



ΠΡΑΞΗ

«Γαλάζια Ανάπτυξη με Καινοτομία και εφαρμογή στις
Ελληνικές Θάλασσες - ΓΛΑΥΚΗ»

κωδικός ΟΠΣ (MIS) 5002438

Υποέργο 1

*«Κλιματική αλλαγή και ανθρωπογενείς πιέσεις στο θαλάσσιο
οικοσύστημα του Σαρωνικού και ανάπτυξη νέων
μεθοδολογιών και τεχνολογίας» της*

Πακέτο εργασίας 1 : Κλιματική αλλαγή και θαλάσσιο οικοσύστημα

Υπεύθυνος Πακέτου Εργασίας: Δρ. Α. Παυλίδου

Παραδοτέο:

Μελέτη επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής, όπως η μείωση του pH και οι μεταβολές φυσικοχημικών παραμέτρων, στην λειτουργία του θαλάσσιου οικοσυστήματος.

Υλοποίηση :

**Παυλίδου, Α., Γιαννούδη, Λ., Δρακοπούλου, Π., Ζέρη Χ., Κατσιάρας, Ν.,
Κοντογιάννης, Χ., Μιχαλόπουλος Π., Παπαδόπουλος, Β., Πίττα, Ε.,
Ρουσελάκη, Ε., Σαμαράς, Τ., Σουβερμέζογλου, Ε., Στρογγυλούδη, Ε.,
Σύμπουρα, Ν., Χατζηανέστης, Ι.**

Μάρτιος 2021

ΣΑΡΩΝΙΚΟΣ ΚΟΛΠΟΣ – ΠΙΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΝΘΡΩΠΙΝΕΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ

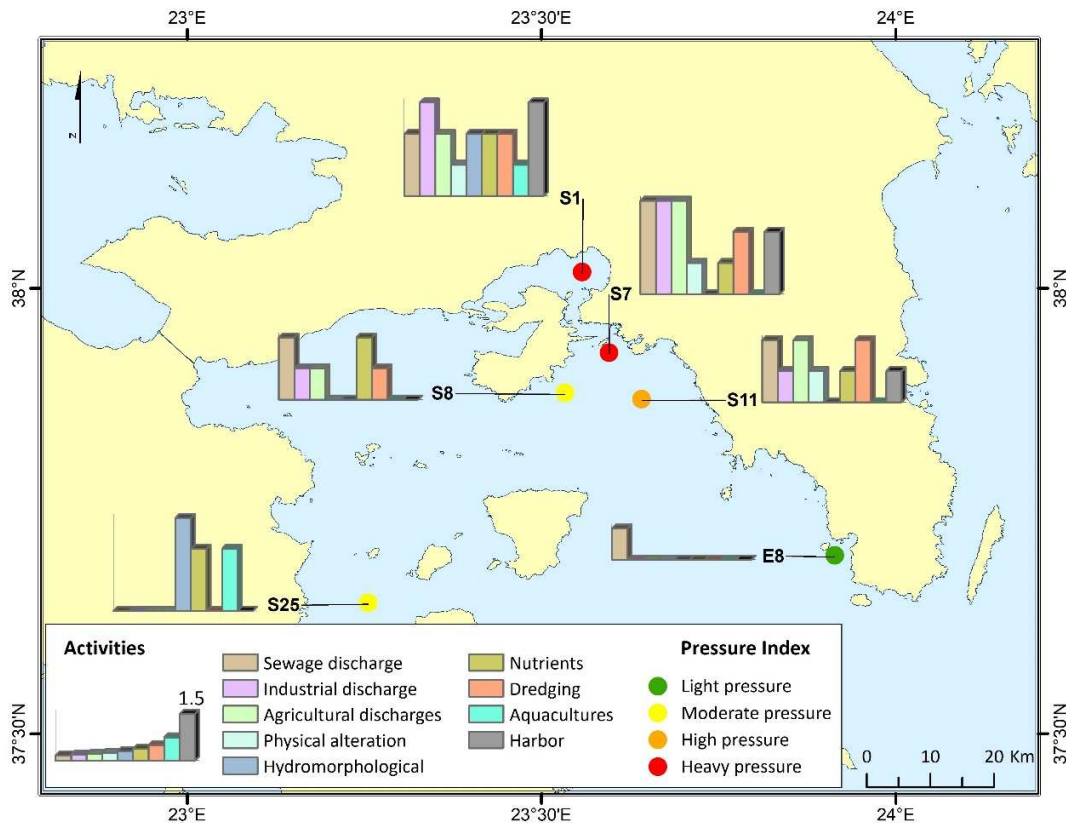
Τα θαλάσσια οικοσυστήματα δέχονται περιβαλλοντικές πιέσεις που σχετίζονται με φυσικές διεργασίες και ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η κλιματική αλλαγή, η ρύπανση, η εντατική αλιεία, οι ιχθυοκαλλιέργειες είναι μερικές από τις πιέσεις που επηρεάζουν την ποιότητα του θαλασσιού περιβάλλοντος. Πιο συγκεκριμένα, η αλόγιστη χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων στις καλλιέργειες, η παράκτια βιομηχανική δραστηριότητα, η έντονη και ανεξέλεγκτη τουριστική ανάπτυξη περιοχών και η αστικοποίηση, η ρίψη στερεών και υγρών αποβλήτων στον θαλάσσιο χώρο, ατυχήματα κατά τη ναυσιπλοΐα και διαρροές πετρελαιοειδών, οδηγούν στη ρύπανση των θαλάσσιων οικοσυστημάτων και στην υποβάθμιση της οικολογικής τους ποιότητας.

Ο Σαρωνικός κόλπος βρίσκεται στο δυτικό άκρο του Αιγαίου Πελάγους και επικοινωνεί με αυτό στο νότιο τμήμα του, ενώ λαμβάνει μεγάλο όγκο επεξεργασμένων λυμάτων της Αθήνας από την Ψυττάλεια (Εσωτερικός Σαρωνικός κόλπος). Ο Σαρωνικός κόλπος μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις διαφορετικές υπο-περιοχές: τον εσωτερικό Σαρωνικό κόλπο (μέγιστο βάθος 90m, δέχεται το πεδίο λυμάτων από την Ψυττάλεια), τον εξωτερικό Σαρωνικό κόλπο (μέγιστο βάθος 120m, επικοινωνεί με το κεντρικό Αιγαίο Πέλαγος), τον κόλπο της Ελευσίνας (μέγιστο βάθος 33m, βιομηχανική περιοχή) και τη βαθιά λεκάνη του δυτικού Σαρωνικού κόλπου (μέγιστο βάθος 420m). Το εποχικό πυκνοκλινές το οποίο επικρατεί στον Σαρωνικό κόλπο την περίοδο Μαΐου – Νοεμβρίου σε βάθη από ~40 – 70 m, παγιδεύει το πεδίο των επεξεργασμένων λυμάτων το οποίο διασπείρεται σε αυτό το βάθος ακολουθώντας την επικρατούσα, στα βάθη αυτά, κυκλοφορία, ενώ τη χειμερινή περίοδο, όταν η υδάτινη στήλη είναι ομογενοποιημένη, το πεδίο του λύματος ανέρχεται στην επιφάνεια (Kontogiannis et al., 2010). Εκτός των επεξεργασμένων λυμάτων, ο Σαρωνικός κόλπος δέχεται πιέσεις που σχετίζονται με το λιμάνι του Πειραιά, μαρίνες, ναυσιπλοΐα καθώς και βιομηχανίες (κόλπος Ελευσίνας). Ιδιαίτερα στον κόλπο της Ελευσίνας, λόγω της μορφολογίας του (ημίκλειστος κόλπος με περιορισμένη ανανέωση νερών) και των βιομηχανιών που λειτουργούν στην παράκτια ζώνη του, καταγράφονται συνθήκες υποξίας ή/και ανοξίας τη θερινή περίοδο. Ο εξωτερικός Σαρωνικός κόλπος δεν επηρεάζεται σημαντικά από ανθρωπογενείς δραστηριότητες εκτός από τη ναυσιπλοΐα και τις υδατοκαλλιέργειες που υπάρχουν στην περιοχή (Pavlidou et al., 2019). Όσον αφορά στη βαθιά δυτική λεκάνη του Σαρωνικού κόλπου, στη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών καταγράφονται συνθήκες υποξίας και ανοξίας (συνθήκες πλήρους ανοξίας καταγράφηκαν το 2005) οι οποίες έχουν προκαλέσει αλλαγές στη λειτουργία του οικοσυστήματος (Kontogiannis et al., 2021; Pavlidou et al., 2019).

Για την εκτίμηση των ανθρωπογενών πιέσεων που δέχεται κάθε μία υπο-περιοχή του Σαρωνικού κόλπου, χρησιμοποιήθηκε ο δείκτης πιέσεων (Pressure Index: P.I) (Aubry and Elliott, 2006; Borja et al., 2010, 2011; Pavlidou et al., 2015; Simboura et al., 2016). Ο P.I. ποσοτικοποιεί όλες τις πιέσεις που δέχεται ένα υδάτινο σώμα όπως αναφέρονται στο: Water Information System for Europe (WISE-SoE) για τα θαλάσσια οικοσυστήματα (Rekel et al., 2015; Εικ. 1.1). Ο P.I. υπολογίστηκε με βάση τη μέση τιμή όλων των τύπων πιέσεων και κατηγοριοποιεί τα θαλάσσια οικοσυστήματα με βάση 5-βάθμια κλίμακα ως εξής: 0: no or minor pressures; 0.1–0.44: slight

pressure; 0.56–1: moderate pressure; 1.11–1.44: high pressure; 1.56–2: heavy pressure (Simboura et al., 2016).

Στην Εικόνα 1.1 παρουσιάζεται η κατηγοριοποίηση των διαφορετικών υποπεριοχών του Σαρωνικού κόλπου με βάση τον P.I. Ο κόλπος της Ελευσίνας (S1) και ο Εσωτερικός Σαρωνικός κοντά στην έξοδο του αγωγού των επεξεργασμένων λυμάτων (S7), αποτελούν περιοχές που δέχονται «βαριές» πιέσεις, ενώ η δυτική λεκάνη του Σαρωνικού (S25) δέχεται μέτρια επιβάρυνση. Ανάλογα διαφοροποιείται χωρικά και η οικολογική ποιότητα του Σαρωνικού κόλπου με τις περιοχές που δέχονται τις πιο έντονες πιέσεις και χαρακτηρίζονται από υψηλότερες τιμές P.I, να βρίσκονται σε φτωχή έως μέτρια οικολογική ποιότητα (Εικ. 1.2).



Εικ. 1: Δείκτης πιέσεων (Pressure Index: P.I.) στον Σαρωνικό κόλπο

Ο εξωτερικός Σαρωνικός κόλπος ο οποίος δέχεται πολύ λίγες πιέσεις χαρακτηρίζεται από υψηλή οικολογική ποιότητα (Pavlidou et al., 2019; Borja et al., 2011; NEAT assessment tool). Με βάση την Ευρωπαϊκή οδηγία για τη θαλάσσια στρατηγική ((2008/56/EC), φαίνεται ότι οι περιγραφείς 5, 6 και 8 (ευτροφισμός, ακεραιότητα του βυθού – βενθικά οικοσυστήματα και ρυπογόνες ουσίες, αντιστοίχως) αποτυπώνουν το αποτέλεσμα των πιέσεων στο θαλάσσιο οικοσύστημα του Σαρωνικού κόλπου (Pavlidou et al., 2019; Εικ. 1.2).

SAU	NEAT	Status	Confidence (%)	Water Column	Sediments	Phytoplankton	Macroalgae	Seagrasses	Benthic Fauna	Fish	Alien	Mammals
MSFD D1												
Saronikos	0.552	moderate	99.7				0.599	0.618	0.532	0.700		0.160
Psittalia	0.452	moderate	99.1				0.496		0.342			
Elefsis Bay	0.408	moderate	65.1						0.408			
Western Basin	0.444	moderate	84.4						0.444			
Inner	0.647	Good	100				0.688	0.618	0.572			
Outer	0.678	Good	100.0				0.613		0.774			
MSFD D2												
Saronikos	0.536	Moderate	99.8								0.532	
MSFD D3												
Saronikos	0.664	Good	70.8							0.877	0.536	
MSFD D4												
Saronikos	0.430	Moderate	51.0						0.700			0.160
MSFD D5												
Saronikos	0.570	moderate	99.9	0.592	0.463	0.611	0.599		0.532			
Psittalia	0.484	moderate	100.0	0.567	0.256	0.607	0.496		0.342			
Elefsis Bay	0.357	Poor	96.3	0.468	0.184	0.146			0.408			
Western Basin	0.603	Good	66.8	0.567	0.515	0.959			0.444			
Inner	0.651	Good	100.0	0.661	0.581	0.659	0.688		0.572			
Outer	0.753	Good	100.0	0.830	0.886	0.859	0.613		0.774			
MSFD D6												
Saronikos	0.545	Moderate	100		0.463		0.599	0.618	0.532			
Psittalia	0.427	Moderate	93.4		0.256		0.496		0.342			
Elefsis Bay	0.296	Poor	100		0.184				0.408			
Western Basin	0.479	Moderate	98.8		0.515				0.444			
Inner	0.643	Good	99.7		0.581		0.688	0.618	0.572			
Outer	0.712	Good	100		0.886		0.613		0.774			
MSFD D7												
Saronikos	0.741	Good	100	0.741								
Psittalia	0.619	Good	97.8	0.619								
Elefsis Bay												
Western Basin												
Inner	0.733	Good	100	0.733								
Outer	0.871	High	100	0.871								
MSFD D8												
Saronikos	0.687	Good	100.0	0.881	0.551							
Psittalia	0.547	moderate	99.5	0.773	0.171							
Elefsis Bay	0.362	Poor	97.8		0.362							
Western Basin	0.798	Good	58.6		0.798							
Inner	0.805	High	71.9	0.869	0.632							
Outer	0.971	High	100.0	1.000	0.886							

Εικ. 2: Ποιότητα του Σαρωνικού κόλπου με βάση τον NEAT σε σχέση με τους δείκτες που αφορούν τους διαφορετικούς περιγραφείς, όπως αυτοί περιγράφονται στην Ευρωπαϊκή οδηγία για τη θαλάσσια στρατηγική ((2008/56/EC). Πηγή: Pavlidou et al., 2019

Η κλιματική μεταβλητότητα/αλλαγή φαίνεται ότι έχει επηρεάσει τη στρωμάτωση της υδάτινης στήλης στη βαθιά λεκάνη του Σαρωνικού κόλπου, με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στα βάθη από 150 m έως τον πυθμένα (Kontoyiannis et al., 2021). Η μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στα θαλάσσια οικοσυστήματα επηρεάζει σημαντικά τη βιοποικιλότητα και τους κύκλους του αζώτου και του φωσφόρου και κατά συνέπεια την οικολογική ποιότητα και λειτουργία των οικοσυστημάτων. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αύξηση των περιοχών με μειωμένες τιμές οξυγόνου, γεγονός που συνδέεται με αυξημένη εισροή θρεπτικών αλάτων και φαινόμενα ευτροφισμού. Η διασύνδεση του ευτροφισμού με συνθήκες υποξίας καθορίζεται από παραμέτρους όπως η στρωμάτωση της υδάτινης στήλης και ο περιορισμός της βαθιάς ανάμιξης, η αύξηση των εισροών γλυκού νερού στα θαλάσσια οικοσυστήματα κλπ, παράγοντες οι οποίοι επηρεάζονται από τη κλιματική μεταβλητότητα/αλλαγή μέσω της μεταβολής της θερμοκρασίας, τους ανέμους, την άνοδο της

στάθμης της θάλασσας, την αύξηση των βροχοπτώσεων και των ακραίων καιρικών φαινομένων κλπ.

Η οξίνιση των ωκεανών και η κλιματική αλλαγή σχετίζονται με την αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα, όμως, η οξίνιση της θάλασσας έχει ως αποτέλεσμα μεταβολές στη χημεία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων καθώς διαταράσσει τις χημικές ισορροπίες και μεταβάλλει (μειώνει) την τιμή του pH, με αποτέλεσμα οι θάλασσες να γίνονται πιο όξινες. Μελέτες έχουν δείξει ότι η οξίνιση των θαλασσών επηρεάζει τη βιοποικιλότητα και τη βιοχημεία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων με σημαντικές κοινωνικο-οικονομικές συνέπειες.

Θέμα 1:

Μελέτη (α) μηχανισμού ανανέωσης των βαθιών νερών της λεκάνης, (β) επίδρασης της ατμόσφαιρας, (γ) βιογεωχημικών κύκλων του άνθρακα και του αζώτου, (δ) επίδρασης των ιζημάτων στα χαρακτηριστικά του βαθιού νερού της λεκάνης και (ε) βιοποικιλότητας στις συνθήκες μειωμένου οξυγόνου.

1.1. Εισαγωγή

Η οξυγόνωση των ζωνών μειωμένου οξυγόνου γίνεται με την ανάμιξη τους με τα επιφανειακά νερά τα οποία είναι πλούσια σε οξυγόνο, μέσω της τυρβώδους διάχυσης, ή μέσω της καταβύθισής τους τον χειμώνα. Ωστόσο, υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ των ρηχών και των βαθύτερων θαλάσσιων οικοσυστημάτων. Η υποξία σε θαλάσσια οικοσυστήματα με μεγαλύτερο μέγιστο βάθος, όπως η περίπτωση της δυτικής λεκάνης του Σαρωνικού κόλπου, σχετίζεται με μειωμένη καταβύθιση/ανάμιξη των επιφανειακών νερών, πιθανότατα λόγω έντονης στρωμάτωσης, και απουσία οξυγόνωσης από άλλες θαλάσσιες μάζες, καθώς και με μεγάλη εισροή οργανικής ύλης, ενώ στα ρηχά παράκτια οικοσυστήματα η οξυγόνωση των νερών που βρίσκονται κοντά στον πυθμένα προκαλείται εύκολα από τον άνεμο (Kontoyiannis et al., 2021).

Στα πλαίσια του ΠΕ1 διερευνήθηκαν τα αίτια (ανθρωπογενείς πιέσεις ή κλιματική μεταβλητότητα/αλλαγή) για τη ζώνη μειωμένου οξυγόνου στη δυτική λεκάνη του Σαρωνικού κόλπου τα τελευταία σχεδόν 35 χρόνια (1987-2020).

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στη βαθιά λεκάνη του Σαρωνικού κόλπου (Επίδαυρος) μελετάται από το Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας (Ι.Ω.) του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. από το 1987 παράλληλα με τις χημικές παραμέτρους, τους βιογεωχημικούς κύκλους και τις βενθικές βιοκοινωνίες. Στα πλαίσια του ΠΕ1 έγινε εκτίμηση της βιοποικιλότητας στις συγκεκριμένες συνθήκες μειωμένου οξυγόνου που επικρατούν στην περιοχή και μελετήθηκε ο μηχανισμός ανανέωσης των βαθιών νερών της λεκάνης.

Το κύριο ερώτημα είναι αν η μείωση του οξυγόνου στη βαθιά λεκάνη του Σαρωνικού είναι αποτέλεσμα κυρίως της κλιματικής μεταβλητότητας ή καθορίζεται από τοπικές ανθρωπογενείς πιέσεις, όπως το πεδίο λύματος που διαχέεται από την Ψυττάλεια σε βάθος 63m και ακολουθώντας την επικρατούσα κυκλοφορία κατευθύνεται προς τη δυτική λεκάνη.

1.2. Μεθοδολογία

Οι υπερδεκαετείς (1987-2017) μεταβολές του διαλυμένου οξυγόνου στη βαθιά λεκάνη της Επιδαύρου περιγράφονται στο Kontoyiannis et al., 2021, όπου διερευνάται και ο μηχανισμός ανανέωσης των βαθιών νερών της λεκάνης καθώς και οι παράγοντες που έχουν οδηγήσει στη μείωση του οξυγόνου. Τα δεδομένα αυτά έχουν ωστόσο εμπλουτιστεί με νέες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν την περίοδο 2018–2020 στα πλαίσια νέων δειγματοληψιών που έλαβαν χώρα τον Μάρτιο και Νοέμβριο κάθε έτους στα πλαίσια του προγράμματος ΥΜΕΠΕΡΑΑ-ΟΠΥ για

την παρακολούθηση της οικολογικής ποιότητας ποταμών, μεταβατικών και παράκτιων νερών σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή οδηγία για τα νερά WFD 2000/60/EE. Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις βιοτικών και αβιοτικών παραμέτρων (φυσικές, χημικές και βιολογικές παράμετροι) στη στήλη του νερού και το ίζημα. Πειράματα επώασης επιφανειακών ιζημάτων με θαλασσινό νερό με σκοπό τη μελέτη της δράσης του πυθμένα ως πηγή ή ως παγίδα για την υπερκείμενη στήλη νερού πραγματοποιήθηκαν στον κόλπο της Ελευσίνας. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μεθανίου, υδρόθειου, κοπροστανόλης κ.α. στη δυτική λεκάνη του Σαρωνικού, και έγινε μελέτη των βενθικών κοινοτήτων για την καταγραφή των επιπτώσεων της μειωμένης συγκέντρωσης οξυγόνου στους βενθικούς οργανισμούς.

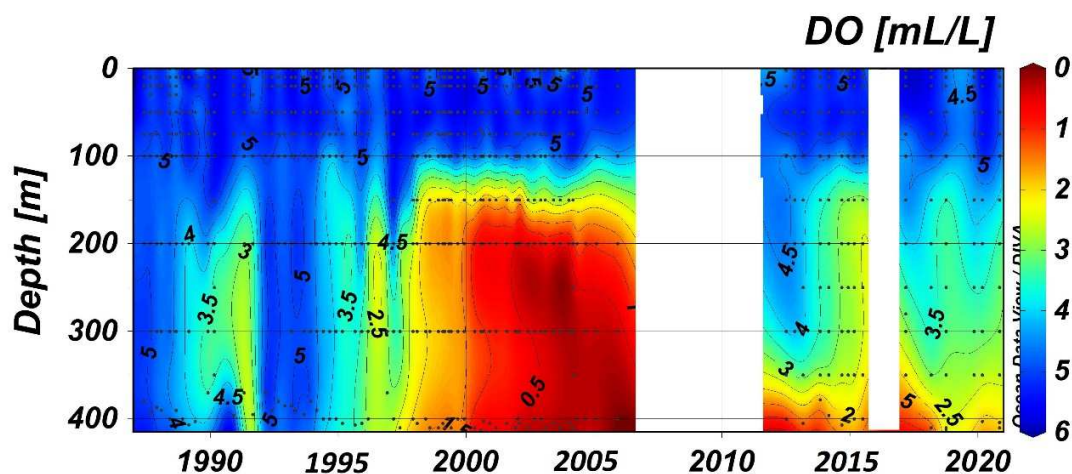
Το διαλυμένο οξυγόνο προσδιορίστηκε στο πλοίο αμέσως μετά τη δειγματοληψία (Riley, 1975), με ογκομέτρηση σύμφωνα με τη μέθοδο Winkler τροποποιημένη από τον Carpenter (1965). Τα δείγματα για την ανάλυση των νιτρικών, νιτρικών και αμμωνιακών αλάτων συλλέχθηκαν σε γυάλινα φιαλίδια, ενώ τα δείγματα για την ανάλυση πυριτικών και φωσφορικών αλάτων σε φιαλίδια από πολυπροπυλένιο. Τα φιαλίδια ήταν προκατεργασμένα με διάλυμα HCl. Τα δείγματα καταψύχθηκαν ως την ανάλυση. Οι αναλύσεις για τον προσδιορισμό των νιτρικών, νιτρικών και πυριτικών αλάτων έγιναν με αυτόματο αναλυτή θρεπτικών αλάτων σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους (Mullin and Rille, 1955 για τα πυριτικά, Stickland & Parsons, 1968 για νιτρώδη – νιτρικά). Τα αμμωνιακά και φωσφορικά άλατα προσδιορίστηκαν σε φασματοφωτόμετρο σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους ανάλυσης (Murphy & Riley, 1962 για τα φωσφορικά και Koroleff, 1970 για τα αμμωνιακά).

Για τον προσδιορισμό του μεθανίου, 10 ml θαλασσινού νερού συλλέχθηκαν σε 20 ml headspace vials τα οποία σφραγίστηκαν με septa and Alu caps και παρέμειναν στους 60°C για 20 min. Τα δείγματα αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και το μεθάνιο προσδιορίστηκε με αέριο χρωματογράφο (Shimadzu 2010) με ανιχνευτή FID. Το υδρόθειο μετρήθηκε φασματοφωτομετρικά αμέσως μετά τη δειγματοληψία σύμφωνα με πρότυπη μέθοδο (Cline, 1969). Οι στερόλες (κοπροστανόλη κ.α) μετρήθηκαν στα αιωρούμενα σωματίδια και το ίζημα με αέρια χρωματογραφία σύμφωνα με τη μέθοδο Gomez et al (1998).

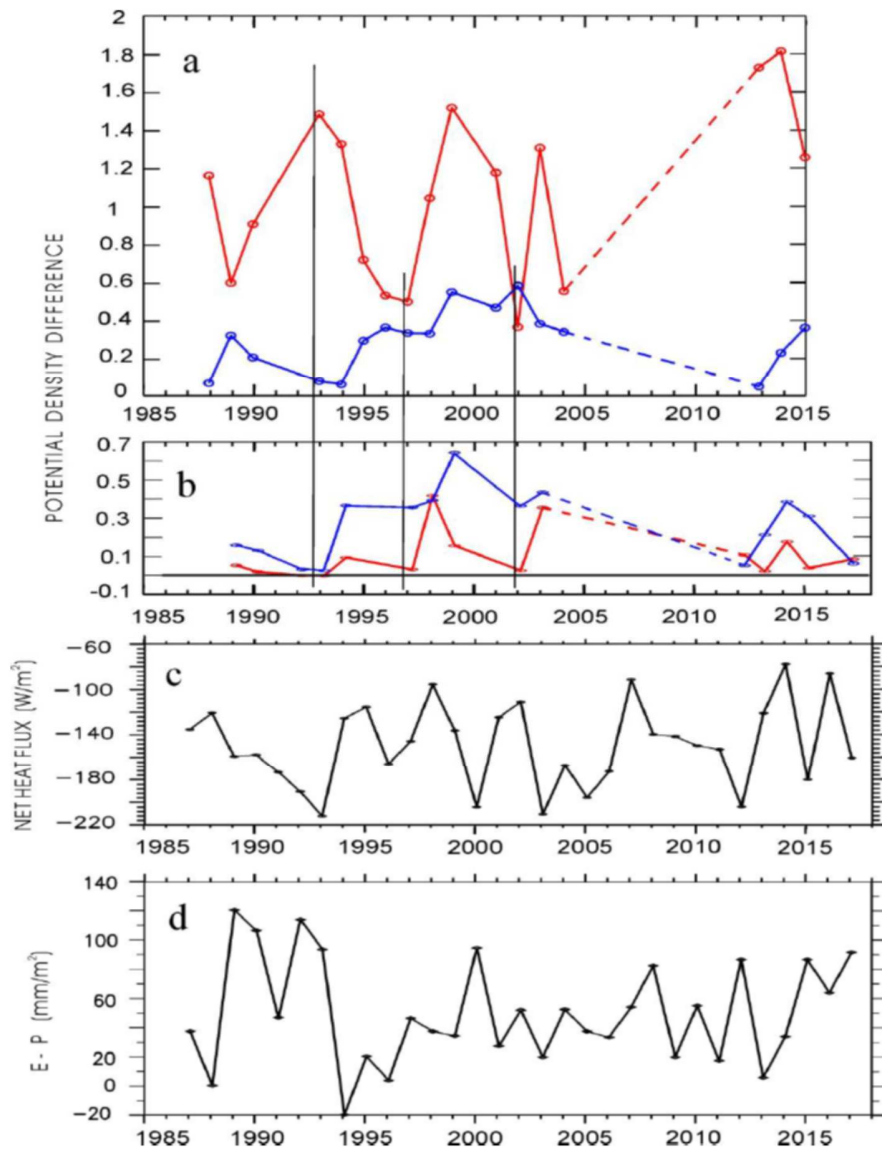
Η δειγματοληψία των βενθικών βιοκοινοτήτων στη δυτική λεκάνη του Σαρωνικού έγινε την περίοδο 1999 – 2020 με δειγματολήπτη box corer (δειγματοληπτικής επιφάνειας 0.1m²), κοσκινίστηκαν μέσω 1mm και συντηρήθηκαν σε διάλυμα φορμόλης 10%. Ακολούθησε διαλογή των οργανισμών από το ίζημα και με τη βοήθεια στερεομικροσκοπίου και ταξινομικών κλειδών, η πανίδα των μακροασπονδύλων ταξινομήθηκε σε επίπεδο είδους, ή όπου αυτό δεν είναι δυνατό, σε ανώτερο ταξινομικό επίπεδο οικογένειας, γένους ή φύλου. Προσδιορίστηκαν βασικοί δείκτες ποικιλότητας (αριθμός ειδών -S, ομοιογένεια πληθυσμού -J και ποικιλότητα βιοκοινότητας -H) από το σύνολο των δεδομένων, ώστε να εκτιμηθούν αλλαγές στην ποιότητα των βενθικών κοινοτήτων της περιοχής μελέτης.

1.3. Αποτελέσματα

Η χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων του DO στη δυτική λεκάνη του Σαρωνικού παρουσιάζονται στην Εικ. 2.1. Φαίνεται ότι το 1987 υπήρξε οξυγόνωση των βαθιών νερών της Επιδαύρου. Από το τέλος του 1987 έως το τέλος του 1991 οι τιμές DO στο στρώμα των 200 - 400 m μειώθηκαν (τιμή DO κοντά στον πυθμένα 2.58 mL/L, Σεπτέμβριος 1991), ενώ τους χειμώνες του 1992 και του 1993 οι υψηλές τιμές DO κοντά στον πυθμένα (5.32 mL/L) υπέδειξαν ότι η βαθιά οξυγόνωση πραγματοποιήθηκε το χειμώνα του 1992 και διατηρήθηκε μέχρι το 1993 για ολόκληρη τη στήλη νερού με τιμές DO κοντά στον πυθμένα > 5.00 mL/L. Συγκεντρώσεις DO μικρότερες από 2.0 mL/L κοντά στον πυθμένα εμφανίστηκαν για πρώτη φορά τον Δεκέμβριο του 1997 και συνέχισαν να μειώνονται. Κοντά στα τέλη του 2005, το βαθύ περιβάλλον στο S25 ήταν υποξικό (κάτω από ~ 200 m) και ανοξικό (DO = 0 ml/L) στο κάτω μέρος. Ωστόσο το 2012, καταγράφηκε περιορισμένη οξυγόνωση των βαθιών νερών (DO κοντά στον πυθμένα ~1.00 mL/L), ως αποτέλεσμα του πολύ κρύου χειμώνα που καταγράφηκε στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου το 2012. Υπήρξε ένα κενό στις δειγματοληψίες μεταξύ 2006 και 2012, στο οποίο δεν γνωρίζουμε αν έγινε βαθιά οξυγόνωση, ωστόσο από τα δεδομένα που έχουμε φαίνεται ότι δεν συνέβει κάτι τέτοιο (Εικ. 2.2.).



Εικ. 1.1: Διακύμανση του DO στη δυτική λεκάνη του Σαρωνικού κόλπου για την περίοδο 1987-2020

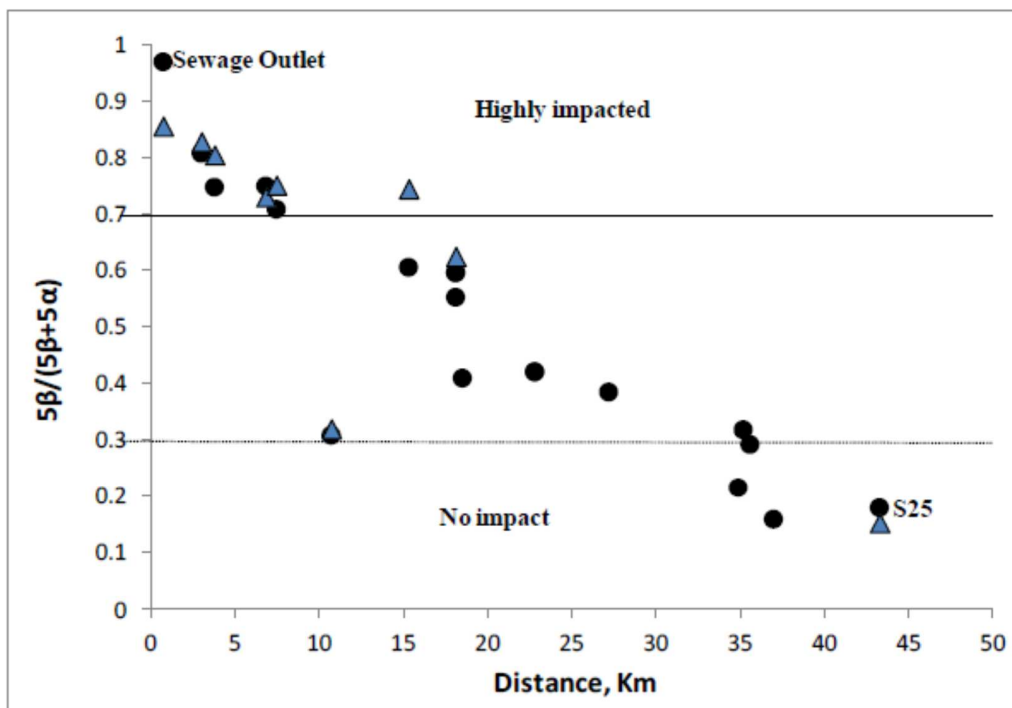


Εικ. 1.2.: Χρονική μεταβολή της στρωμάτωσης, δηλ των διαφορών δυναμικής πυκνότητας μεταξύ 50 -100 m (κόκκινη γραμμή) 100 -350 m (μπλε γραμμή) το Δεκέμβριο (a) και τον Μάρτιο (b), μαζί με την μέση χειμερινή ψύξη (c) από την ατμόσφαιρα (d).

Από την Εικ. 2.2. είναι εμφανές ότι έντονη ψύξη με απώλεια θερμότητας $\sim 200 \text{ W/m}^2$ έλαβε χώρα το 1992, 1993 και 2012, όταν έγινε οξυγόνωση τα δυτικής λεκάνης κάτω από τα 200m. Ψυχροί χειμώνες καταγράφηκαν επίσης το 2000 και 2003. Ωστόσο, φαίνεται ότι μετά το 1992 οι ψυχροί χειμώνες δεν ήταν ικανοί να προκαλέσουν την ανάμιξη/οξυγόνωση των νερών μέχρι τον πυθμένα, πιθανά λόγω του γεγονότος ότι δεν είχαν αρκετή διάρκεια. Σημαντικό είναι ότι την περίοδο που δεν έχουμε δεδομένα (2006-2012), φαίνεται ότι δεν υπήρξαν τόσο ψυχροί χειμώνες ώστε να έχει γίνει βαθιά οξυγόνωση έως τον πυθμένα. Οι σχετικά αυξημένες τιμές οξυγόνου ($\sim 2 \text{ mL/L}$) που καταγράφονται έως και σήμερα κοντά στον πυθμένα της Επιδαύρου

φαίνεται να σχετίζονται με διάχυση οξυγόνου είτε από το υπερκείμενο στρώμα είτε από «πλευρική» διάχυση πυκνότερων νερών από πιο ρηχές περιοχές.

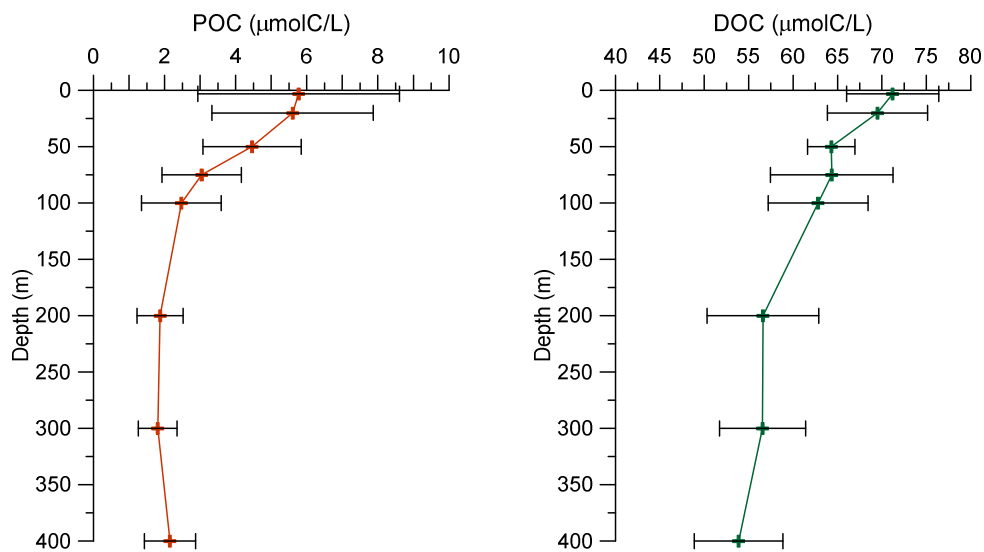
Από μετρήσεις που έχουν γίνει στην περιοχή του Σαρωνικού κόλπου, από την έξοδο των επεξεργασμένων λυμάτων έως τη δυτική λεκάνη, δεν καταγράφηκαν μειωμένες τιμές αλατότητας, οι οποίες σχετίζονται με το πεδίο του λύματος, ούτε υψηλές τιμές οργανικού άνθρακα. Ωστόσο, το ερώτημα αν η μείωση του οξυγόνου σχετίζεται με το πεδίο του λύματος από τον Βιολογικό Καθαρισμό στην Ψυττάλεια ήταν έντονο, καθώς αυτό διαχέεται προς τα νοτιοδυτικά σύμφωνα με την επικρατούσα κυκλοφορία στο βάθος διάχυσής του (Κοντογιάννης et al., 2010) και η οργανική ύλη από το πεδίο του λύματος, αν φτάνει στη δυτική λεκάνη, θα δικαιολογούσε τη μείωση του διαλυμένου οξυγόνου. Για τη διερεύνηση του παραπάνω ερωτήματος χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης η κοπροστανόλη, μία στερόλη που βρίσκεται στα κόπρανα των θηλαστικών και αποτελεί αξιόπιστο δείκτη της οργανικής ύλης που σχετίζεται με λύματα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ο λόγος Κοπροστανόλη/(χολεστανόλη+κοπροστανόλη). Τιμές του λόγου > 0.7 υποδηλώνουν ισχυρή συσχέτιση με λύματα (Grimalt et al, 1990). Από τις τιμές που μετρήθηκαν τόσο στα αιωρούμενα σωματίδια όσο και στο ίζημα (Εικ. 2.3) είναι φανερό ότι δεν ανιχνεύτηκε το πεδίο του λύματος στη βαθιά λεκάνη της Επιδαύρου, ως εκ τούτου δεν μπορεί να συνδεθεί με τη μείωση του οξυγόνου στην περιοχή μελέτης.



Εικ. 1.3.: Λόγος coprostanol/(coprostanol+cholestanol) σε επιφανειακά ιζήματα σε συνάρτηση με την απόσταση από την έξοδο των επεξεργασμένων λυμάτων. Μαύροι κύκλοι: 1999; Μπλε Τρίγωνα: 2007.

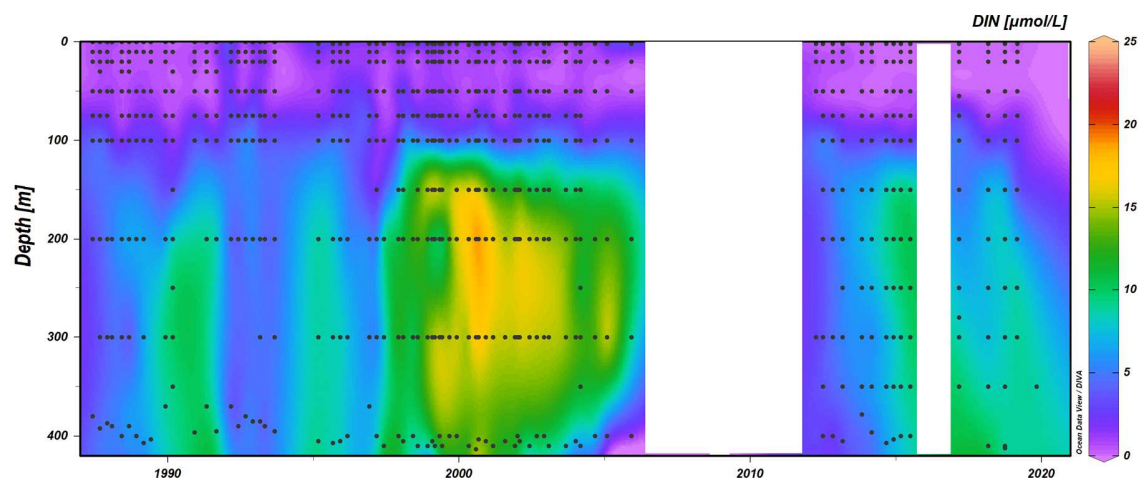
Φαίνεται λοιπόν ότι η Επίδαυρος είναι σχετικά επιρρεπής στις αλλαγές της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας που συνδέονται με την κλιματική αλλαγή ως άμεσο αποτέλεσμα της ενίσχυσης της στρωμάτωσης εξαιτίας της επιφανειακής αύξησης της θερμοκρασίας.

Οι διακυμάνσεις των θρεπτικών αλάτων σε σχέση με τις διακυμάνσεις του διαλυμένου οξυγόνου στην περιοχή της Επιδαύρου καθορίζονται από τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ιδιαίτερα/ακραία περιβάλλοντα με χαμηλές τιμές οξυγόνου. Οι κατανομές του άνθρακα και του αζώτου στη δυτική λεκάνη του Σαρωνικού παρουσιάζονται στις Εικ. 2.4. και 2.5.

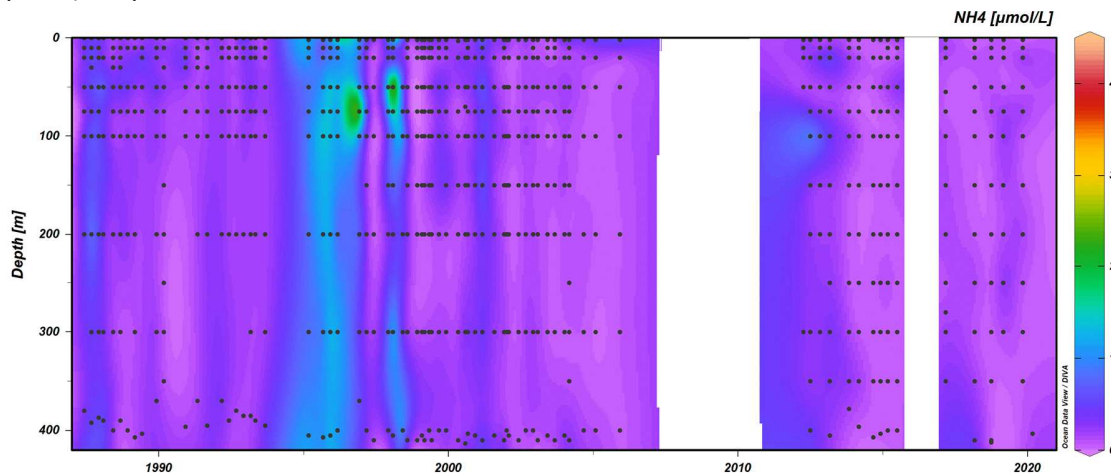


Εικ. 1.4: Μέση κατακόρυφη κατανομή σωματιστικού οργανικού άνθρακα (POC) και διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) στην Επίδαυρο.

Η κατανομή του άνθρακα στη δυτική λεκάνη του Σαρωνικού είναι παρόμοια με αυτή της ανοιχτής θάλασσας και παρουσιάζει μεγαλύτερη διακύμανση στα επιφανειακά και βαθιά στρώματα της υδάτινης στήλης.



Εικ. 1.5: Διακύμανση του ανόργανου αζώτου (DIN) στη δυτική λεκάνη του Σαρωνικού κόλπου για την περίοδο 1987-2019



Εικ. 1.6: Διακύμανση αμμωνιακών αλάτων στη δυτική λεκάνη του Σαρωνικού κόλπου για την περίοδο 1987-2019

Υπάρχουν ενδείξεις ότι κοντά στον πυθμένα της δυτικής λεκάνης λαμβάνει χώρα διεργασία απονιτροποίησης (Kontoyiannis et al., 2021). Επιπλέον οι τιμές της αμμωνίας στην υδάτινη στήλη σε βάθη >350 m ήταν χαμηλές, υποδεικνύοντας πιθανή αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας (Εικ. 2.6). Ωστόσο οι μετρήσεις υδρόθειου που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή μελέτης κοντά στον πυθμένα (DO πυθμένα: 1.7 mL/L) έδειξαν πολύ χαμηλές τιμές (<0.1 μmol/L), ενώ οι τιμές του μεθανίου δεν ξεπέρασαν τα 5.0 nmol/L. Η έλειψη συστηματικών μετρήσεων υδρόθειου και μεθανίου, ιδιαίτερα κατά την περίοδο που επικρατούσαν συνθήκες πλήρους ανοξίας, δεν μας επιτρέπουν να καταλήξουμε σε ασφαλή συμπεράσματα. Σε αντίστοιχα περιβάλλοντα που επικρατούν συνθήκες ανόξιας (π.χ. Αμβρακικός κόλπος) έχουν μετρηθεί τιμές μεθανίου 1.4 μmol/L ενώ το υδρόθειο ήταν μη ανιχνεύσιμο (Hatzianestis et al, 2015)

Προσθέτως, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η υδάτινη στήλη κοντά στον πυθμένα εμπλουτίζεται σε θρεπτικά άλατα και μέσω της απελευθέρωσής τους από το ίζημα, κάτι το οποίο μελετήθηκε στον κόλπο της Ελευσίνας, περιοχή όπου επικρατούν εποχικές συνθήκες υποξία/αναξίας, και πρόκειται να μελετηθεί στην λεκάνη της Επιδάουρου σε μελλοντική δουλειά.

Πράγματι, η μεσεπιφάνεια νερού-ιζήματος έχει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά και τη διατήρηση των θρεπτικών αλάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον (Zhang et al., 2019). Οι βενθικές ροές μπορεί να έχουν σημαντική συνεισφορά στη στήλη του νερού και συνεπώς να οδηγούν σε αυξημένες συγκεντρώσεις θρεπτικών και μειωμένες συγκεντρώσεις οξυγόνου πλησίον του πυθμένα, ενώ σε άλλες περιπτώσεις ο πυθμένας δρα ως «παγίδα» θρεπτικών. Οι ροές των θρεπτικών πλησίον της μεσεπιφάνειας νερού-ιζήματος επηρεάζονται από τη διαφορά στην συγκέντρωση των θρεπτικών μεταξύ του υπερκείμενου νερού και του νερού των πόρων αλλά και από πολλούς άλλους παράγοντες. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη δράση αυτή είναι τόσο βιοτικοί όσο και αβιοτικοί. Μερικοί από αυτούς είναι ο κορεσμός σε οξυγόνο πλησίον του πυθμένα, η

συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα, η δράση των βενθικών οργανισμών και των βακτηρίων κ.α. (Zhang et al., 2019, and references therein).

Πειράματα βενθικών ροών πραγματοποιηθήκαν στον κόλπο της Ελευσίνας όταν η στήλη του νερού ήταν καλά οξυγονωμένη (χειμερινή περίοδος) αλλά και κατά τη θερινή περίοδο όπου πλησίον του πυθμένα επικρατούσαν υποξικές ή και ανοξικές συνθήκες. Οι συγκεντρώσεις στα νερά των πόρων στις δύο περιόδους διαφέρουν αρκετά πλησίον της μεσεπιφάνειας νερού-ιζήματος δεικνύοντας ότι ο κορεσμός του οξυγόνου, μεταξύ άλλων, είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τις συγκεντρώσεις των νερών των πόρων και τις βενθικές ροές. Τα αποτελέσματα και συμπεράσματα της έρευνας αυτής παρουσιάζονται στην εργασία "How does seasonal hypoxia affect nutrient benthic fluxes? A case study from Elefsis bay, Greece. Eleni Rousselaki, Panagiotis Michalopoulos, Alexandra Pavlidou, Helen Kaberi, Manos Dassenakis" η οποία είναι σε διαδικασία δυποβολής προς δημοσίευση.

Ωστόσο, ανεξάρτητα ωστόσο από τα αίτια της μείωσης του διαλυμένου οξυγόνου στα βαθιά νερά της Επιδαύρου, η οικολογική επίπτωση είναι σημαντική καθώς φαίνεται ότι έχει διαταχτεί η βιοποικιλότητα στην περιοχή τα τελευταία αρκετά χρόνια. Γι' αυτό τον λόγο μελετήθηκε η επίδραση της μείωσης του οξυγόνου κοντά στον πυθμένα στις βενθικές βιοκοινωνίες με βάση τη μεταβολή συγκεκριμένων δεικτών την περίοδο 1999 – 2020.

Είναι αξιοσημείωτο ότι μετά το 2000, οι βενθικές κοινωνίες μειώθηκαν απότομα σε είδη και πληθυσμό, ενώ τη περίοδο 2002-2013 καταγράφεται εύρος μόνο μεταξύ 3-4 ειδών και 15-70 ατόμων ανά τετραγωνικό μέτρο. Το 2014 παρατηρήθηκε περαιτέρω υποβάθμιση, καθώς η βενθική βιοκοινότητα αποτελούταν από μόνο ένα ανθεκτικό είδος (*Protocirrinieris* sp.), που παρουσίασε ιδιαίτερα υψηλή αφθονία (215 άτομα), όπως συχνά παρατηρείται σε συνθήκες σημαντικής περιβαλλοντικής πίεσης (Pearson & Rosenberg, 1978). Ενδείξεις σχετικής αποκατάστασης υπάρχουν μετά το 2015. Τον Μάρτιο 2017, τα είδη και οι πληθυσμοί αυξήθηκαν σε 9 είδη και 315 άτομα αντίστοιχα, ενώ το *Protocirrinieris* sp. συνέχιζε να κυριαρχεί με μεγάλο ποσοστό της συνολικής αφθονίας. Στις επόμενες δειγματοληψίες παρουσιάζονται ανάλογοι αριθμοί ειδών, αλλά η κυριαρχία του ανθεκτικού είδους φαίνεται να υποχωρεί. Αυτό οδήγησε σε μικρότερες συνολικές αφθονίες, αλλά υψηλότερους δείκτες ομοιογένειας πληθυσμού (J) και ποικιλότητας (H') συγκριτικά με τα παλαιότερα έτη, κατάσταση που συνδέεται με πιο υγιή σύνθεση της βενθικής βιοκοινότητας. Στη τελευταία δειγματοληψία τον Μάρτιο 2020, βρέθηκαν συγκεκριμένα 7 είδη και 70 άτομα ανά τετραγωνικό μέτρο, καθώς και οι τιμές ομοιογένειας πληθυσμού J και ποικιλότητας H' ήταν 0.75 και 2.10 αντίστοιχα. (Πιν. 2.1)

Πίνακας 2.1: Βενθικοί δείκτες: S / 0.2 m²: Species richness or number of species per total sampling area in the two replicates at each station. Ind/m²: Abundance of specimens. J: Evenness index. H': Shannon diversity index, χημικές παράμετροι στο ίζημα: OC: Percent organic carbon content in sediment. TN: Percent total nitrogen content in sediment και τιμές διαλυμένου οξυγόνου (DO) κοντά στον πυθμένα

	S/0.2 m ²	Ind/m ²	J	H'	OC %	TN %	DO (ml/l)
Jan-1999	14	215	0.74	2.81	1.235	0.131	1.50
May-2000	22	795	0.51	2.23	1.190	0.130	0.65
April-2002	4	25	0.96	1.92	1.231	0.151	0.32

May-2003	3	40	0.67	1.06	1.629	0.125	0.21
Feb-2004	3	15	1.00	1.58	1.150	0.165	0.21
May-2012	4	70	0.76	1.52	1.020	0.090	0.96
Mar-2013	3	15	1.00	1.58	1.001	0.096	1.21
Mar-2014	1	215	0.00	0.00	0.906	0.090	1.81
Mar-2015	7	145	0.76	2.13	1.145	0.105	1.84
Mar-2017	9	315	0.52	1.65	1.220	0.145	1.25
Mar-2018	12	50	0.88	3.16	1.082	0.103	2.32
Mar-2019	8	35	0.97	2.92	1.338	0.136	
Mar-2020	7	70	0.75	2.10	1.209	0.151	1.97

Καταλήγουμε λοιπόν στα εξής:

Οι διακυμάνσεις του DO τα τελευταία 30 έτη στη βαθιά λεκάνη του Σαρωνικού -φαίνεται να σχετίζονται με την επίδραση των ατμοσφαιρικών συνθηκών στα υδρολογικά χαρακτηριστικά της κατά τη διάρκεια του χειμώνα (επιφανειακή ψύξη και ισοζύγιο εξάτμισης-βροχόπτωσης) που διαμορφώνουν τον βαθμό της κατακόρυφης ανάμιξης της στήλης του θαλάσσιου νερού. Είναι γεγονός επίσης ότι από το 1992 έως το 2012 δεν υπάρχουν περιόδοι ψύξης ικανές να δημιουργήσουν βαθιά ανάμιξη και κατά συνέπεια οξυγόνωση των βαθιών νερών της περιοχής, ενώ το 2012 η ανανέωση μέχρι τα 350 μέτρα φαίνεται να προήλθε από πλευρική καταβύθιση πυκνών νερών από γειτονική παράκτια περιοχή.

Οι επιπτώσεις στη λειτουργία του οικοσυστήματος αποτυπώνονται πρωτίστως στη διατάραξη των βενθικών βιοκοινωνιών παρά το γεγονός ότι μετά το 2015 φαίνεται μία μικρή βελτίωση της κατάστασης

2.4. Βιβλιογραφία

Aubry, A., Elliott, M., 2006. The use of environmental integrative indicators to assess seabed disturbance in estuaries and coasts: application to the Humber Estuary, UK. Mar. Pollut. Bull. 53, 175–185.

Borja, A., Barbone, E., Basset, E., Borgersen, G., Brkljacic, M., Elliott, M., Garmendia, J. M., Marques, J.C., Mazik, K., Muxika, I., Neto, J. M., Norling, K., Rodriguez, J.G., Rosati, I., Rygg, B., Teixeira, H., Trayanova, A., 2011. Response of single benthic metrics and multi-metric methods to anthropogenic pressure gradients, in five distinct European coastal and transitional ecosystems. Mar. Pollut. Bull. 62, 499–513.

Borja, Á., Rodríguez, J.G., 2010. Problems associated with the “one-out, all-out” principle, when using multiple ecosystem components in assessing the ecological status of marine waters. Mar. Pollut. Bull. 60, 1143–1146.

Carpenter, J.H., 1965. The Chesapeake Bay Institute technique for dissolved oxygen method. Limnol. Ocean., 10 : 141-143.

Cline, J.D., 1969. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters, *Limnology and Oceanography*, 14: 454–458

Gomez D, Page RW, Holsing N, Gassman N, Riley GF, 1998. Implementation of a Chemical Method for Differentiating Human and Animal Fecal Impacts in Surface Waters and Sediments. Florida Department of Natural Resource Protection; Fort Lauderdale, FL: 1998

Grimalt, J.O., Fernandez, P., Bayona, J.M. & Albaiges, J., 1990. Assessment of Fecal Sterols and Ketones as Indicators of Urban Sewage Inputs to Coastal Waters. *Environ. Sci. Technol.* 24, 357-363

Hatzianestis, I., Pavlidou, A., Rousselaki, E. (2015). Assessment of pollution and eutrophication status in Louros and Arachthos estuaries (Amvrakikos gulf, N.W. Greece), 13th International Estuarine Biogeochemistry Symposium, book of abstracts, p.59, Bordeaux, 7-10th June 2015

Kontoyiannis, H., 2010. Observations on the circulation of the Saronikos Gulf: a Mediterranean embayment sea border of Athens, Greece. *J. Geophys. Res.* 115, 1–23. Pearson, T., Rosenberg, R., (1978). Macrobenthic succession in relation to organic enrichment and pollution of the marine environment. *Oceanogr. Mar. Biol. An. Rev.* 16, 229–331.

Kontoyiannis, H., Pavlidou, A., Simboura, N., Zeri, C., Krassakopoulou, E., Hatzianestis, I., Papadopoulos V., and Siokou, I., 2021. The 1987-2017 bottom oxygen depletion-renewal cycle in the coastal yet deep environment of the West Saronikos Gulf (Greece): Causes of it and impact on the benthic communities. Ms to be submitted.

Koroleff, F., 1970. Revised version of “Direct determination of ammonia in natural waters as indophenol blue”. *Int. Con. Explor. Sea C. M.* 1969/ C:9 ICES information on techniques and methods for sea water analysis. *Interlab. Rep.*, No 3, 19-22.

Mullin, J.B., Riley, J.P., 1955. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural waters. *Anal. Chim. Acta* 12,162–176.

Murphy, J., Riley, J.P., 1962. A modified solution method for determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27, 31–36.

Pavlidou, A., N. Simboura, K. Pagou, G. Assimakopoulou, V. Gerakaris, I. Hatzianestis, P. Panayotidis, M. Pantazi, N. Papadopoulou, S. Reizopoulou, C. Smith, M. Triantaphyllou, M. C. Uyarra, I. Varkitzi, V. Vassilopoulou, C. Zeri, and Á. Borja, 2019. Using a holistic ecosystem-integrated approach to assess the environmental status of Saronikos Gulf, Eastern Mediterranean. *Ecological Indicators*, 96: 336-350

Pavlidou, A., Simboura, N., Rousselaki, E., Tsapakis, M., Pagou, K., Drakopoulou, P., Assimakopoulou, G., Kontoyiannis, H., Panayotidis, P., 2015. Methods of eutrophication assessment in the context of the water framework directive: Examples from the Eastern Mediterranean coastal areas. *Cont. Shelf Res.* 108, 156–168.

Reker, J., de Carvalho Belchior, C., Royo Gelabert, E., 2015. State of Europe's Seas. EEA Rep. 2, 220.

Riley, J.P., 1975. Determination of dissolved gases, in Riley J.P. (ed.) Chemical Oceanography, 2nd edition, 3: 253.

Simboura, A., Pavlidou, J., Bald, M., Tsapakis, K., Pagou, Ch., Zeri, A., Androni and P. Panayotidis., 2016. Response of ecological indices to nutrient and chemical contaminant stress factors in eastern Mediterranean coastal waters. Ecol. Ind. 70, 89–105.

Strickland, J.D., Parsons, T.R., 1977. A Practical Handbook of Sea Water Analysis. 167. Fisheries Research Board of Canada, p.310

Zhang, L., Xiong, L., Zhang, J., Jiang, Z., Zhao, C., Wu, Y., Liu, S., Huang, X., 2019. The benthic fluxes of nutrients and the potential influences of sediment on the eutrophication in Daya Bay, South China. Mar. Pollut. Bull. 149

Θέμα 2:

ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ: Ο συσχετισμός της οξίνισης των θαλασσών με την κλιματική αλλαγή

2.1. Εισαγωγή

Η οξίνιση των ωκεανών και η κλιματική αλλαγή αποτελούν τα πιο σημαντικά και μελετούμενα θέματα της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας την τελευταία δεκαετία, καθώς έχουν σημαντικές περιβαλλοντικές και οικονομικές συνέπειες. Τόσο η οξίνιση των ωκεανών όσο και η κλιματική αλλαγή σχετίζονται με την αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα, όμως, η οξίνιση της θάλασσας έχει ως αποτέλεσμα μεταβολές στη χημεία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων καθώς διαταράσσει τις χημικές ισορροπίες και μεταβάλλει (μειώνει) την τιμή του pH, με αποτέλεσμα οι θάλασσες να γίνονται πιο όξινες. Μελέτες έχουν δείξει ότι η οξίνιση των θαλασσών επηρεάζει τη βιοποικιλότητα και τη βιοχημεία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων με σημαντικές κοινωνικο-οικονομικές συνέπειες. Η έκταση και η σημαντικότητα των επιπτώσεων της οξίνισης των θαλασσών διαφοροποιείται ανάλογα με τη γεωγραφική θέση, ενώ συνυπολογίζονται και οι επιπλέον ανθρωπογενείς πιέσεις που επηρεάζουν την κάθε περιοχή, όπως για παράδειγμα ρύπανση, ευτροφισμός, υπεραλίευση κλπ (π.χ. Hilmi et al., 2018, Birchenough et al. 2017, Lacoue-Labarthe et al., 2016). Αξίζει να σημειωθεί ότι περιοχές σχηματισμού βαθιών νερών όπως η Β. Αδριατική, το Β. Αιγαίο και το Κρητικό είναι περιοχές ιδιαίτερης σημασίας για τη μελέτη της χημείας του άνθρακα/ανθρακικών.

Τα τελευταία χρόνια γίνεται όλο και ποιά επιτακτική η ανάγκη της ύπαρξης μετρήσεων παραμέτρων που σχετίζονται με την κλιματική αλλαγή κυρίως για την απόκτηση περισσότερων δεδομένων σε παράκτια επιφανειακά νερά καθώς και στην ανοιχτή θάλασσα σε όλη τη στήλη του νερού.

Η διαλυτότητα του CO₂ μειώνεται καθώς η θερμοκρασία του νερού αυξάνεται. Ένα μέρος του διαλυμένου CO₂ στους ωκεανούς καταναλώνεται για τη φωτοσύνθεση από οργανισμούς στο νερό, και ένα μικρό ποσοστό συντηρεί τον κύκλο του άνθρακα και εισχωρεί στις βαθιές λεκάνες. Στην ανατολική Μεσόγειο, η μεταφορά ατμοσφαιρικού CO₂ από την επιφάνεια σε βαθύτερα νερά γίνεται κυρίως μέσω επεισοδίων σχηματισμού πυκνού νερού.

Για να εκτιμηθεί η πρόσληψη του άνθρακα από τους ωκεανούς που οδηγεί στο φαινόμενο που είναι γνωστό ως «οξίνιση των ωκεανών», ένα φαινόμενο στενά συνδεδεμένο με την κλιματική αλλαγή, πρέπει να παρακολουθούνται συστηματικά και με ακρίβεια, η μερική πίεση διοξειδίου του άνθρακα, το διαλυτο διοξείδιο του άνθρακα, η αλκαλικότητα και το pH (Caldeira and Wickett, 2003, Doney et al., 2009).

Στο Υπόεργο 1 χρησιμοποιήθηκε το όργανο του βιογεωχημικού εργαστηρίου του Ινστιτούτου Ωκεανογραφίας (ΙΩ) VINDTA 3C (Versatile INstrument for the Determation of Total Alkalinity in seawater, Εικόνα 1) της εταιρείας marianda <http://www.marianda.com> για τις μετρήσεις αλκαλικότητας και CO₂

2.2. Μεθοδολογία

Κατά τη διάρκεια υλοποίησης του Υποέργου 1 έγιναν αναλύσεις δειγμάτων για διαλυτό διοξείδιο του άνθρακα (CT) και αλκαλικότητα (AT) σε δείγματα θαλασσινού νερού στην υδάτινη στήλη. Οι παράμετροι αυτοί είναι δύο από τις τέσσερις παραμέτρους που πρέπει να παρακολουθούνται συστηματικά και με ακρίβεια ώστε να μπορεί κανείς να εκτιμήσει τη πρόσληψη του άνθρακα στην υδάτινη στήλη και τη πιθανότητα του φαινομένου που είναι γνωστό ως «οξίνιση των ωκεανών», ένα φαινόμενο στενά συνδεδεμένο με την κλιματική αλλαγή.

Οι μετρήσεις των αναφερθέντων παραμέτρων έγιναν με το όργανο VINDTA 3C (Versatile INstrument for the Determination of Total Alkalinity in seawater, Εικόνα ε.1) της εταιρείας marianda <http://www.marianda.com> και το οποίο βασίζεται στον ευέλικτο προσδιορισμό της ολικής αλκαλικότητας στο θαλασσινό νερό. Η ευελιξία του οργάνου αφορά τον ταυτόχρονο προσδιορισμό των δυο παραμέτρων του συστήματος των ανθρακικών (CT και AT) με υψηλή ακρίβεια και τυπική απόκλιση στα 2 $\mu\text{mol/kg}$.



Εικ. 2.1: <http://www.marianda.com/index.php?site=products&subsite=vindta3c>

Για τη μέτρηση του ολικού διαλυτού διοξειδίου του άνθρακα η διαδικασία είναι η παρακάτω:

Κάθε δείγμα θαλασσινού νερού διατηρείται σε θερμοκρασία δωματίου μεταξύ 18-21°C. Ένας βαθμονομημένος όγκος του δείγματος (17 mL) οξινίζεται με φωσφορικό οξύ (10% H_3PO_4) σε ένα θάλαμο απογύμνωσης (stripping chamber) και το CO_2 που παράγεται μεταφέρεται από ένα αέριο αζώτου (99,999% N_2) ελεύθερο σε CO_2 σε ένα κύτταρο μέτρησης, διερχόμενο από

συμπυκνωτή σταθερής θερμοκρασίας περίπου $\sim 2^{\circ}\text{C}$. Στο κύτταρο του κουλομέτρου, το υδροξυαιθυλοκαρβαμικό οξύ που σχηματίζεται από την αντίδραση CO_2 και αιθανολαμίνης τιτλοδοτείται κουλομετρικά (δηλαδή ηλεκτρολυτική παραγωγή OH^-) με φωτομετρική ανίχνευση έως τελικού σημείου. Το προϊόν του χρόνου και του ρεύματος που διέρχεται από το κύτταρο κατά τη διάρκεια της τιτλοδότησης (φόρτιση σε Coulombs) σχετίζεται με τη σταθερά του Faraday δηλαδή με τον αριθμό γραμμομορίων του παραγόμενου OH^- και, επομένως, με τα γραμμομόρια του CO_2 που αντέδρασαν με την αιθανολαμίνη για σχηματίζουν το οξύ (Johnson et al., 1993).

Η Τελική τιμή του διαλυτού ανόργανου διοξειδίου σε $\mu\text{mol kg}^{-1}$ υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{DIC} = \frac{\mu\text{mol C}_{\text{exp}}}{\text{Titrated mass}}$$

όπου:

$$\mu\text{mol C}_{\text{exp}} = (\text{Counts} - \text{Blank} \cdot \text{RT}) \cdot \frac{1 \mu\text{mol C}}{4.82445 \cdot 10^3 \text{ counts}} \cdot \text{CALFACTOR}$$

Counts: μέτρηση απευθείας από το κουλόμετρο; Blank: αριθμός μετρήσεων σε χρόνο 10 λεπτών (Σε χρόνο/λεπτό); RT: run time (χρόνος μετρήσεων); CALFACTOR calibration factor (συντελεστής βαθμονόμησης): η αναλογία της θεωρητικής τιμής της συγκέντρωσης των πιστοποιημένων αντιδραστηρίων (CRM) και της ληφθείσας από το όργανο τιμής.

Titrated mass = Corrected Volume (mL) · Density (kg/mL)

Corrected Volume = (((Temp - 20°C) · $9.75 \cdot 10^{-6}$) + 1) · Calibrated Pipette Volume referred to 20°C

Για τη μέτρηση της αλκαλικότητας η διαδικασία είναι η παρακάτω:

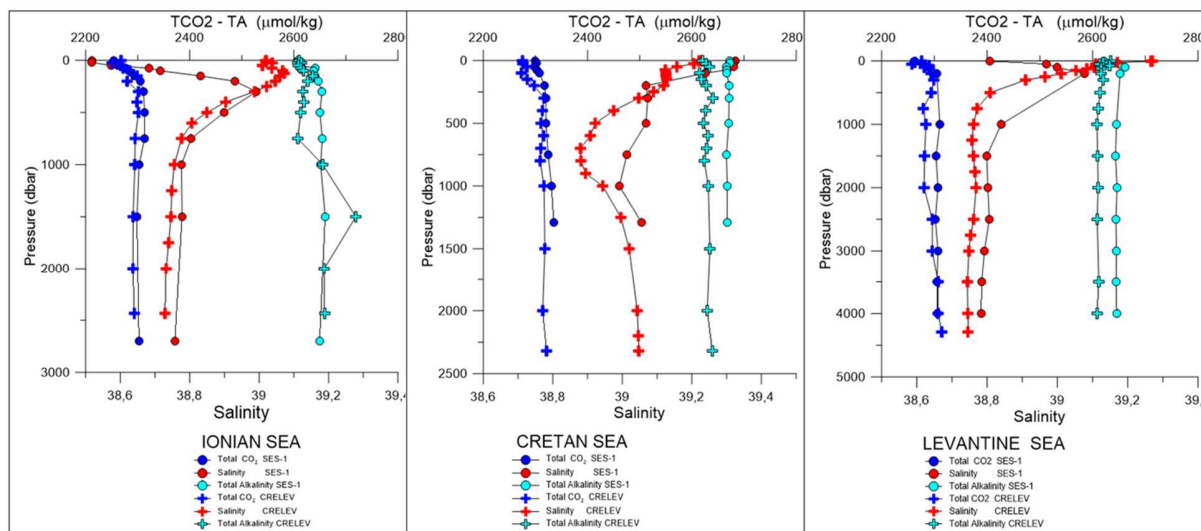
Οι μετρήσεις αλκαλικότητας έγιναν με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση στο όργανο Vindta 3C, Mintrop, 2004. Η τιτλοδότηση γίνεται με προσθήκη υδροχλωρικού οξέος έως 5 ml και ως την κατανάλωση του. Η κατανάλωση οξέος έως το δεύτερο τελικό σημείο είναι ίση με την αλκαλικότητα της τιτλοδότησης. Το σύστημα 3 ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκε είναι εξαιρετικής ακρίβειας και περιλαμβάνει ένα σύστημα τιτλοδότησης Metrohm 702 Titrino για την προσθήκη του οξέος, ένα ηλεκτρόδιο ORION-Ross pH και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς Metrohm Ag/AgCl. Η πιπέτα (όγκος περίπου 100 mL) και το κύτταρο ανάλυσης είχαν ένα περίβλημα νερού γύρω τους. Το οξύ για την τιτλοδότηση είναι 0,1 mol L⁻¹ υδροχλωρικό οξύ, HCl και παρασκευάζεται ανά 1-2 βδομάδες στο εργαστήριο. Η τιτλοδότηση για την αλκαλικότητα ξεκινάει μετά την μέτρηση του DIC στο σύστημα VINDTA 3C ενώ καθόλη τη διάρκεια της ανάλυσης τα δείγματα θερμοστατούνται στους 25°C .

2.3. Μετρήσεις

Κατά τη διάρκεια του προγράμματος ΓΛΑΥΚΗ μετρήθηκαν στο σύνολο 200 δείγματα για τις παραμέτρους C_T και A_T που προέρχονται από περιοχές του Κρητικού πελάγους, Λιβυκού αλλά και νοτίου Ιονίου, μιας και δεν υπήρξε δειγματοληψία στο Σαρωνικό, κάτι το οποίο θα αποτελέσει μελλοντική εργασία. Οι περιοχές αυτές είχαν επιλεχθεί στοχευμένα για

δειγματοληψίες των παραμέτρων που σχετίζονται με την κλιματική αλλαγή ως περιοχές ενδιαφέροντος τόσο για την ανανέωση των νερών και τη μελέτη των συγκεντρώσεων διοξειδίου του άνθρακα στο ρεύμα EMT (Eastern Mediterranean Transect) όσο και για την επικύρωση αποτελεσμάτων σε σταθμούς όπου υπάρχουν δεδομένα ατμοσφαιρικού διοξειδίου σε συνεχή καταγραφή.

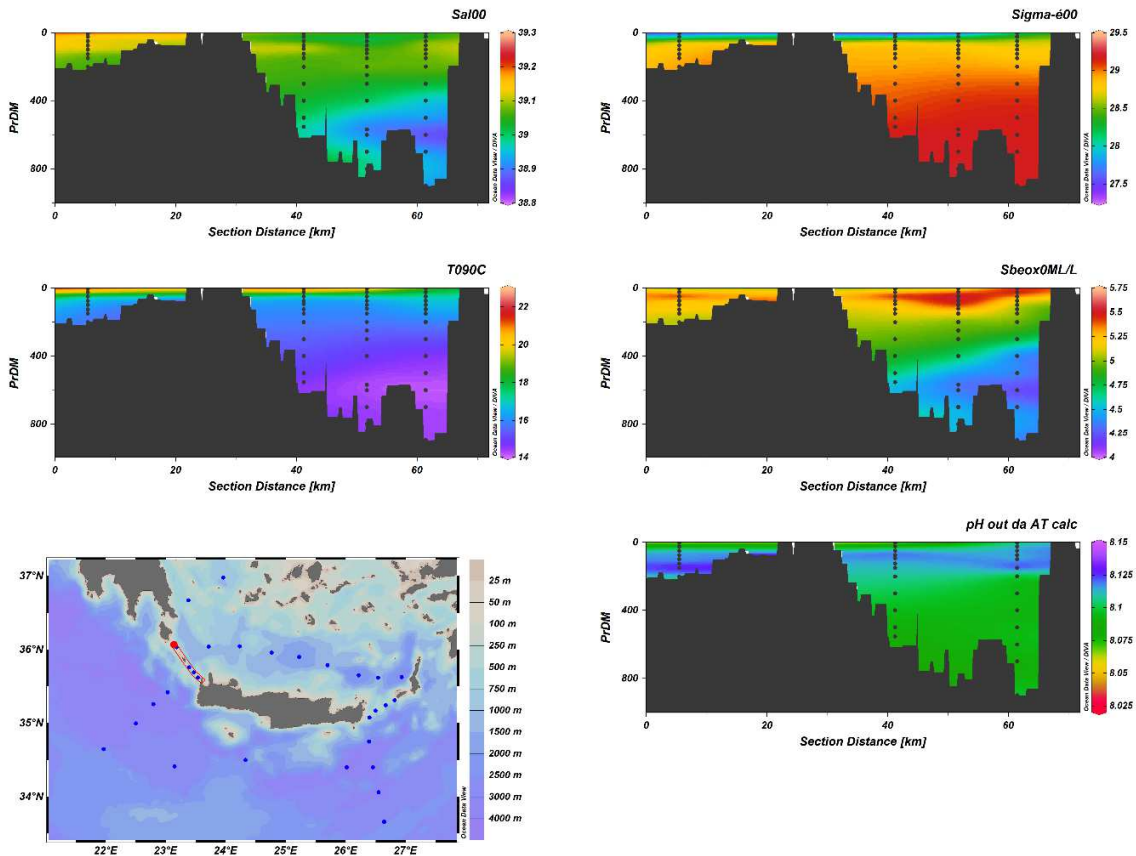
Έχοντας τα δεδομένα αυτά, έγιναν κάθετες κατανομές των παραμέτρων προκειμένου να φανούν κάποιες διακυμάνσεις εις βάθος. Μένει στα δεδομένα αυτά και για τη περίοδο εκείνη (Μάρτιος 2016) να γίνει και σύνδεση με δεδομένα οξυγόνου. Παράλληλα έγινε σύγκριση σε σταθμούς όπου υπήρχαν δεδομένα ολικού διοξειδίου του άνθρακα και αλκαλικότητας από το Μάρτιο του 2008 (Εικόνα 3.2).



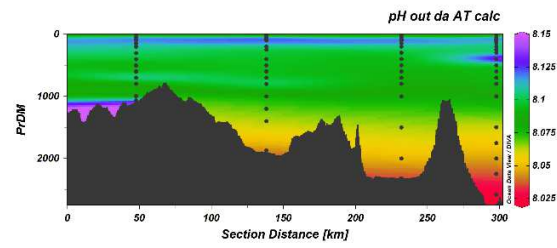
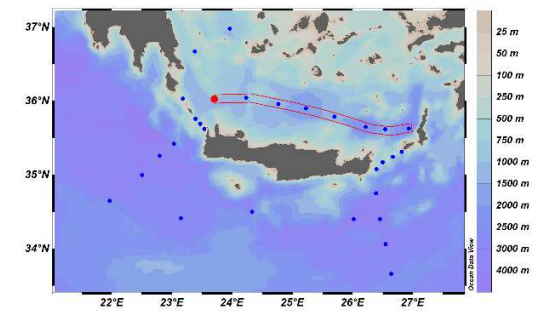
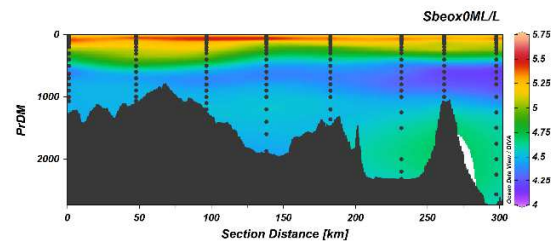
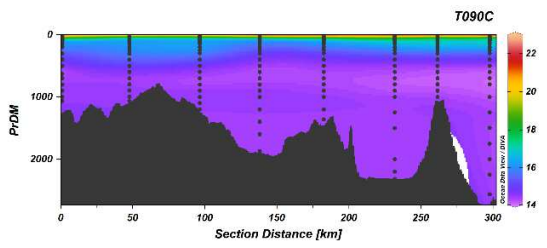
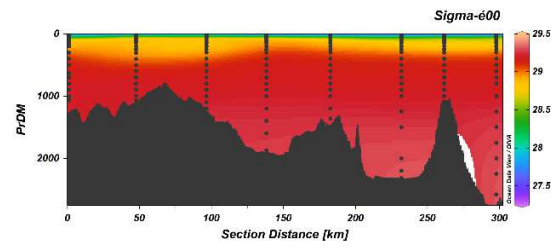
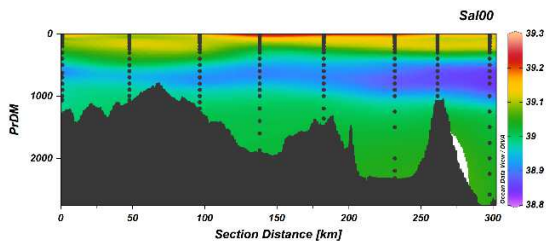
Εικ. 2.2: Σύγκριση τιμών ολικού διοξειδίου TCO_2 και ολικής αλκαλικότητας AT σε Ιόνιο, Κρήτη και Λεβαντίνη.

Και στις 2 περιόδους οι τιμές διοξειδίου παρατηρείται πως έχουν το ίδιο μοτίβο με τιμές να είναι μεγαλύτερες στα επιφανειακά ύδατα και να σταθεροποιούνται από τα 500 μέτρα και πιο βαθιά. Οι τιμές αλκαλικότητας παρότι σαφέστατα πιο υψηλές από αυτές του διοξειδίου του άνθρακα, δεν μπόρεσαν ν'αξιολογηθούν καθώς υπήρξαν προβλήματα στον αναλυτή κατά τον προσδιορισμό της παραμέτρου. Ωστόσο επειδή τα δεδομένα αυτά πάρθηκαν κάτω από το πρόγραμμα Crelev – Eurofleet 2, υπήρχαν αξιόπιστες μετρήσεις αλκαλικότητας που χρησιμοποιήθηκαν περαιτέρω. Ως γνωστόν οι υψηλές τιμές αλκαλικότητας και η θερμοκρασία καθώς και η αλατότητα των περιοχών μελέτης κάνουν τα ύδατα αυτά πιο επιρρεπή στην απορρόφηση ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα. Για τιμές του pH χρησιμοποιήθηκαν οι μετρήσεις του εργαστηρίου της όπου βασίζονται στον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό του pH όπως αποδίδεται στη μέθοδο των Clayton and Byrne (1993). Στις παρακάτω διατομές φαίνονται τα αποτελέσματα των διακυμάνσεων του pH (Εικ. 3.3) έχοντας υπολογισμένες τις τιμές της αλκαλικότητας. Έτσι, η προσπάθεια προσανατολίστηκε και επικεντρώθηκε στην ανάκτηση και περαιτέρω αξιολόγηση των διαθέσιμων δεδομένων του συστήματος των ανθρακικών από τους σταθμούς χρονοσειρών καθώς και σταθμούς με συχνή επισκεψιμότητα. Περαιτέρω και ακόμα και κατά το πέρας του προγράμματος ΓΛΑΥΚΗ, θα αναλυθούν και

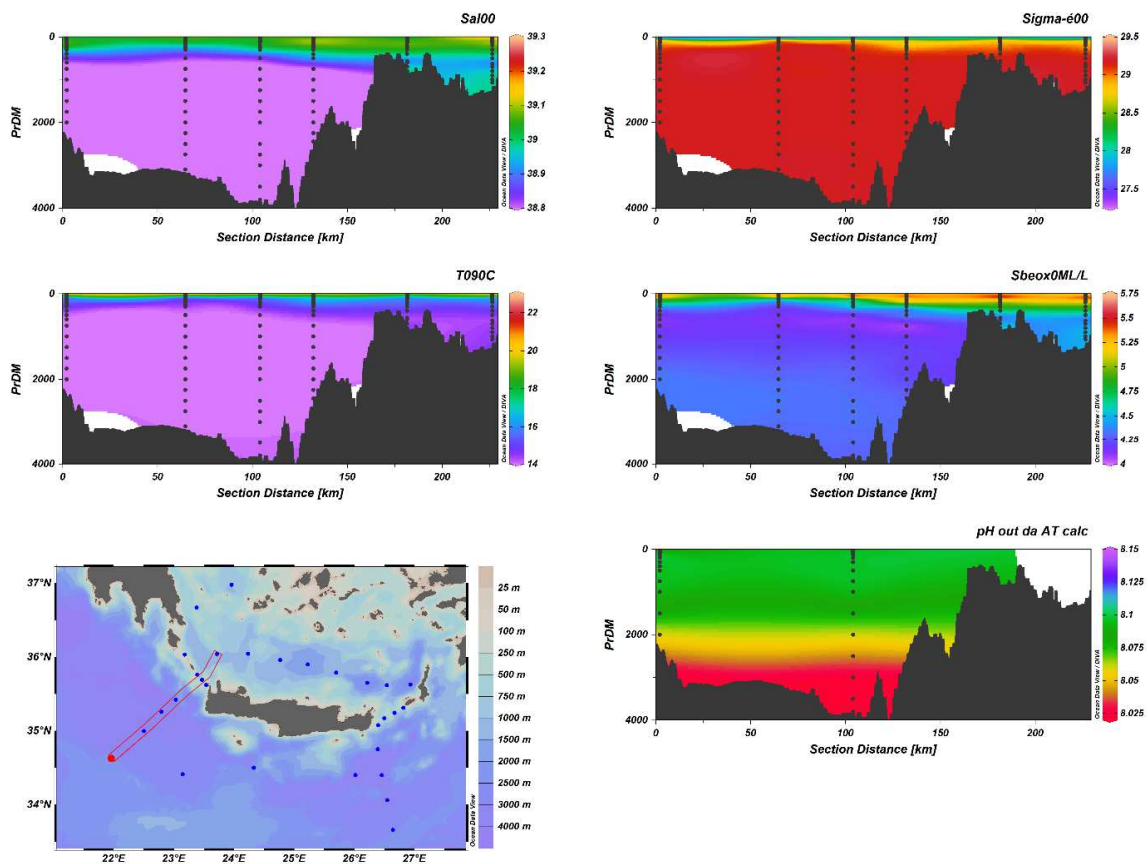
δεδομένα που συλλέχθηκαν σε σταθμούς του Σαρωνικού για τιμές ολικού διαλυτού οξυγόνου αλλά και αλκαλικότητας καθώς και μετρήσιμες απο αυτές τιμές του pH. Πρέπει ακόμα να ενσωματώθουν φυσικές, βιογεωχημικές και βιολογικές μετρήσεις για να παρατηρούμε ταυτόχρονα τη μεταβλητότητα και τις τάσεις στη χημεία του άνθρακα των υδάτων, την συσχέτιση τους με την οξίνιση και την κλιματική αλλαγή καθώς και την όποια απόκριση εμφανίζεται στα διάφορα είδη αλλά και στο ίδιο το θαλάσσιο οικοσύστημα.



(a)



(b)



(c)

Εικ.2.3: pH τιμές σε (a) ΒΔ. Κρητικό, (b) Ν. Αιγαίο/Κρητικό και (c) Ν. Ιόνιο.

Τέλος το διαλυτό διοξείδιο του άνθρακα και η αλκαλικότητα θα έπρεπε να αποτελούν μέρος της Θαλάσσιας Στρατηγικής των χωρών ακολουθώντας το παράδειγμα των Κάτω Χωρών, όπου στην αναθεώρηση της, αναφέρθηκαν πως οι παράμετροι αυτοί αποτελούν τη βάση των γνώσεων για μια υγιή και ανθεκτική στο κλίμα Βόρεια Θάλασσα (<https://www.oaalliance.org/wp-content/uploads/2020/06/Ocean-Acidification-Action-Plan-of-the-Netherlands.pdf>). Με το σκεπτικό αυτό πέρα από τους σταθμούς της MSFD σε Ιόνιο και Αιγαίο πέλαγος, θα ξεκινήσει και συνεχείς καταγραφή των παραμέτρων αυτών σε συγκεκριμένους σταθμούς του προγράμματος συνεχής παρακολούθησης του Σαρωνικού.

Συνοψίζοντας, είναι ανάγκη η ύπαρξη στοχευμένων δεδομένων των παραμέτρων που να σχετίζονται με τη κλιματική αλλαγή ακόμα και σε παράκτια επιφανειακά νερά (coastal acidification) καθώς και του ότι είναι σημαντικό να τροφοδοτούνται συστηματικά με μετρήσεις πεδίου, οι βάσεις δεδομένων παρατήρησης που απεικονίζουν τις πολυετείς κλιματικές ανωμαλίες.

2.4. Βιβλιογραφία

Caldeira, K., Wickett, M.E., 2003. Oceanography: anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, 425 (6956), 365.

Clayton and Byrne (1993). Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep-sea Research I*, Vol. 40, 10, 2115-2129.

Doney, S.C., Fabry, V.J., Feely, R.A., Kleypas, J.A., 2009. Ocean acidification: the other CO₂ problem. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 1, 169e192.

Johnson, K.M., Wills, K.D., Butler, D.B., Johnson, W.K., Wong, C.S., (1993). Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: maximizing the performance of an automated gas extraction system and coulometric detector. *Marine Chemistry*, 44, 167-187.

Mintrop, L., F. F. Pérez, M. González Dávila, A. Körtzinger and J.M. Santana Casiano (2000). Alkalinity determination by potentiometry- intercalibration using three different methods. *CienciasMarinas* , 26 , 23-37.

Θέμα 3:

Πειραματική έρευνα της επίδρασης της οξίνισης του νερού στην πρόσληψη βαρέων μετάλλων από βενθικούς οργανισμούς. Ως οργανισμοί δείκτες θα χρησιμοποιηθούν οι αχινοί *paracentrotus lividus*, με δεδομένο ότι επιτρέπεται η αλίευση τους η οποία έχει και οικονομικό ενδιαφέρον

3.1. Εισαγωγή

Αντικείμενο της μελέτης είναι η διερεύνηση των επιδράσεων της οξίνισης σε θαλάσσιους βενθικούς οργανισμούς υπό συνθήκες αυξανόμενης μεταλλικής έκθεσης, προσομοιώνοντας μελλοντικά σενάρια για την κλιματική αλλαγή στην πρόσληψη των μετάλλων σε περιοχές με έντονη ρύπανση στο παράκτιο περιβάλλον.

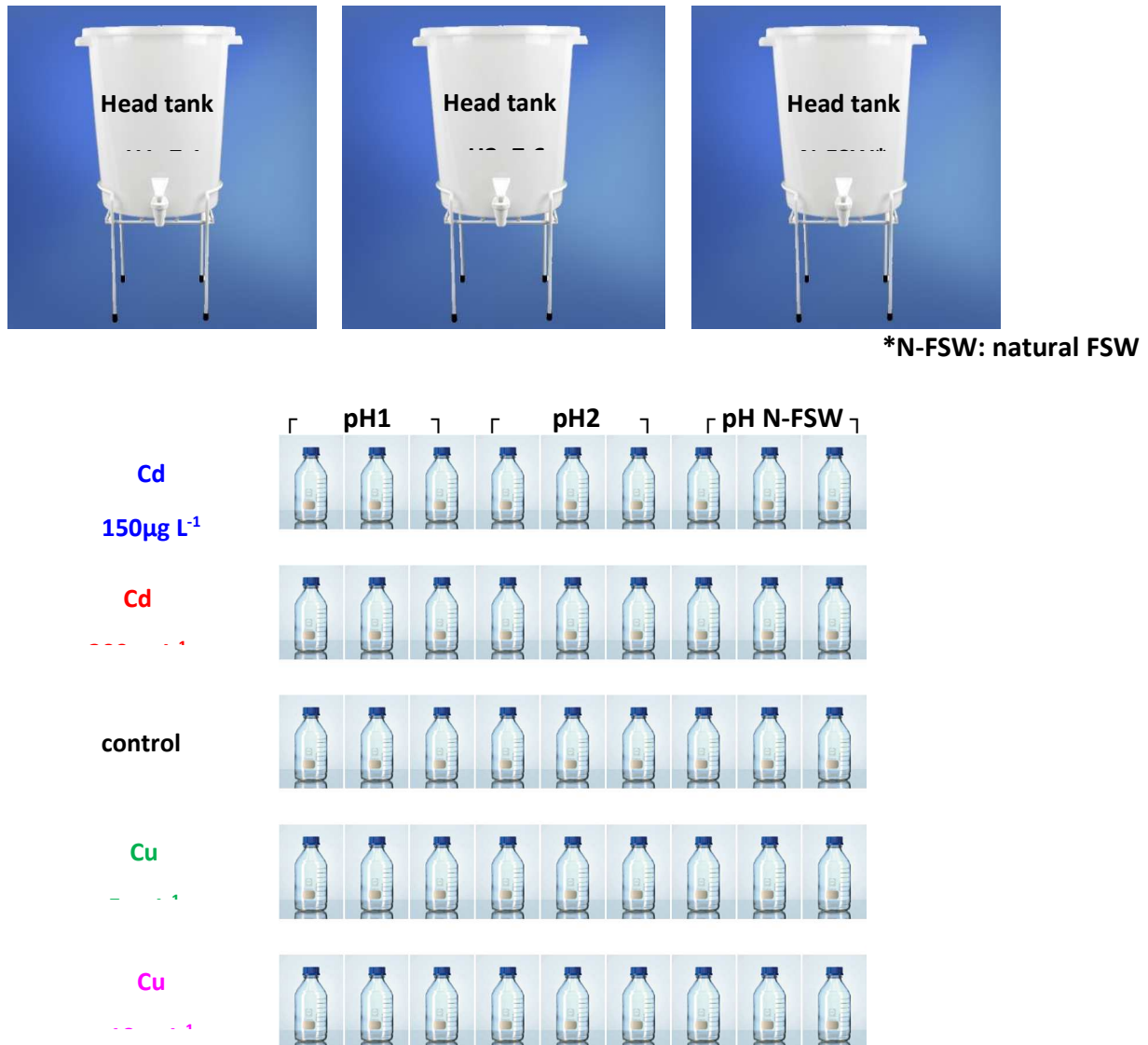
Σκοπός είναι να ερευνηθούν οι συνδυασμένες και/ή συνεργιστικές αποκρίσεις οργανισμών δεικτών υπό την επίδραση ανθρωπογενών πιέσεων: οξίνιση του θαλασσινού νερού και περιβαλλοντική ρύπανση. Μελετήθηκε η απόκριση προνυμφών του αχινού *Paracentrotus lividus*, κατά τη διάρκεια επώασεων σε φιλτραρισμένο θαλασσινό νερό μετά από ρύθμιση σε διαφορετικά επίπεδα pH. Η επιλογή του σταδίου ανάπτυξης των οργανισμών έγινε βάσει της διαθεσιμότητας ικανού αριθμού ατόμων κατά την εποχή διενέργειας των πειραμάτων (φθινόπωρο-χειμώνας 2019) και η μελέτη εστιάσθηκε στις επιδράσεις της διαβάθμισης των συγκεντρώσεων των μετάλλων και του pH στη γονιμοποίηση, βιωσιμότητα και ανάπτυξη των λαρβών.

3.2 Μεθοδολογία

Σχεδιάσθηκε σειρά πειραμάτων με λάρβες αχινών μετά από τεχνητή γονιμοποίηση, οι οποίες εκτέθηκαν σε διαφορετικά επίπεδα pH και συγκεντρώσεις μετάλλων ώστε να μελετηθεί τυχόν επίδραση στην ανάπτυξή τους. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε η βιωσιμότητα των εμβρυϊκών σταδίων ανάπτυξης στο είδος *Paracentrotus lividus* υπό τη συνδιαστική δράση οξίνισης των υδάτων και βαρέων μετάλλων (Cu, Cd).

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θάλαμο σταθερής θερμοκρασίας (18°C με 12ωρη φωτοπερίοδο). Χρησιμοποιήθηκε φιλτραρισμένο θαλασσινό νερό πεδίου (N-FSW) το οποίο πέρασε από σειρά φίλτρων (20, 5, 0.2μm) και λάμπα UV. Γέμισαν 3 δεξαμενές των 200L με FSW, στις 2 από τις οποίες έγινε ρύθμιση του pH με αυτόματη προσθήκη αέριου CO₂. Η μία δεξαμενή ρυθμίστηκε σε pH 7.6 (±0.01) και η δεύτερη σε pH 7.1 (±0.01). Στην τρίτη δεξαμενή το νερό παρέμεινε χωρίς καμμία επεξεργασία με pH πεδίου 8.2. Από το νερό των δεξαμενών γέμισαν οι πειραματικές φιάλες (του 1 L, Σχήμα 3.1). Δείγματα νερού για την μέτρηση του pH πάρθηκαν και από τις 3 δεξαμενές και τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τη διαβάθμισή τους.

Χρησιμοποιήθηκαν 2 συγκεντρώσεις ανά μέταλλο (Cd σε συγκεντρώσεις 150 και 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ και Cu σε συγκεντρώσεις 5 και 10 $\mu\text{g L}^{-1}$). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των μετάλλων αποτελούν τις EC_{50} , δηλαδή τις συγκεντρώσεις στις οποίες παρατηρείται κανονική ανάπτυξη στο 50% των ατόμων για τα εμβρυικά άτομα του ίδιου είδους (Gharred et al. 2016; Fernandez and Beiral, 2001; His et al. 1999). Οι τελικές συγκεντρώσεις για το πείραμα προέκυψαν με διαδοχικές αραιώσεις αρχικού standard διαλύματος των μετάλλων (1 g L^{-1}), η τελευταία εξ αυτών πραγματοποιήθηκε απευθείας στις φιάλες διεξαγωγής του πειράματος (Σχήμα 3.1, Πίνακας 3.1).



Σχήμα 3.1: Πειραματική διάταξη

Οι γεννήτορες συλλέχθηκαν από τη Σαλαμίνα και παρέμειναν σε ενυδρεία στο θάλαμο σταθερής θερμοκρασίας για 1 μέρα πριν τη διεξαγωγή του πειράματος. Για την απελευθέρωση των γαμετών πραγματοποιήθηκε ένεση 1ml KCl 0.5M στην περιοχή γύρω από το στόμα.

Συλλέχθηκαν γαμέτες από 1 θηλυκό και 2 αρσενικά άτομα. Οι θηλυκοί γαμέτες συλλέχθηκαν σε 200ml N-FSW και αραιώθηκαν στα 800 ml, όπου και προστέθηκαν στα σπερματοζώαρια και πραγματοποιήθηκε αργή ανάδευση με γυάλινη ράβδο. Η γονιμοποίηση καθώς και η συγκέντρωση των γαμετών εξετάστηκε κάτω από στερεοσκόπιο. Μετρήθηκαν 2565 θηλυκοί γαμέτες σε 5 ml που εξετάστηκαν και το ποσοστό επιτυχούς γονιμοποίησης εκτιμήθηκε ≈70%. Η τελική συγκέντρωση εμβρύων στις πειραματικές φιάλες του 1 L ήταν 5 άτομα ml⁻¹. Για κάθε δυνατό συνδιασμό pH και μετάλλων υπήρχαν 3 επαναλήψεις (Πίνακας 3.1).

Πίνακας 3.1: Συγκεντρώσεις των μετάλλων και pH στα οποία εκτέθηκαν οι προνύμφες των αχινών (3 επαναλήψεις/μέταλλο, συγκέντρωση και pH)

	pH 8.2	pH 7.6	pH 7.1
Cd 150μg L ⁻¹	● ● ●	● ● ●	● ● ●
Cd 300μg L ⁻¹	● ● ●	● ● ●	● ● ●
control	◇ ◇ ◇	◇ ◇ ◇	◇ ◇ ◇
Cu 5μg L ⁻¹	● ● ●	● ● ●	● ● ●
Cu 10μg L ⁻¹	● ● ●	● ● ●	● ● ●

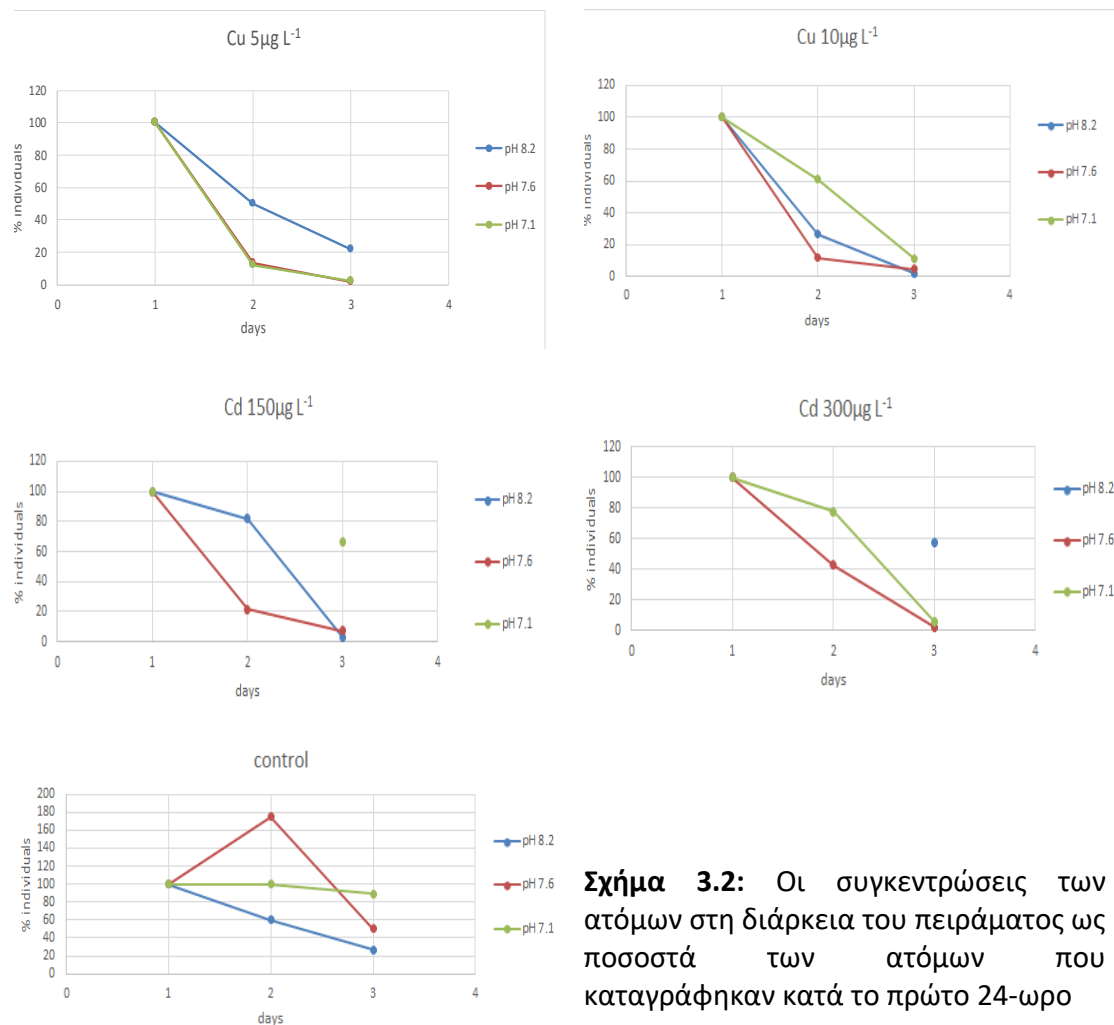
Το πείραμα είχε διάρκεια τρία 24-ωρα. Κατά την περίοδο αυτή πραγματοποιήθηκαν 3 δειγματοληψίες, 1 κάθε μέρα και ταυτόχρονη αλλαγή του νερού κάθε φιάλης. Από κάθε φιάλη πάρθηκαν κάθε φορά 2 δείγματα των 10 ml για την παρατήρηση των εμβρύων. Τα δείγματα των εμβρύων μονιμοποιούνταν άμεσα με 3-4 σταγόνες παραφορμαλδεΐδης 4%. Η αλλαγή του νερού έγινε με δίχτυ ζωοπλαγκτού 50μm και ξαναγέμισμα των φιαλών από την αντίστοιχη δεξαμενή νερού και την εκ νέου προσθήκη των μετάλλων. Συνολικά συλλέχθηκαν 270 δείγματα για την μελέτη επιβίωσης των εμβρύων. Η εξέταση των εμβρύων έγινε κάτω από στερεοσκόπιο, όπου μετρήθηκε ο συνολικός αριθμός τους σε κάθε δείγμα.

3.3 Αποτελέσματα

Οι παρατηρήσεις έδειξαν μεγάλη μείωση στους αριθμούς των εμβρύων κατά τη διάρκεια του πειράματος ενώ κανένα από αυτά δεν κατάφερε να φτάσει στο στάδιο του πλουτέα. Οι απώλειες ήταν μεγάλες από την πρώτη κιόλας μέρα όπου η μείωση στους αριθμούς από τη θεωρητική συγκέντρωση των 5 ind mL⁻¹ ξεπέρασε το 60% και σε αρκετές περιπτώσεις το 80%.

Παρατηρήθηκε μείωση των ατόμων κατά το δεύτερο 24ωρο της έκθεσης και στις 2 μελετώμενες συγκεντρώσεις του Cu και στην μικρότερη συγκέντρωση του Cd, που έφθασε μέχρι και το 80% των ατόμων που μετρήθηκαν το πρώτο 24ωρο, σε άλλοτε άλλο pH. Αν και σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, για το pH 7.6 η μείωση αυτή είναι σταθερά υψηλή ενώ για pH 7.1 η μείωση δεν είναι τόσο απότομη (Cu για 10μg L⁻¹ και Cd για 300μg L⁻¹, Σχήμα 4.2).

Στην πειραματική σειρά των control (χωρίς μεταλλική έκθεση), παρατηρήθηκε επίσης μείωση των ατόμων με τον χρόνο σε σχέση με την πρώτη μέρα. Ωστόσο για pH 8.2 παρατηρήθηκε αύξηση κατά την δεύτερη μέρα του πειράματος ενώ για pH 7.1 οι συγκεντρώσεις των ατόμων διατηρήθηκαν, λίγο πολύ σταθερές (Σχήμα 4.2).



Σχήμα 3.2: Οι συγκεντρώσεις των ατόμων στη διάρκεια του πειράματος ως ποσοστά των ατόμων που καταγράφηκαν κατά το πρώτο 24-ωρο

Ο σχεδιασμός καινούργιων σειρών πειραμάτων με συγκεντρώσεις μετάλλων που προσομοιάζουν τις μέγιστες συγκεντρώσεις που συναντώνται στο θαλασσινό νερό στο πεδίο θα συμπληρώσει την παρούσα μελέτη.

3.4 Βιβλιογραφία

Fernandez N, Beiras R (2001) Combined Toxicity of dissolved mercury with copper, lead and cadmium on embryogenesis and early larval growth of the *Paracentrotus lividus* sea urchin. *Ecotoxicology*, 10, 263–271.

Gharred T, Jebali J, Belgacem M, Mannai R, Achour S (2016) Assessment of the individual and mixture toxicity of cadmium, copper and oxytetracycline, on the embryo-larval development of the sea urchin *Paracentrotus lividus*. *Environ Sci Pollut Res*, DOI 10.1007/s11356-016-6988-3.

His E, Heyvang I, Geffard O, De Montaudouin X (1999) A comparison between oyster (*Crassostrea gigas*) and sea urchin (*Paracentrotus lividus*) larval bioassays for toxicological studies. *Wat. Res.*, 33(7), 1706-1718.

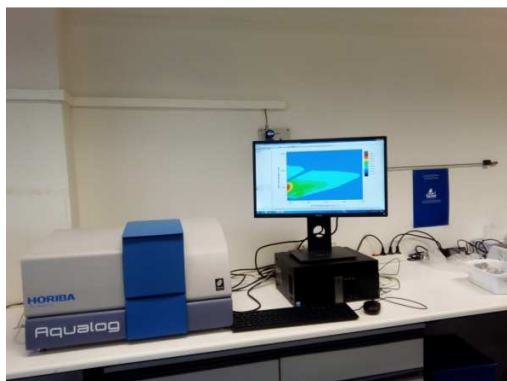
Θέμα 4:

Αγορά φθορισμετρου 3-D.

4.1. Εισαγωγή

Η φθορισμομετρία 3D αποτελεί ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο της περιβαλλοντικής επιστήμης και βρίσκει πλήθος εφαρμογών σε μελέτες χαρακτηρισμού ποιότητας νερών. Πιο συγκεκριμένα, με την μέθοδο αυτή αποκτάται ένα οπτικό αποτύπωμα των φθοριζουσών οργανικών ουσιών που υπάρχουν στα περιβαλλοντικά δείγματα. Η μέθοδος είναι εξαιρετικά ταχεία και μη καταστρεπτική για το δείγμα και θεωρείται state- of – the art διεθνώς. Είναι απαραίτητη τεχνική σε μελέτες παρακολούθησης των μετασχηματισμών της φυσικής οργανικής ύλης από την ξηρά προς την θάλασσα, σε μελέτες διερεύνησης του κύκλου του άνθρακα και του ρόλου των ωκεανών ως αποθήκη άνθρακα, στην έρευνα αναφορικά με την διαύγεια-χρώμα του θαλασσινού νερού (bio-optics), καθώς και σε μελέτες ρύπανσης.

Το φθορισμόμετρο HORIBA Aqualog-UV-800 εγκαταστάθηκε στο βιογεωχημικό εργαστήριο του Ινστιτούτου Ωκεανογραφίας (Ι.Ω) τον Ιούλιο 2018 (Εικόνα 5.1). Στο συγκεκριμένο όργανο μπορούν να εφαρμοστούν φασματοφωτομετρικές μέθοδοι προσδιορισμού απορρόφησης και φθορισμού στην περιοχή του ορατού και υπεριώδους φάσματος (στο τμήμα 230-800nm) με οπτική διαδρομή 1cm. Η χρήση του οργάνου στο εργαστήριό του Ι.Ω αφορά την καταγραφή φασμάτων φθορισμού σε δείγματα νερού, κυρίως από τη θάλασσα αλλά και από εσωτερικά ύδατα, με σκοπό τον ποιοτικό χαρακτηρισμό του τμήματος της διαλυτής οργανικής ύλης το οποίο παρουσιάζει την ιδιότητα του φθορισμού (FDOM, Fluorescent Dissolved Organic Matter).



Εικόνα 4.1. Το φθορισμόμετρο 3D Aqualog στα εργαστήρια του Ι.Ω. ΕΛΚΕΘΕ

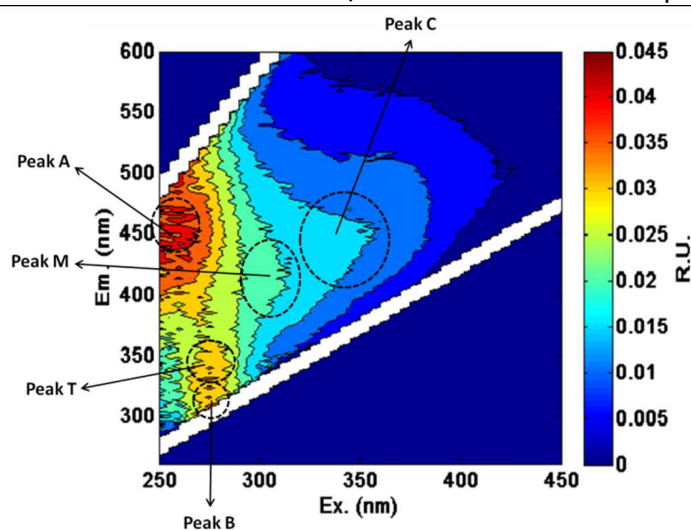
4.2. Μεθοδολογία

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται κυρίως είναι η μέθοδος Emission 3D κατά την οποία προκύπτουν τρισδιάστατα φάσματα τα οποία ονομάζονται Excitation Emission Matrices, EMMs. Στα φάσματα αυτά οι άξονες χ και ψ απεικονίζουν το μήκος διέγερσης και το μήκος καταγραφής του φθορισμού αντίστοιχα ενώ στο ζ άξονα απεικονίζεται η ένταση του φθορισμού (Εικόνα 4.2). Στα φάσματα EEMs μπορούν να ανιχνευθούν διάφορες κορυφές φθορισμού (Εικόνα 5.2) οι οποίες είναι αντιπροσωπευτικές διαλυτής οργανικής ύλης από διαφορετικές πηγές και διαφορετικής χημικής δομής (Πίνακας 5.1). Για την καλύτερη ανάλυση των φασμάτων και την

ταυτοποίηση των κορυφών εφαρμόζουμε χημειομετρική ανάλυση Parallel Factor Analysis, PARAFAC, με τη χρήση του λογισμικού Solo Eigenvector το οποίο παρέχεται με το όργανο Aqualog αλλά και με χρήση του λογισμικού MATLAB.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικές κορυφές σε φυσικά ύδατα.

Κορυφή	Μήκος διέγερσης/φθορισμού	Χημική δομή/Προέλευση
B	270-275nm / 304-312nm	Πρωτεϊνική (τυροσίνη)
T	270-280nm / 330-368nm	Πρωτεϊνική (τρυπτοφάνη)
A	<260nm / 448-480nm	Μεγάλου ΜΒ, αρωματικές ενώσεις
M	290-325nm / 370-430nm	Μικρού ΜΒ, βακτηριακή πηγή
C	320-360nm / 420-460nm	Μεγάλου ΜΒ ενώσεις, χερσογενείς

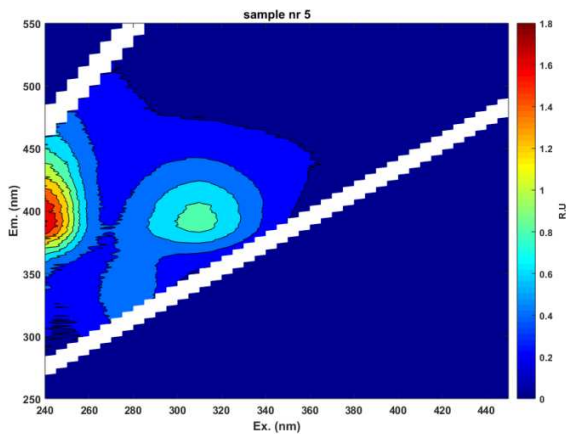


Εικόνα 4.2: Φάσμα EEM στο οποίο διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές φθορισμού της διαλυτής οργανικής ύλης.

4.3. Αποτελέσματα

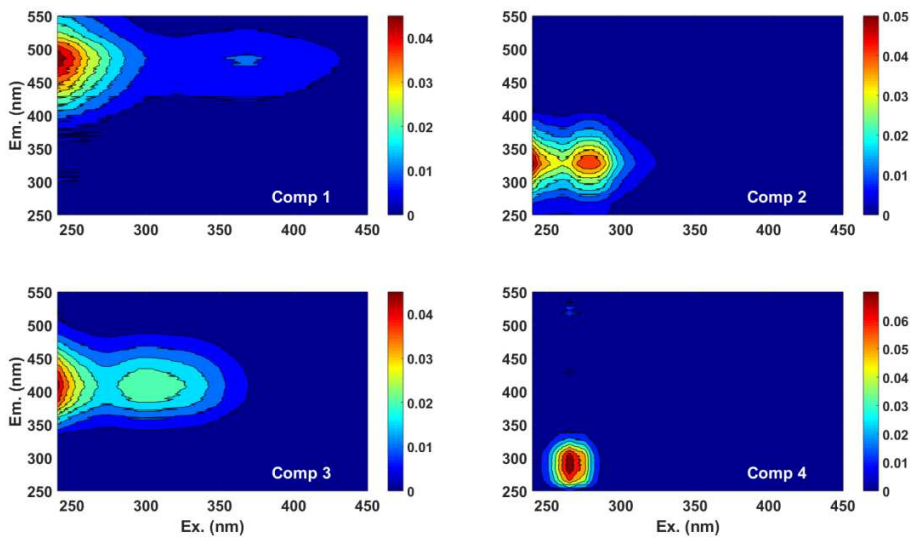
Τα αποτελέσματα του φθορισμού μπορούν να συνδυαστούν με τα αποτελέσματα της απορρόφησης και τα φυσικοχημικά δεδομένα για να μελετήσουμε τις διεργασίες παραγωγής και απομάκρυνσης διαλυτής οργανικής ύλης στις περιοχές μελέτης (π.χ. φωτοδιάσπαση, βακτηριακή παραγωγή), την ανάμιξη υδάτινων μαζών διαφορετικής προελεύσεως (π.χ. Βορειοανατολικό Αιγαίο, θάλασσα του Μαρμαρά) και τη διάκριση διαφορετικών υδάτινων μαζών κατά μήκος την υδάτινης στήλης.

Στα πλαίσια του ΠΕ1 έγινε ετήσια μελέτη της θαλάσσιας επιφανειακής μικροστοιβάδας (surface microlayer-SML) στην περιοχή του Σαρωνικού Κόλπου με σκοπό να μελετηθεί ο ρόλος της Διαλυτής Οργανικής Ύλης στην διεπιφάνεια θάλασσας –ατμόσφαιρας κάτω από τις κλιματικές αλλά και ανθρωπογενείς πιέσεις. Έγιναν δειγματοληψίες ανά 15-ήμερο σε ετήσια βάση στην SML και σε βάθη 1,5 & 10 μέτρων. Οι μετρήσεις των δειγμάτων (95) στο Aqualog έχουν ολοκληρωθεί και βρισκόμαστε στο στάδιο επεξεργασίας και δημοσίευσης των αποτελεσμάτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα φάσματος από την επιφανειακή μικροστοιβάδα του Σαρωνικού Κόλπου φαίνεται στην Εικόνα 5.3.



Εικόνα 4.3. Φάσμα φθορισμού EEM της θαλάσσιας επιφανειακής μικροστοιβάδας στον Σαρωνικό Κόλπο

Η χημειομετρική ανάλυση PARAFAC που πραγματοποιήθηκε με τη χρήση MATLAB R2015a έδειξε την παρουσία 4 φθορίζουσών συστατικών - Components (Εικόνα 5.4 και Πίνακας 5.2) τα οποία είναι κοινά στο SML και στα υποκείμενα επιφανειακά στρώματα (1,5 και 10m).



Εικόνα 4.4: Φθορίζουσα συστατικά - Components που έχουν ταυτοποιηθεί μέσω PARAFAC στο SML και τα υποκείμενα επιφανειακά στρώματα.

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά των φθορίζουσών συστατικών - Components στο SML και τα υποκείμενα επιφανειακά στρώματα.

	Μήκος Διέγερσης / Μήκος Εκπομπής	Ταυτοποίηση Κορυφής	Χαρακτηρισμός
Component 1	240, 295/ 408	Διπλή κορυφή A+M	Χουμική οργανική ύλη χερσογενούς και βακτηριακής προέλευσης
Component 2	240, 280/ 338	T	Φρέσκο πρωτεϊνικό υλικό
Component 3	240, 375/ 486	Διπλή κορυφή A+C	Μεγάλου μοριακού βάρους χουμική ύλη χερσογενούς προελεύσεως
Component 4	270/ 290	B	Πρωτεϊνικό υλικό σε αποσύνθεση

Το γεγονός ότι βρέθηκαν μόνο κοινά Components μεταξύ του SML και των υποκείμενων επιφανειακών στρωμάτων δείχνει ουσιαστικά ότι η φθορίζουσα διαλυτή οργανική ύλη στις δύο ομάδες είναι ποιοτικά όμοια, αποτελείται δηλαδή από παρόμοιες οργανικές ενώσεις. Περαιτέρω όμως στατιστική ανάλυση (Mann Whitney U Test) για τη σύγκριση των εντάσεων των Components μεταξύ του SML και των υποκείμενων στρωμάτων έδειξε ότι η ένταση και των τεσσάρων Components είναι σημαντικά μεγαλύτερη στο SML σε σχέση με τα υποκείμενα στρώματα υποδεικνύοντας έτσι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και επομένως εμπλουτισμό του SML με φθορίζουσα οργανική ύλη. Η σύγκριση των εντάσεων έδειξε επίσης ότι η συμμετοχή των διαφόρων οργανικών ομάδων στο SML και στα υποκείμενα στρώματα διαφοροποιείται υποδεικνύοντας διαφορετικές πηγές οργανικής ύλης αλλά και διεργασίες απομάκρυνσης στο SML και στα υποκείμενα επιφανειακά βάθη. Στο SML επικρατούν οι χουμικές οργανικές ενώσεις τόσο χερσογενούς όσο και βακτηριακής προελεύσεως (κορυφή A+M) ενώ σημαντική είναι και η παρουσία χουμικών ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους καθαρά χερσογενούς προελεύσεως (κορυφή A+C) αλλά και φρέσκου πρωτεϊνικού υλικού (κορυφή T) που προκύπτει από την πρωτογενή παραγωγή. Τη μικρότερη παρουσία στο SML φαίνεται να έχουν οι οργανικές ουσίες πρωτεϊνικής φύσεως στις οποίες έχουν ήδη επιδράσει διεργασίες αποσύνθεσης (κορυφή B). Αντίθετα στα υποκείμενα στρώματα οι αποσυντετημένες πρωτεϊνικές ουσίες φαίνεται να επικρατούν έναντι τόσο των χουμικών ενώσεων χερσογενής και βακτηριακής προελεύσεως αλλά και του φρέσκου πρωτεϊνικού υλικού.

Το φθορισμόμετρο Aqualog χρησιμοποιήθηκε επιπλέον και για την ανάλυση δειγμάτων από την ανοικτή θάλασσα, ποτάμια και λίμνες της ελληνικής επικράτειας. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις αυτές συνδυάστηκαν και υποβλήθηκαν σε PARAFAC analysis με σκοπό τη διερεύνηση

του κατά πόσο η συνδυασμένη χημειομετρική ανάλυση δειγμάτων από διαφορετικές πηγές μπορεί να δώσει αποτελέσματα αξιόπιστα και αντιπροσωπευτικά για κάθε ομάδα δείγματος.

Τα αποτελέσματα και συμπεράσματα της έρευνας αυτής παρουσιάζονται στην εργασία:

"Pitta E. and Zeri C., The impact of combining data sets of fluorescence excitation - emission matrices of dissolved organic matter from various aquatic sources on the information retrieved by PARAFAC modeling." η οποία έχει υποβληθεί για δημοσίευση και βρίσκεται υπό αξιολόγηση.