6	14.8	2.9	30.1	19.3	15.3	6.8
Μεθυλο-πυρένια	1006	1074	950	1038	378	66.9	48.5	17.4	13.4	2.7	21.8	14.0	11.6	6.6
Διμεθυλο-πυρένια	663	708	626	684	249	33.0	24.0	8.6	6.3	1.2	8.4	5.4	6.0	3.7
Ρετένιο	16.6	17.8	15.7	17.2	6.3	0.2	0.2	0.1	1.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2
Βενζο(α)ανθρακένιο	1076	1148	1016	1109	404	48.5	35.2	12.6	8.4	1.7	16.6	10.6	10.2	4.8
Χρυσένιο	1248	1333	1179	1288	469	64.4	46.7	16.8	11.7	2.3	19.9	12.8	11.3	4.8
Μεθυλο-χρυσένιο	1015	1084	959	1047	382	56.4	40.9	14.7	9.1	1.8	12.3	7.9	7.9	4.1
Διμεθυλο-χρυσένιο	606	647	572	625	228	35.4	25.7	9.2	7.1	1.4	5.7	3.6	7.2	1.7
Βενζο(β)φλουορανθένιο	2229	2380	2105	2300	838	90.2	65.4	23.5	17.8	3.5	24.0	15.4	17.9	9.0
Βενζο(κ)φλουορανθένιο	672	717	634	693	253	36.9	26.8	9.6	6.5	1.3	9.7	6.2	7.8	3.7
Βενζο(ε)πυρένιο	1162	1241	1097	1199	437	52.5	38.1	13.7	9.3	1.8	13.8	8.8	10.3	4.6
Βενζο(α)πυρένιο	1337	1427	1263	1379	503	62.9	45.6	16.4	8.4	1.7	16.5	10.5	13.0	5.8
Περυλένιο	352	375	332	363	132	48.9	35.5	12.7	47.8	9.5	17.8	11.4	10.8	8.2
Ινδονοπυρένιο	1470	1569	1388	1516	553	42.9	31.1	11.2	8.1	1.6	10.2	6.5	9.7	4.5
Βενζο(ghi)περυλένιο	1045	1116	987	1078	393	53.7	38.9	14.0	10.5	2.1	10.9	7.0	9.2	4.3
Διβενζο(a,h)ανθρακένιο	346	370	327	357	130	10.5	7.6	2.7	1.5	0.3	2.7	1.8	1.9	1.1
ΣΠΑΥ	21038	22456	19865	21701	7909	1235	896	321	324	64.2	334	213	227	131

Σε ότι αφορά την κατανομή των επιμέρους ενώσεων, σε όλα τα δείγματα υπερισχύουν οι ενώσεις με τέσσερις ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους όπως το φλουορανθένιο, το πυρένιο και τα βενζοφλουορανθένια. Αυτή η κυριαρχία των ενώσεων με μεγάλο αριθμό αρωματικών δακτυλίων είναι χαρακτηριστική ουσιών πυρολυτικής προέλευσης (Bouloubassi & Saliot, 1993),

ενώ η εφαρμογή και άλλων διαγνωστικών κριτηρίων που βασίζονται στους λόγους ισομερών ΠΑΥ έδειξε την απόλυτη κυριαρχία των πυρολυτικών ΠΑΥ σε όλη την περιοχή. Στην Εικόνα 3.4.1 δίνονται οι κατανομές των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων πυρολυτικής προέλευσης (σύνολο των ενώσεων με μοριακά βάρη 202, 228, 252, 276 και 278), βιογενούς-χερσογενούς (περυλένιο, ρετένιο) και πετρογενούς-πετρελαϊκής (το φαινανθρένιο και τα μεθυλιωμένα παράγωγά του). Όπως φαίνεται, σε όλες τις περιπτώσεις υπερισχύουν σαφώς οι ενώσεις πυρολυτικής προέλευσης. Οι πυρολυτικοί ΠΑΥ σχηματίζονται σε όλες τις διεργασίες ατελούς καύσης οποιασδήποτε οργανικής ύλης. Δεν συσχετίζονται με την κίνηση των πλοίων και με τις ναυπηγικές δραστηριότητες και συνήθως η έντονη παρουσία τους στο θαλάσσιο περιβάλλον σχετίζεται με χερσαίες βιομηχανικές δραστηριότητες που περιλαμβάνουν διαδικασίες καύσης. Οι αγωγοί αστικών ή βιομηχανικών αποβλήτων, οι αγωγοί ομβρίων και οι κάθε είδους χερσαίες απορροές (ποτάμια, χείμαρροι, ρυάκια κλπ) είναι οι συνήθεις οδοί εισόδου τους στη θάλασσα όπου λόγω του λιπόφιλου χαρακτήρα τους προσκολλώνται με ευκολία στο αιωρούμενο σωματιδιακό υλικό και καθιζάνουν στο θαλάσσιο βυθό, όπου και παραμένουν καθώς είναι ιδιαίτερα σταθερές ενώσεις.

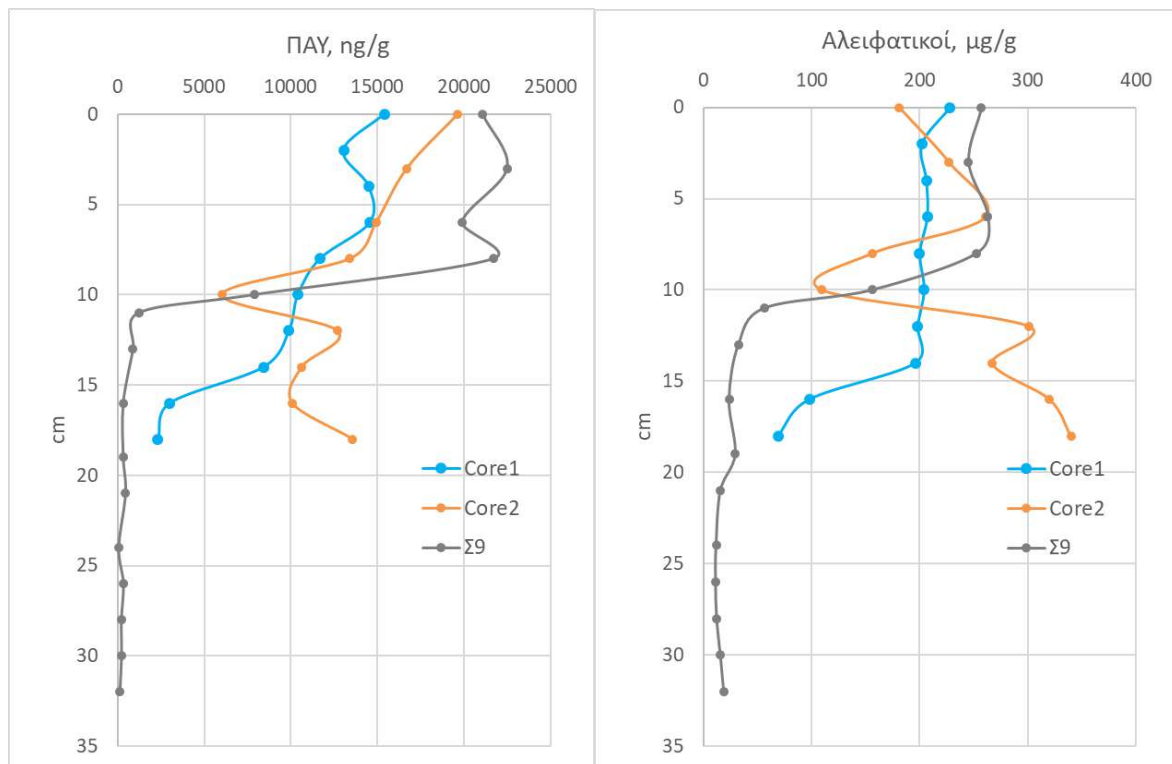


Εικόνα 3.4.1 Κατανομή των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων πυρολυτικής, βιογενούς και πετρογενούς προέλευσης στα επιφανειακά ιζήματα που συλλέχθηκαν τον Απρίλιο του 2022

Επιπλέον εφαρμογή περισσότερο εξειδικευμένων διαγνωστικών κριτηρίων που βασίζονται στις αναλογίες των συγκεντρώσεων πυρενίου/φλουορανθενίου και ινδενοπυρενίου/βενζοπερυλενίου

έδειξε ότι κατά το μεγαλύτερο ποσοστό οι ΠΑΥ που ανιχνεύθηκαν προέρχονται από καύση βιομάζας ή άνθρακα και μόνο σε πολύ μικρό ποσοστό από καύση υγρών καυσίμων.

Σύμφωνα, τέλος, με τις Κατευθυντήριες Γραμμές Ποιότητας Ιζημάτων ERL και ERM (Πίνακες 3.4.5α και β), αν εξαιρεθούν τα σημεία Σ6, Σ7, Σ12 οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ μεγάλου μοριακού βάρους είναι τέτοιες που μπορούν περιστασιακά να προκαλέσουν μη αναστρέψιμες επιπτώσεις στους θαλάσσιους οργανισμούς του βυθού, ενώ μόνο για μια ουσία το δεβενζο(ah)ανθρακένιο βρέθηκαν τιμές που ξεπερνούσαν το ERM στους σταθμούς Σ9 και Σ10.



Εικόνα 3.4.2. Κατακόρυφη κατανομή αλειφατικών υδρογονανθράκων και ΠΑΥ στους τρεις πυρήνες ιζημάτων που αναλύθηκαν.

Στην εικόνα 3.4.2 δίνονται οι κατακόρυφες κατανομές των ΠΑΥ και στους πίνακες 3.4.6 -3.4.8 όλες οι τιμές των ΠΑΥ στα δείγματα των πυρήνων που αναλύθηκαν. Όπως και στην περίπτωση των αλειφατικών υδρογονανθράκων φαίνονται οι σταθερά μεγάλες τιμές των ΠΑΥ σε βάθη μεγαλύτερα των 15 cm κυρίως στον cor2, γεγονός που δείχνει ότι η επιβάρυνση της περιοχής από ΠΑΥ έχει ξεκινήσει πριν από αρκετές δεκαετίες.

Τέλος συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ που μετρήθηκαν στον κόλπο της Ερμούπολης με αντίστοιχες συγκεντρώσεις από άλλες περιοχές της Ελλάδας όπως αυτές μετρήθηκαν από τα εργαστήρια του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε (πίνακας 3.4.6) φαίνεται ότι σε γενικές γραμμές οι τιμές στον κόλπο της Ερμούπολης είναι μεγαλύτερες από αυτές στις περισσότερες περιοχές. Συγκρίσιμες

συγκεντρώσεις έχουν βρεθεί στον Κορινθιακό στην περιοχή της Αντίκυρας, στον κόλπο του Αλιβερίου, στην παράκτια ζώνη Κερατσινίου – Δραπετσώνας και στην περιοχή εκβολής του αγωγού της Ψυτάλειας.

Πίνακας 3.4.6. Συγκεντρώσεις των αλειφατικών υδρογονανθράκων και ΠΑΥ στα θαλάσσια ιζήματα από διάφορες περιοχές της Ελλάδας.

Περιοχή	Αλειφατικοί (μg/g)	ΠΑΥ (ng/g)
Βόρειο Αιγαίο Πέλαγος	8.5-40.6	25.3 – 282
Νότιο Αιγαίο πέλαγος		19.4 - 103.2
Κρητικό πέλαγος		14.6 – 161.5
Εκβολές Νέστου	4.3-65.8	20.6 – 422
Στρυμονικός κόλπος	26.8-95.3	133 – 838
Εκβολές Έβρου	24.8-92.8	932 – 1025
Εκβολές Αχελώου		36.4 – 560
Κόλπος Θεσσαλονίκης	38-1109	217 – 1410
Εξωτερικός Θερμαϊκός	6.5-81	37.4 - 291
Σαρωνικός κόλπος	21.5-154.6	64.6 – 838
Κορινθιακός κόλπος	8.2-29.4	207 – 26633
Παγασητικός κόλπος	14-222	107 - 5160
Πατραϊκός	23.5-1160	175-1260
Βόρειος Ευβοϊκός (Λάρυμνα)	5.2-30.9	167 - 7760
Βόρειος Ευβοϊκός (Αλιβέρι)		1300 - 22000
Νότιος Ευβοϊκός		25.6 – 196
Κόλπος Ελευσίνας	415-890	1807 – 11200
Κερατσίνι - Δραπετσώνα	403-4600	930-18900
Περιοχή Ψυτάλλειας	700-1770	2936 – 17090
Κόλπος Ερμούπολης (Απρίλιος 2022)	23.7 - 300	377 - 23100

3.5 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΔΟΚΙΜΑΣΙΑΣ «MICROTOX® SPT»

3.5.1. Εισαγωγή

Η βιοδοκιμασία «Microtox® SPT» (Azur Environmental 1998) είναι καθιερωμένη μέθοδος εκτίμησης της τοξικότητας δειγμάτων ιζήματος. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μείωση της φωταύγειας του φωτοβακτηρίου *Vibrio fischeri* ως αποτέλεσμα της έκθεσης του σε τοξικές χημικές ουσίες. Η τοξικότητα εκφράζεται ως «EC50» που είναι η συγκέντρωση του δείγματος που προκαλεί μείωση της εκπομπής φωτός από τα βακτήρια κατά 50%. Κατά τη βιοδοκιμασία «Microtox® SPT» τα βακτήρια έρχονται απευθείας σε επαφή με το ίζημα σε υδατικό διάλυμα καθιστώντας δυνατή την ανίχνευση της τοξικότητας των βιοδιαθέσιμων ρύπων που περιέχει το ίζημα.

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης εφαρμόστηκε η βιοδοκιμασία «Microtox® SPT» με σκοπό την εκτίμηση τοξικότητας σε ιζήματα από την περιοχή του κόλπου Ερμούπολης της Σύρου.

3.5.2. Μεθοδολογία

Οι βιοδοκιμασίες εφαρμόστηκαν σε 3 δείγματα επιφανειακών ιζημάτων που συλλέχθηκαν στις 29/4/2022 στην περιοχή του κόλπου της Ερμούπολης. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν (υπό θερμοκρασία 4°C) στο εργαστήριο όπου αποθηκεύτηκαν στους -20°C.

Η βιοδοκιμασία «Microtox® SPT» (solid phase test) εφαρμόστηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο (1998) της εταιρίας «Azur Environmental» και οι μετρήσεις έγιναν στον αναλυτή «Microtox® 500» (Azur Environmental). Χρησιμοποιήθηκαν λυοφυλιωμένα βακτήρια (*Vibrio fischeri*), διαλύματα, φιαλίδια και φίλτρα της εταιρίας «Modern water». Το «Microtox® Omni software» χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της «EC50» (%), δηλαδή της συγκέντρωσης του ιζήματος (σε υγρό βάρος) που προκαλεί 50% μείωση της εκπομπής φωτός από τα βακτήρια σε σύγκριση με τον «τυφλό μάρτυρα» (βακτήρια χωρίς το ίζημα). Πρίν την εφαρμογή της βιοδοκιμασίας τα δείγματα αποψύχθηκαν και ομογενοποιήθηκαν. Επτά γραμμάρια ιζήματος και 35 ml διαλύματος αραιώσεως (Microtox® SPT diluent) αναδεύτηκαν για 10 λεπτά και στη συνέχεια το εναιώρημα του ιζήματος αραιώθηκε διαδοχικά σε 13 συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 0.048 ως 19.737% (υγρό βάρος/όγκο) εις διπλούν. Στις παραπάνω συγκεντρώσεις επώαστηκαν τα φωτοβακτήρια για 20 λεπτά στους 15°C. Μετά από διαχωρισμό της υγρής φάσης από το ίζημα με χρήση φίλτρων (solid phase filter columns) μετρήθηκε η εκπομπή φωτός από τα βακτήρια βάσει της οποίας υπολογίστηκε η παράμετρος «EC50» (%)

υγρού βάρους/όγκο). Το ποσοστό υγρασίας των δειγμάτων προσδιορίστηκε μετά από ξήρανση στους 100°C για 24 ώρες. Στη συνέχεια έγινε αναγωγή των τιμών «EC50» υγρού ιζήματος σε τιμές «EC50» ξηρού ιζήματος (mg/Liter). Παράλληλα καταγράφηκαν παράμετροι που επηρεάζουν τη βιοδοκιμασία «Microtox® SPT», όπως η αλατότητα και το pH στο εναιώρημα του ιζήματος και η κοκκομετρική σύσταση του ιζήματος. Η εκτίμηση της τοξικότητας των ιζημάτων έγινε βάσει των ορίων τοξικότητας για την βιοδοκιμασία «Microtox® SPT» που προτείνονται στον Καναδά (Environment Canada 2002) και στην Ισπανία (Morales-Caselles et al. 2007).

3.5.3. Αποτελέσματα-Συζήτηση

Τα αποτελέσματα της βιοδοκιμασίας «Microtox® SPT» παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5.1 όπου αναγράφονται οι τιμές «EC50» για το ξηρό βάρος του ιζήματος. Χαμηλές τιμές «EC50» αντιστοιχούν σε υψηλή τοξικότητα.

Τα δείγματα των ιζημάτων δεν χαρακτηρίζονται τοξικά βάσει του ορίου για την τοξικότητα ιζημάτων των 1.000 mg/Liter της οδηγίας του Καναδά (Environment Canada 2002) και του ορίου των 750 mg/Liter που προτείνεται στην Ισπανία (Morales-Caselles et al. 2007).

Η βιοδοκιμασία «Microtox® SPT» αν και παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία σε τοξικούς χημικούς ρύπους επηρεάζεται από παράγοντες όπως η αλατότητα, το pH, η περιεκτικότητα σε αμμωνία και σουλφίδια, και κυρίως την κοκκομετρική σύσταση του ιζήματος. Λεπτόκοκκα ιζήματα είναι δυνατόν να παρουσιάσουν υψηλές τιμές «EC50» λόγω προσκόλλησης των βακτηρίων στα λεπτόκοκκα σωματίδια και επακόλουθη μείωση της φωταύγειας μετά το διαχωρισμό της υγρής φάσης από το ίζημα. Ωστόσο, δεν βρέθηκε σημαντική συσχέτιση μεταξύ τιμών «EC50» και ποσοστού ιλύος/αργίλου, αλατότητας ή pH των δειγμάτων.

Οι τιμές «EC50» (1.233-2.473 mg/Liter) στα ιζήματα από τους σταθμούς της παρούσας μελέτης ήταν συγκρίσιμες με αντίστοιχες τιμές (1600-5420 mg/Liter) σε ιζήματα από τον Θερμαϊκό Κόλπο (Cotou et al. 2005) και υψηλότερες από αντίστοιχες τιμές (167 – 1034 mg/Liter) σε ιζήματα από περιοχή απόρριψης βυθοκορημάτων στον Σαρωνικό κόλπο (Tsangaris et al. 2014). Περαιτέρω σύγκριση των αποτελεσμάτων από τους σταθμούς στο Ερμούπολη με αντίστοιχα άλλων παράκτιων περιοχών στην Ευρώπη δίνεται στον Πίνακα 3.5.2. Οι τιμές «EC50» των ιζημάτων της παρούσας μελέτης είναι στο εύρος των τιμών που έχουν βρεθεί σε άλλες περιοχές.

Πίνακας 3.5.1. Τοξικότητα ιζημάτων με χρήση της βιοδοκιμασίας Microtox® SPT και ποσοστό ιλύος/αργίλου στα ιζήματα.

Σταθμός	EC50		Ίλος/Αργίλος (<63μ) %
	mg ξηρού βάρους/L	95% διάστημα εμπιστοσύνης	
Σ2	1.384	1.304-1.469	37,9
Σ4	1.233	1.050-1.391	47,7
Σ8	2.473	2.770-2.604	20,3
Όριο τοξικότητας ¹	1.000		
Όριο τοξικότητας ²	750		

¹ Οδηγία του Καναδά για την βιοδοκιμασία «Microtox® SPT» (Environment Canada 2002)

² Όριο που προτείνεται στην Ισπανία για την βιοδοκιμασία «Microtox® SPT» (Morales-Caselles et al. 2007)

Πίνακας 3.5.2. Εύρος τιμών EC50 (mg ξηρού βάρους/L) της βιοδοκιμασίας Microtox® SPT ιζημάτων στον κόλπο της Ερμούπολης σε σύγκριση με άλλες παράκτιες περιοχές.

Περιοχή	EC50	Αναφορά
Κόλπος Ερμούπολης	1233-2473	Παρούσα μελέτη
Θερμαϊκός κόλπος	1600 - 5420 mg/L	Cotou et al., 2005
Σαρωνικός κόλπος (περιοχή απόρριψης βυθοκορημάτων)	167 – 1034 mg/L	Tsangaris et al., 2014
Παράκτια Ιρλανδίας	442 - 37429 mg/L	Macken et al., 2008
Στοκχόλμη λιμένες	500 - 7500 mg/L	Eklund et al., 2010
Παράκτια Ισπανίας (Galicia, Gulf of Cadiz)	69 - 6000 mg/L	Morales-Casselas et al., 2007
Παράκτια Γαλλίας (λιμένες)	130-960 mg/L	Mamindy-Pajany et al. 2013

3.6 ΜΕΛΕΤΗ ΖΩΟΒΕΝΘΟΥΣ ΜΑΛΑΚΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

3.6.1 Εισαγωγή

Οι μακροβενθικές κοινότητες χρησιμοποιούνται ευρέως για την εκτίμηση και στην παρακολούθηση των μακροπρόθεσμων τάσεων της περιβαλλοντικής κατάστασης μιας περιοχής μελέτης. Θεωρούνται σημαντική συνιστώσα του θαλάσσιου οικοσυστήματος αφού εξαρτώνται άμεσα από τις περιβαλλοντικές συνθήκες εντός του ιζήματος και αντιδρούν σχετικά γρήγορα τόσο σε ανθρωπογενείς όσο και σε φυσικές πιέσεις (Pearson & Rosenberg, 1978; Dauer et al., 2000; Bustos-Baez & Frid, 2003). Καθώς οι περισσότεροι βενθικοί οργανισμοί είναι εδραίοι ή με μικρή ικανότητα μετακίνησης, η εκάστοτε τοπική περιβαλλοντική ή ανθρωπογενής διατάραξη αντανακλάται με αλλαγές στην δομή των βιοκοινωνιών τους. Η εκτενής μελέτη των αλλαγών αυτών (Bojja et al. 2011; Costa et al. 2020; Reizoroulou et al. 2014) κατέστησαν τις μακροβενθικές κοινότητες σε σημαντικούς βιοδείκτες αξιολόγησης των επιπτώσεων από διαταράξεις στο θαλάσσιο οικοσύστημα τόσο στα εθνικά όσο και στα ευρωπαϊκά πλαίσια διαχείρισης υδάτων (π.χ. οδηγία πλαίσιο για τη θάλασσα στρατηγική (ΟΠΘΣ) και οδηγία πλαίσιο για τα ύδατα (ΟΠΥ) - WFD 200/60/EC).

Τον Απρίλιο του 2022 πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία και εν συνεχεία μελέτη των βενθικών βιοκοινωνιών, με σκοπό την εκτίμηση της οικολογικής ποιότητας σε δύο περιοχές στον Κόλπο της Ερμούπολης. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εν λόγω μελέτης.

3.6.2 Υλικά- Μέθοδοι

Εργασίες πεδίου

Η δειγματοληψία μαλακού υποστρώματος πραγματοποιήθηκε στις 29 Απριλίου του 2022 σε 2 σταθμούς στον Κόλπο της Ερμούπολης, Σ3 και Σ4 (Εικόνα 2.1.1)

Σε κάθε σταθμό ελήφθησαν 2 επαναληπτικά δείγματα μακροζωοβένθους με δειγματολήπτη (αρπάγη) τύπου Ponar, επιφάνειας 0,053m². Τα δείγματα για την πανιδική ανάλυση κοσκινίστηκαν επί τόπου, με κόσκινο ανοίγματος 1 mm και τοποθετήθηκαν σε πλαστικά δοχεία με διάλυμα φορμόλης 4% και χρώση με Rose Bengal. Ένα επιπλέον επαναληπτικό δείγμα σε κάθε σταθμό χρησιμοποιήθηκε για τις ιζηματολογικές αναλύσεις (κοκκομετρία και ποσοστό οργανικού άνθρακα).

Εργαστηριακές αναλύσεις

Τα δείγματα ιζημάτων της κοκκομετρικής ανάλυσης διαχωρίστηκαν μεταξύ χονδρόκοκκου και λεπτόκοκκου κλάσματος, με υγρό κοσκίνισμα σε κόσκινο με διάμετρο οπής 63μm. Η κατανομή μεγέθους του λεπτόκοκκου κλάσματος προσδιορίστηκε με αναλυτή εξασθένησης ακτινών X (Sedigraph Micrometrics 5000 ET). Τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για την ταξινόμηση των υποστρωμάτων κατά Folk (1954). Ο συνολικός οργανικός άνθρακας (TOC) προσδιορίστηκε σε αναλυτή στοιχειακού CHN (EA-1108, Fisons Instruments), σύμφωνα με τους Verardo et al. (1990). Οι οργανισμοί από τα δείγματα μακροπανίδας συλλέχθηκαν και αναγνωρίστηκαν σε επίπεδο είδους (εκτός ορισμένων περιπτώσεων, όπου αλλοιωμένα χαρακτηριστικά δεν το επέτρεπαν).

Στατιστική επεξεργασία

Όσον αφορά τη μελέτη της μακροβενθικής βιοκοινωνίας, εφαρμόστηκαν οι ακόλουθοι δείκτες: Πλούτος Ειδών (S), Αφθονία Ατόμων (N), Ομοιογένεια Pielou (J) και Ποικιλότητα Shannon-Wiener (H') (Πίνακας 3.6.1). Για την αφθονία των βενθικών οργανισμών ανά σταθμό, έγινε αναγωγή στο m², ενώ υπολογίστηκε ο μέσος όρος των δύο υποδειγμάτων. Επιπλέον, εκτιμήθηκε η Οικολογική Κατάσταση των σταθμών, με την εφαρμογή του δείκτη Bentix σε EQR. Ο δείκτης Bentix εφαρμόστηκε σε όλους τους σταθμούς, αφού όλοι πληρούν τις προϋποθέσεις για υψηλό επίπεδο εμπιστοσύνης (≥ 3 είδη, 6 άτομα). Τα είδη κατηγοριοποιήθηκαν σε οικολογικές ομάδες κυρίως βάσει του διαθέσιμου καταλόγου του Bentix, αλλά χρησιμοποιήθηκε και ο αντίστοιχος κατάλογος του AMBI στις περιπτώσεις των τάξεων που δεν βρέθηκαν στον πρώτο. Ιδιαίτερη τροποποίηση των ορίων ισχύει στην περίπτωση βιοτόπων με ιλυώδους βυθούς (με ποσοστό ιλύος >90%), εφόσον είναι γνωστό ότι με την αύξηση λεπτόκοκκου υλικού στα ιζήματα παρατηρείται μείωση της αφθονίας ατόμων και ειδών. Για την επεξεργασία των δεδομένων και τον υπολογισμό των δεικτών χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα Microsoft Office Excel και Primer v.6.0. Για τον υπολογισμό του δείκτη Bentix χρησιμοποιήθηκε το διαθέσιμο πρόσθετο του Microsoft Office. Περισσότερες πληροφορίες για κάθε δείκτη ή ανάλυση που εφαρμόστηκε παρατίθενται στον Πίνακα 3.6.1.

Πίνακας 3.6.1: Περιγραφή των δεικτών και των αναλύσεων που εφαρμόστηκαν. Αναφορές για τους δείκτες : [1] = Pielou (1969), [2] = Shannon & Weaver (1963), [3] EEC(2000), [4] = Simboura & Zenetos (2002)

Δείκτης/Ανάλυση	Περιγραφή	Αν.
Πλούτος Ειδών (S)	Μέσος αριθμός ειδών ανά δειγματοληπτική μονάδα. Αποτελεί βασική μετρική που συνήθως επηρεάζεται από ανθρωπογενές ή φυσικό στρες, διαθεσιμότητα τροφής ή ετερογένεια υποστρώματος.	
Αφθονία (N)	Μέσος αριθμός ατόμων ανά δειγματοληπτική μονάδα. Αποτελεί βασική μετρική που συνήθως επηρεάζεται από ανθρωπογενές ή φυσικό στρες, διαθεσιμότητα τροφής ή ετερογένεια υποστρώματος.	
Δείκτης Ομοιογένειας Pielou (J)	Βασίζεται στην ομογενή κατανομή των ατόμων ανά είδος και επηρεάζεται αρνητικά από την παρουσία επικρατούντων ειδών. Η παρουσία επικρατούντων ειδών συχνά σχετίζεται με ανθρωπογενές ή φυσικό στρες.	[1]
Ποικιλότητα Shannon-Wiener (H)	Εκτίμηση της ποικιλότητας, λαμβάνοντας υπ' όψη τη σχετική αφθονία των ατόμων μεταξύ ειδών.	[2]
Οικολογική Κατάσταση (EQS)	Η Ευρωπαϊκή Οδηγία Πλαίσιο για τα Ύδατα 2000/60 καθιέρωσε την χρήση της Οικολογικής Κατάστασης (EQS) για την εκτίμηση της ανθρωπογενούς διατάραξης στα επιφανειακά ύδατα. Η Οικολογική Κατάσταση βασίζεται κυρίως σε βιολογικά ποιοτικά στοιχεία (όπως τα βενθικά μακροασπόνδυλα) και διακρίνεται σε πέντε κλάσεις (Υψηλή, Καλή, Μέτρια, Ελλιπής, Κακή).	[3]
Δείκτης Bentix σε EQR	Εκτιμά την Οικολογική Κατάσταση, βάσει της σχετικής ποσοστιαίας συμμετοχής των ευαίσθητων και ανθεκτικών ειδών στο δείγμα. Επηρεάζεται αρνητικά από οργανική ρύπανση και άλλες ανθρωπογενείς πιέσεις. Χαμηλό επίπεδο εμπιστοσύνης όταν $S < 10$ ή/και $N \leq 6$. Αν οι τιμές του δείκτη διαιρεθούν με 6 (τιμή αναφοράς), προκύπτει η μετατροπή σε EQR. Το EQR έχει εύρος από 0 ως 1 και χρησιμοποιείται ως κοινή κλίμακα μεταξύ δεικτών εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης.	[4]

3.6.3 Αποτελέσματα – Συζήτηση

Ιζηματολογική ανάλυση

Στον Πίνακα 3.6.2 παρουσιάζεται η ποσοστιαία αναλογία σε άμμο, ιλύ και άργιλο, καθώς και το ποσοστό άνθρακα στο ίζημα. Οι δύο σταθμοί χαρακτηρίζονταν από ίδια κατηγοριοποίηση κατά Folk, συγκεκριμένα από ιζήματα αργιλώδους άμμου. Σχετικά με το ποσοστό συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC), ο σταθμός Σ4 παρουσιάστηκε επιβαρυνμένος από οργανική ρύπανση.

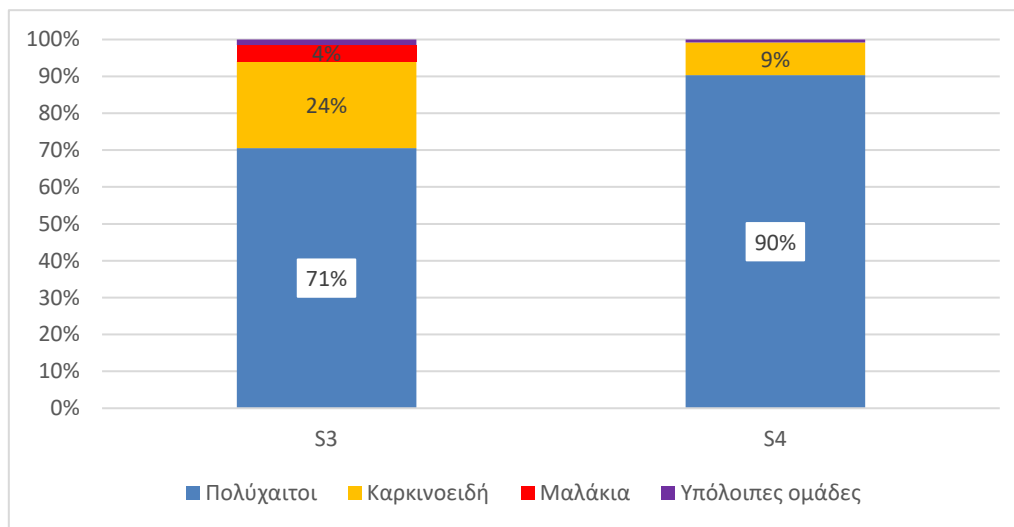
Πίνακας 3.6.2: Αναλύσεις ιζήματος για κάθε σταθμό

Σταθμοί	Total Organic Carbon %	Άμμος (%)	Ιλύς (%)	Άργιλος (%)	Λάσπη (%)	Χαρακτηρισμός Ιζήματος (κατά Folk 1954)
Σ3	0.692	67.5	3.49	29	32.49	Αργιλώδης άμμος
Σ4	2.066	52.26	6.61	41.12	47.73	Αργιλώδης άμμος

Ανάλυση βενθικής μακροπανίδας

Συγκεντρωτικά, στο σύνολο των υποδειγμάτων, βρέθηκαν 192 άτομα τα οποία ανήκαν σε 41 διαφορετικά είδη/ τάξα.

Οι μακροβενθικοί οργανισμοί και για τους δύο υπό μελέτη σταθμούς ανήκαν κυρίως στην ομάδα των Πολύχαιτων, με ποσοστό 71% στον σταθμό Σ3 και 90% στον σταθμό Σ4. Η δεύτερη επικρατέστερη ομάδα ήταν τα Καρκινοειδή με ποσοστό 24% στον σταθμό Σ3 και 9% στον σταθμό Σ4 (Εικόνα 3.6.1).



Εικόνα 3.6.1: Ποσοστιαίο ραβδόγραμμα των κύριων ομάδων όπου ανήκουν οι μακροβενθικοί οργανισμοί στους σταθμούς της περιοχής μελέτης τον Απρίλιο του 2022.

Οι τιμές του αριθμού ειδών (S), του αριθμού ατόμων ανά m^2 (N), της ποικιλότητας (H'), της ομοιογένειας (J') και της οικολογικής ποιότητας βάσει του δείκτη Benthix (EQR) για κάθε σταθμό παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6.3. Τον μεγαλύτερο αριθμό ειδών (S) και αφθονίας (N/m^2) είχε ο σταθμός Σ4, με 28 είδη και 1240 άτομα/ m^2 , ενώ ταυτόχρονα εμφάνισε τις χαμηλότερες τιμές στην ομοιομορφία J' και στην ποικιλότητα H' λόγω της υψηλότερης επικράτησης συγκεκριμένων ειδών. Η οικολογική κατάσταση βρέθηκε «Μέτρια» και στους δύο σταθμούς.

Πίνακας 3.6.3: Οικολογικοί δείκτες σε κάθε σταθμό της μελέτης. N: αριθμός ατόμων ανά m^2 ; S: αριθμός ειδών; H': Ποικιλότητα βάσει Shannon-Weiner; J': Ομοιομορφία Pielou; Benthix, EQR: οικολογική ποιότητα βάσει του δείκτη Benthix

Σταθμός	S	N/ m^2	J'	H'(log2)	Benthix	EQR	Οικολογική Κατάσταση
Σ3	21	680	0.87	3.81	2.79	0.47	ΜΕΤΡΙΑ
Σ4	28	1240	0.78	3.73	3.16	0.53	ΜΕΤΡΙΑ

Στους οργανισμούς με την μεγαλύτερη αφθονία στους σταθμούς ($\geq 3\%$ παρουσίας) ξεχώρισαν: για τον σταθμό Σ3, οι Πολύχαιτοι του είδους *Gallardoneris nonatoi* (19%), *Pseudoleiocapitella fauveli* (16%) και είδη του γένους *Nereis* (10%). Αντίστοιχα, για τον σταθμό Σ4 επικρατέστεροι ήταν οι Πολύχαιτοι του είδους *Kirkegaardia heterochaeta* (23%) και του γένους *Protocirrinieris* (20%). (Πίνακας 3.6.4). Κατά τον υπολογισμό του δείκτη BENTIX τα παραπάνω επικρατέστερα είδη και γένη κατατάσσονται ως ανθεκτικά στη ρύπανση/ διατάραξη.

Πίνακας 3.6.4: Ποσοστά των επικρατέστερων ειδών μακροβενθικών οργανισμών ανά σταθμό (επίπεδο επικράτησης του 70%). Με πορτοκαλί επισήμανση οι οργανισμοί που κατατάσσονται ως ανθεκτικοί σε διατάραξη/ρύπανση ή ευκαιριακοί και συντελούν σε χαμηλότερη οικολογική κατάσταση βάσει του δείκτη BENTIX.

Επικρατούντες Οργανισμοί στον σταθμό Σ3	Ποσοστό παρουσίας
<i>Gallardoneris nonatoi</i>	19%
<i>Pseudoleiocapitella fauveli</i>	16%
<i>Nereis sp.</i>	10%
<i>Pseudolirius kroyeri</i>	9%
<i>Protodorvillea kefersteini</i>	6%
Aoridae	6%
<i>Eunice vittata</i>	4%
Amphipoda	4%
<i>Dialychone sp.</i>	3%
<i>Leiochone leiopygos</i>	3%
<i>Paradoneis lyra</i>	3%
<i>Parvicardium exiguum</i>	3%

Επικρατούντες Οργανισμοί στον σταθμό Σ4	Ποσοστό παρουσίας
<i>Kirkegaardia heterochaeta</i>	23%
<i>Protocirrinieris</i>	20%
<i>Dialychone sp.</i>	10%
<i>Gallardoneris nonatoi</i>	10%
<i>Micronephthys longicornis</i>	4%
<i>Lysidice unicornis</i>	3%
<i>Polycirrus sp.</i>	3%

Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτει πως και στους δύο σταθμούς της περιοχής μελέτης επικρατούν τα ανθεκτικά στην οργανική ρύπανση είδη.

Τα μεγάλα ποσοστά των ανθεκτικών οργανισμών, οργανικού άνθρακα στο ίζημα του σταθμού Σ4 καθώς και οι τιμές του βιοτικού δείκτη BENTIX υποδεικνύουν συνθήκες περιβαλλοντικής διατάραξης και οι σταθμοί κατατάσσονται σε «Μέτρια» οικολογική ποιότητα.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τις μετρήσεις και τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στον κόλπο της Ερμούπολης τον Απρίλιο του 2022 προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Βαρέα μέταλλα και οργανικοί ρύποι στο θαλασσινό νερό

Οι συγκεντρώσεις τόσο των βαρέων μετάλλων όσο και των οργανικών ρύπων στο θαλασσινό νερό ήταν μικρές και σαφώς μικρότερες από τα όρια που έχουν τεθεί από τις Ευρωπαϊκές οδηγίες για τα ύδατα (2000/60/ΕΚ και 2008/105/ΕΚ) και τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος που ορίζονται από την Ελληνική νομοθεσία (ΚΥΑ 170766, ΦΕΚ 69Β, 22/1/2016). Με βάση τα παραπάνω το θαλασσινό νερό στον κόλπο της Ερμούπολης την περίοδο της δειγματοληψίας βρέθηκε σε καλή περιβαλλοντική κατάσταση σε ότι αφορά τη ρύπανση από χημικές ουσίες.

Υδρογονάνθρακες στα θαλάσσια ιζήματα

Σε ότι αφορά τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες στα θαλάσσια ιζήματα, οι συγκεντρώσεις τους βρέθηκαν σχετικά αυξημένες σε όλη την περιοχή και υποδεικνύουν ήπια ρύπανση από πετρελαιοειδή, εικόνα που είναι συνηθισμένη στα λιμάνια και σχετίζεται με την κίνηση των πλοίων. Η πετρελαϊκή ρύπανση στον κόλπο της Ερμούπολης είναι σαφώς μικρότερη από αυτή που έχει μετρηθεί στα μεγάλα λιμάνια της χώρας (Πειραιάς, Θεσσαλονίκη, Πάτρα). Οι αυξημένες τιμές των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων ανιχνεύονται και στους πυρήνες των ιζημάτων μέχρι βάθος ~20 cm γεγονός που δείχνει ότι αυτή η ήπια επιβάρυνση αντιστοιχεί σε χρονική περίοδο αρκετών δεκαετιών.

Σε ότι αφορά τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) οι συγκεντρώσεις τους βρέθηκαν σημαντικά αυξημένες σχεδόν σε όλα τα δείγματα εντός του κόλπου της Ερμούπολης αλλά και στον σταθμό αναφοράς που τοποθετήθηκε εκτός του λιμανιού. Τα διαγνωστικά κριτήρια που χρησιμοποιήθηκαν έδειξαν ότι πρόκειται για ενώσεις που προέρχονται από καύση οργανικής ύλης (πυρολυτική προέλευση). Η έντονη παρουσία των ενώσεων αυτών στο θαλάσσιο πυθμένα δεν μπορεί να συσχετιστεί με την κυκλοφορία των πλοίων ή με ναυπηγικές δραστηριότητες. Η συνήθης πηγή τους είναι χερσαίες βιομηχανικές δραστηριότητες που περιλαμβάνουν διαδικασίες καύσης. Στο θαλάσσιο περιβάλλον φθάνουν συνήθως μέσω αγωγών ή άλλων χερσαίων απορροών. Οι μετρήσεις στους πυρήνες έδειξαν ιδιαίτερα μεγάλες τιμές μέχρι το βάθος των 20 cm γεγονός που δείχνει και σε αυτή την περίπτωση επιβάρυνση σε βάθος αρκετών δεκαετιών.

Βαρέα μέταλλα και ιγνοστοιχεία στα θαλάσσια ιζήματα

Αυξημένες τιμές ανιχνεύθηκαν για κάποια βαρέα μέταλλα τόσο εντός του κόλπου όσο και στο σταθμό αναφοράς και κυρίως για το χρώμιο, χαλκό και σε μικρότερο βαθμό για τον ψευδάργυρο και το νικέλιο. Όπως και στην περίπτωση των υδρογονανθράκων οι αναλύσεις στους πυρήνες των ιζημάτων δείχνουν ότι η επιβάρυνση του ιζήματος αντιστοιχεί σε χρονική περίοδο πολλών δεκαετιών. Η πηγή της ρύπανσης θα πρέπει να αναζητηθεί στις πολλαπλές ανθρωπογενείς δραστηριότητες που υπήρχαν στην περιοχή. Είναι εξαιρετικά πιθανό οι μεγάλες τιμές του χρωμίου να σχετίζονται με την παλαιότερη λειτουργία των βυρσοδευείων στην παράκτια ζώνη καθώς είναι γνωστή η χρήση θεικού χρωμίου για την επεξεργασία των δερμάτων.

Τοξικολογικός έλεγχος των ιζημάτων

Τα δείγματα των ιζημάτων χαρακτηρίζονται ως μη τοξικά με βάση τα αποτελέσματα της βιοδοκιμασίας «Microtox® SPT η οποία εφαρμόστηκε.

Μελέτη ζωοβένθους μαλακού υποστρώματος

Από τη μελέτη της βενθικής μακροπανίδας προκύπτει ότι στην περιοχή επικρατούν τα ανθεκτικά στην οργανική ρύπανση είδη. Αυτό σε συνδυασμό με τις μεγάλες τιμές οργανικού άνθρακα στο ίζημα και τις τιμές του βιοτικού δείκτη BENTIX υποδεικνύουν συνθήκες περιβαλλοντικής διατάραξης και η περιοχή κατατάσσεται σε «Μέτρια» οικολογική ποιότητα.

Το **γενικό συμπέρασμα** που προκύπτει από τις μετρήσεις είναι ότι οι πολλαπλές ανθρωπογενείς πιέσεις που υφίσταται η περιοχή επί πολλές δεκαετίες προκάλεσαν τη συσσώρευση συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στο θαλάσσιο πυθμένα, η οποία έχει υποβαθμίσει σε κάποιο βαθμό τη βενθική πανίδα, αλλά δεν είναι τέτοια που να δημιουργήσει τοξικότητα στο ίζημα. Ωστόσο οι μετρήσεις στο θαλασσινό νερό έδειξαν πολύ μικρές τιμές ρυπογόνων ουσιών που το χαρακτηρίζουν σε καλή περιβαλλοντική κατάσταση. Εφόσον διασφαλιστεί η συνέχιση της καλής περιβαλλοντικής κατάστασης στη στήλη του νερού αναμένεται με την πάροδο του χρόνου και η βελτίωση της ποιότητας των ιζημάτων. Οι μετρήσεις στους πυρήνες των ιζημάτων δείχνουν ότι η επιβάρυνση που διαπιστώθηκε αντιστοιχεί σε χρονική περίοδο αρκετών δεκαετιών και δεν μπορεί να αποδοθεί σε πρόσφατες δραστηριότητες στην περιοχή.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- AZUR ENVIRONMENTAL, 1998. Microtox Test Manual, Carlsbad, USA.
- Birch G.F., Taylor S.E., 2006. Application of sediment quality guidelines in the assessment and management of contaminated surficial sediments in Port Jackson (Sydney Harbour), Australia, *Environ. Management*, 29, 860–870.
- Birch, G.F., 2017. Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – a critical review. *Sci. Total Environ.* 580, 813–831. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.028>.
- Birch, G.F., Olmos, M.A., 2008. Sediment-bound heavy metals as indicators of human influence and biological risk in coastal water bodies. *ICES J. Mar. Sci.* <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsn139>.
- Borja, Angel et al. 2011. “Response of Single Benthic Metrics and Multi-Metric Methods to Anthropogenic Pressure Gradients, in Five Distinct European Coastal and Transitional Ecosystems.” *Marine Pollution Bulletin* 62(3): 499–513. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.12.009>.
- Botsou, F., Hatzianestis, I. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine sediments of the Hellenic coastal zone, eastern Mediterranean: levels, sources and toxicological significance. *J. Soils Sediments* 12:265–277, DOI 10.1007/s11368-011-0453-1
- BOULOUBASSI I., SALIOT, A. (1993): Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta*, 16:145-161
- Brady, J.P., Ayoko, G.A., Martens, W.N., Goonetilleke, A., 2015. Development of a hybrid pollution index for heavy metals in marine and estuarine sediments. *Environ. Monit. Assess.* 187, 306. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4563-x>.
- BURNS, K. & SALIOT, A., (1986): Petroleum Hydrocarbons in the Mediterranean Sea: A mass balance. *Marine Chemistry*, 20:141-157
- Bustos-Baez, S. And Frid, C., 2003. Using Indicator Species to Assess the State of Macrobenthic Communities. In *Advances in Polychaete Research* (Pp. 299-309). Springer, Dordrecht.
- Costa, Leonardo Lopes, Ilana Rosental Zalmon, Lucia Fanini, and Omar Defeo. 2020. “Macroinvertebrates as Indicators of Human Disturbances on Sandy Beaches: A Global Review.” *Ecological Indicators* 118: 106764. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1470160X20307020>.
- COTOU E., GREMARE A., CHARLES F., HATZIANESTIS I., SKLIVAGOU E., 2005. Potential toxicity of resuspended particulate matter and sediments: Environmental samples from the Bay of Banyuls-sur-Mer and Thermaikos Gulf. *Continental Shelf Research*, 25: 2521–2532.
- Dauer, D. M., Ranasinghe, J. A., & Weisberg, S. B. 2000. Relationships Between Benthic Community Condition, Water Quality, Sediment Quality, Nutrient Loads, And Land Use Patterns in Chesapeake Bay. *Estuaries*, 23(1), 80-96.
- DEAN T.A., M.S. STEKOLL, S.C. JEWETT, R.O. SMITH & J.E. HOSE, 1998. Eelgrass (*Zostera marina* L.) in Prince William/sound, Alaska: effects of the Exxon Valdez oil spill, *Marine Pollution Bulletin* 36, pp. 201–210.
- Dürr S. & Thomason J., (eds) (2010) *Biofouling*, 1st edition, Wiley, Chichester, West Sussex [England]

- EC, 2000. Directive of the European parliament and of the Council 2000/60/EC establishing a framework for community action in the field of Water Policy. PE-CONS 3639/1/00.
- EEC, 2000. Directive Of the European Parliament and Of the Council 2000/60/EC Establishing a Framework for Community Action in The Field of Water Policy. PE-CONS 3639/1/00.
- Eklund B, Eklund D (2014) Pleasure boatyard soils are often highly contaminated. *Environ Manag* 53:930–946. doi:10.1007/s00267-014-0249-3
- EKLUND B., ELFSTROM M., GALLEGRO I., BENGTSSON B.E., BREITHOLTZ M., 2010. Biological and chemical characterization of harbour sediments from the Stockholm area. *Journal of Soils and Sediments*, 10: 127–141.
- ENVIRONMENT CANADA, 2002. Biological Test Method: Reference Method for Determining the Toxicity of Sediment Using Luminescent Bacteria in a Solid-Phase Test. Report EPS 1/RM/42, Environmental Protection Service, Ottawa.
- Folk, R. L. 1954. Distinction Between Grain Size and Mineral Composition in Sedimentary Rock Nomenclature. *Journal Of Geology*, 62 (4): 344–359.
- Folk, R.L., 1974. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphil, Austin, TX.
- HATZIANESTIS I., E. SKLIVAGOU (2002). Hydrocarbon Contamination in Sediments from five Major Greek Estuaries. 8th FECS Conference on Chemistry and the Environment. Athens, Greece, August 31 – September 4, 2002, *Environmental Science and Pollution Research*, special issue 3: 60-61
- HATZIANESTIS I., A. HANTZI, E. SKLIVAGOU, F. RIGAS (2003). Distribution and origin of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Saronikos gulf sediments. 8th International Conference on Environmental Science and Technology, Proceedings, pp. 310-317, 8-10 September 2003, Lemnos.
- HATZIANESTIS J., SKLIVAGOU E. & GEORGAKOPOULOU, E (2001): Hydrocarbons, pesticides and PCBs in sediments from Thermaikos gulf. *Fresenius Environmental Bulletin*, 10(1), 63-68.
- HATZIANESTIS J., SKLIVAGOU, E., GEORGAKOPOULOU, E (2000). Organic contaminants in sediment and mussels from Thermaikos gulf, Hellas. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 74:203-216
- HATZIANESTIS I, C. PARINOS, I. BOULOUBASSI, A. GOGOU (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the Aegean Sea (Eastern Mediterranean Sea). *Marine Pollution Bulletin*, 153, 111530
- HATZIANESTIS, I. N. RORI, E. SKLIVAGOU, F. RIGAS (2004). PAH profiles in dated sediment cores from Elefsis bay, Greece. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13, 1253-1257
- HODKINSON R.A, D. S. CRONAN, S. VARNAVAS & C. PERISSORATIS (1994) Regional geochemistry of sediments from the Hellenic volcanic arc in regard to submarine hydrothermal activity, *Marine Georesources & Geotechnology*, 12:2, 83-129, DOI: 10.1080/10641199409388257
- IOC MANUAL AND GUIDES (1993): The determination of petroleum hydrocarbons in sediments
- IOC, 1986. Manual for monitoring oil and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in marine waters and on beaches. Intergovernmental Oceanographic Commission. Manuals and Guides, No 13.
- Kanellopoulos ThD, N. Kapetanaki, I. Karaouzas, F. Botsou, A. Mentzafou, H. Kaberi, V. Kapsimalis, A.P. Karageorgis (2022). Trace element contamination status of surface marine sediments of Greece: an assessment based on two decades (2001–2021) of data. *Environmental Science and Pollution Research*, <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20224-y>

- KARAGEORGIS, A. I. HATZIANESTIS (2003). Surface sediment chemistry in the Olympic games 2004 Sailing Center (Saronikos Gulf). *Marine Mediterranean Science*, 4(1), 5-22
- Karageorgis, A.P., Anagnostou, C.L., Kaberi, H., 2005. Geochemistry and mineralogy of the NW Aegean Sea surface sediments: implications for river runoff and anthropogenic impact. *Applied Geochemistry*, 20, 69-88, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2004.07.008.
- Katsiaras, N., Simbhora, N., Tsangaris, C., Hatzianestis, I., Pavlidou, A., & Kapsimalis, V., 2015. Impacts Of Dredged-Material Disposal on The Coastal Soft-Bottom Macrofauna, Saronikos Gulf, Greece. *Science Of the Total Environment*, 508: 320-330.
- Loring D.H. and Rantala R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*. 32. 235-283.
- MACKEN A., GILTRAP M., FOLEY B., MC GOVERN E., MC HUGH B., DAVOREN D., 2008. An integrated approach to the toxicity assessment of Irish marine sediments: Validation of established marine bioassays for the monitoring of Irish marine sediments. *Environment International*, 35: 98-106.
- MAMINDY-PAJANYA, Y., HUREL C., GERET, F., GALGANI, F., BATTAGLIA-BRUNET, F., MARMIER, N, ROMEO, M. 2013. Arsenic in marine sediments from French Mediterranean ports: Geochemical partitioning, bioavailability and ecotoxicology. *Chemosphere* 90: 2730–2736.
- MAZUREK, M. A. & SIMONEIT, B.R.T. (1984): Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas. In: Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air, L.H. Keith, editor. Ann Arbor Science/Butterworth, Boston, 353-370
- McCready S., Birch G.F., Long E.R., 2006. Metallic and organic contaminants in sediments of Sydney Harbour, Australia and vicinity—a chemical dataset for evaluating sediment quality guidelines. *Environ. International*, 32, 455–465.
- MORALES-CASELLES C., KALMAN J., RIBA I., DEL VALLS T.A., 2007. Comparing sediment quality in Spanish littoral areas affected by acute (Prestige, 2002) and chronic (Bay of Algeciras) oil spills. *Environmental Pollution*, 146: 233–240.
- NELSON-SMITH 1970. The problem of oil pollution of the sea. In: (F.S. Russel and M. Yonge, Ed.), *Advances in Marine Biology*, Vol 8, Academic Press, London and New York (1970), pp. 215-306.
- Pearson, T. H., & Rosenberg, R. 1978. Macrobenthic Succession in Relation to Organic Enrichment and Pollution of The Marine Environment. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev*, 16, 229-311.
- Pereira Thayane Lúcia, Monica Wallner-Kersanach, Luiza Dy Fonseca Costa, Daniel Pereira Costa, Paulo Roberto Martins Baisch, 2017. Nickel, vanadium, and lead as indicators of sediment contamination of marina, refinery, and shipyard areas. *Environ Sci Pollut Res*. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0503-3>
- Pielou, E.C. 1969. *An Introduction to Mathematical Ecology*. John Wiley & Sons, New York, 286pp.
- Reizopoulou, S. et al. 2014. “Assessment of the Ecological Status of the Mediterranean Coastal Lagoons Using Macroinvertebrates. Comparison of the Most Commonly Used Methods.” *Mediterranean Marine Science* 15(3): 602–12.
- Shannon, C.E.; Weaver, W. 1963. *The Mathematical Theory of Communication*. Urbana Press, Illinois, 117p.
- Simbhora, N.; Zeniths, A. 2002. Benthic Indicators to Use in Ecological Quality Classification of Mediterranean Soft Bottoms Marine Ecosystems, Including A New Biotic Index. *Mediterranean Marine Science*. 3/2: 77-111.

- TSANGARIS, C., STROGYLOUDI E., HATZIANESTIS, I., CATSIKI, V-A., PANAGIOTOPOULOS, I., KAPSIMALIS, V. 2014. Impact of dredged urban river sediment on a Saronikos Gulf dumping site (Eastern Mediterranean): sediment toxicity, contaminant levels, and biomarkers in caged mussels. *Environmental Science and Pollution Research* 21: 6146–6161.
- UNEP, 1988. Assessment of the state of pollution of the Mediterranean sea by petroleum hydrocarbons. Mediterranean Action Plan. MEDPOL, United Nations Environment Programme, Intergovernmental Oceanographic Commission, No 19
- UNEP/MAP, 2004. Guidelines for the development of ecological status and stress reduction indicators for the Mediterranean region. *MAP Technical Reports Series*, No 154, 94pp.
- UNEP/MAP. 2007. Manual on sediment sampling and analysis.
- Verardo, D. J., Froelich, P. N. & McIntyre, A., 1990. Determination Of Organic Carbon and Nitrogen in Marine Sediments Using the Carlo Erba NA-1500 Analyzer. *Deep-Sea Res.* 37: 157-165.
- VOYTSINOY-TALIADOURI, F, ZERI, C, MORIKI, A. (2000). Distribution and transfer of trace metals in the Aegean Seawater (Eastern Mediterranean Basin). *Marine Mediterranean Science*, 1(2), 5-30
- Wedepohl K. H., 1969. Composition and abundance of common sedimentary rocks, Chapt. 8. In: Handbook of Geochemistry, Wedepohl K.H. (editor), Berlin, Heidelberg, New York, Springer 1969, pp. 250-271.
- ZENETOS A., HATZIANESTIS I, LANTZOUNI M., SIMBOURA M., SKLIVAGOU E., ARVANITAKIS G., 2004. The Eurobulker oil spill: mid-term changes of some