

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΙΧΘΥΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΙΝΟΥ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**«Περιεχόμενο Χρωμίου, Νικελίου και Κοβάλτιου στη *Cymodocea Nodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870) και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα, σε θαλάσσια λιβάδια της Συκιάς Χαλκιδικής και Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας».**

**ΚΥΡΙΑΝΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ  
ΜΠΟΥΤΖΙΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ  
ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ**

**ΒΟΛΟΣ , 2018**

**UNIVERSITY OF THESSALY  
SCHOOL OF AGRICULTURAL SCIENCE  
DEPARTMENT OF ICTHYOLOGY AND AQUATIC  
ENVIRONMENT**

**GRADUATE BACHELOR'S THESIS**

**«Cr, Ni, Co content in *Cymodocea nodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870)  
and in adjacent surface sediments in seagrass of Sykia Chalkidikis  
and Kamena Voyrla Fthiotida».**

**KYRIANIS KONSTANTINOS  
MPOYTZIOS PANAGIOTIS  
TRIANTAFYLLOY KONSTANTINOS**

**VOLOS , 2018**

**«Περιεχόμενο Χρωμίου , Νικελίου και Κοβαλτίου στη *Cymodocea Nodosa*  
(Ucria) (Ascherson, 1870) και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα, σε θαλάσσια  
λιβάδια της Συκιάς Χαλκιδικής και Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας».**

### **Εξεταστική Επιτροπή :**

**1. Σκόρδας Κωνσταντίνος**, Επίκουρος Καθηγητής, Περιβαλλοντικής Γεωχημείας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, (Επιβλέπων)

**2. Εξαδάκτυλος Αθανάσιος**, Αναπληρωτής Καθηγητής, Γενετικής Υδρόβιων Ζωικών Οργανισμών Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας , Σχολή Γεωπονικών Επιστημών Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος (Μέλος)

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας σε όλους τους ανθρώπους που συνέβαλαν στο να φέρουμε σε πέρας την παρούσα Πτυχιακή Εργασία. Ιδιαίτερα θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον Επιβλέποντα της εργασίας αυτής κ. Κωνσταντίνο Σκόρδα, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, για την πολύτιμη βοήθειά του, τη διαρκή καθοδήγηση του και τη διαρκή υποστήριξή του, τόσο κατά τη διεξαγωγή του πειράματος όσο και κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Ακόμη, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τον κ. Εξαδάκτυλο Αθανάσιο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας μέλος της εξεταστικής επιτροπής για την άμεση και ανιδιοτελή βοήθειά του καθώς και για τις χρήσιμες συμβουλές καθ' όλα τα στάδια διεκπεραίωσης της εργασίας.

Τέλος, θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας στις οικογένειές μας και τους φίλους για την αμέριστη συμπαράσταση, βοήθεια και προ πάντων κατανόηση και ανοχή καθ' όλο το χρονικό διάστημα των σπουδών μας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί μια γεωχημική έρευνα στα θαλάσσια φανερόγαμα *Cymodocea nodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870) και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα στις περιοχές της Συκιάς Χαλκιδικής και των Καμμένων Βούρλων Φθιώτιδας. Σκοπός της έρευνας ήταν ο προσδιορισμός και η αξιολόγηση του περιεχομένου των βαρέων μετάλλων Χρωμίου (Cr), Νικελίου (Ni) και Κοβαλτίου (Co) τόσο στα επιφανειακά ιζήματα όσο και στη *C. nodosa*, προκειμένου να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα για την πιθανή ρύπανση της περιοχής καθώς και την πιθανή προέλευση των χημικών στοιχείων, φυσική ή ανθρωπογενής. Η μεθοδολογία του πειράματος συμπεριελάμβανε συλλογή δειγμάτων των επιφανειακών ιζημάτων και των θαλάσσιων φανερόγαμων από εννέα διαφορετικά σημεία. Κατόπιν τα δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν, αναλύθηκαν στο Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS, το περιεχόμενο των αναλυθέντων στοιχείων δεν διέφερε σε ποσοστό πάνω από 10%. Στη συνέχεια εφαρμόστηκαν τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines – SQGs) ERM-ERL (Long & Morgan 1991), PEL-TEL (Smith et al. 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993) στα ιζήματα των περιοχών έρευνας για το Cr, το Ni και το Co. Επίσης έγινε σύγκριση των συγκεντρώσεων των στοιχείων στα επιφανειακά ιζήματα της Συκιάς Χαλκιδικής και των Καμμένων Βούρλων Φθιώτιδας με τις αντίστοιχες στην υπόλοιπη Ελλάδα καθώς και στη Μεσόγειο. Έτσι από τη σύγκριση αυτή εξήχθησαν χρήσιμα συμπεράσματα για τις συγκεντρώσεις των Cr, Ni, και Co. Το περιεχόμενο του Cr, Ni, και Co στα ιζήματα των περιοχών της Συκιάς και των Καμμένων Βούρλων είναι κατά πολύ υψηλότερο σε σχέση με τα θαλάσσια φανερόγαμα. Επιπλέον το περιεχόμενο του Cr και του Ni στα ιζήματα των

Καμμένων Βούρλων είναι κατά πολύ υψηλότερο σε σχέση με αυτό της Συκιάς , ενώ το περιεχόμενο του Co στα ιζήματα της Συκιάς είναι ελαφρώς χαμηλότερο σε σχέση με αυτό των Καμμένων Βούρλων. Κλείνοντας οι συγκεντρώσεις του Cr, Ni και Co στα θαλάσσια φανερόγαμα (*Cymodocea nodosa*) κυμαίνονται σε παρόμοια επίπεδα με ελαφρώς υψηλότερα επίπεδα στην περιοχή των Καμμένων Βούρλων Φθιώτιδας από τα αντίστοιχα στην περιοχή της Συκιάς Χαλκιδικής.

## ABSTRACT

This diploma thesis is a geochemical study of *Cymodocea nodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870) and neighboring surface sediments in the areas of Sykia Chalkidikis and Kammena Vourla Fthiotida. The aim of the research was to determine and evaluate the content of chromium (Cr), nickel (Ni) and cobalt (Co) heavy metals both in surface sediments and in *C. nodosa*, in order to draw valuable conclusions about possible pollution of the area as well as the possible origin of the chemical elements, natural or anthropogenic. The experimental methodology included a collection of samples of surface sediments and marine phanerogams from nine different sites. Then the samples collected were analyzed in the Department of Ecology and Aquatic Environment of the University of Thessaly using the method of atomic absorption spectroscopy (AAS, the content of the analyzed data did not differ by more than 10%.) The criteria for the quality of sediments (Selman et al., 1999) and SEL-LEL (Persaud et al., 1993) in the sediments of the research areas for Cr, Ni and Co. We also compared the concentrations of the elements in the surface sediments of Sykia Chalkidikis and Kammena Vourla Fthiotida with the corresponding ones in the rest of Greece as well as in the Mediterranean. Thus, from this comparison useful conclusions were drawn for the concentrations of Cr, Ni, and Co. The content of Cr, Ni, and Co in the sediments of the regions of Sykia and Kammena Vourla is much higher than the marine phanerogam. In addition, the content of Cr and Ni in their sediments of Kammena Vourla is much higher than that of Sykia, while the Co content in the sediments of Sykia is slightly lower than that of Kammena Vourla. While closing the concentrations of Cr, Ni and Co in marine phanerogamma (*Cymodocea nodosa*) range to similar levels to slightly higher levels in the area of Kammena Vourla Fthiotida than in the area of Sykia, Chalkidikis.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT .....	7
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
1.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	9
1.2. Η ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΟΙ ΡΥΠΟΙ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ .....	9
1.3. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΟΣ ΤΟΥΣ ΡΟΛΟΣ .....	10
1.3.1 ΧΡΩΜΙΟ (Cr).....	13
1.3.2 ΝΙΚΕΛΙΟ (Ni).....	14
1.3.3 ΚΟΒΑΛΤΙΟ (Co) .....	15
1.4 ΤΡΟΠΟΙ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	16
1.5 ΙΖΗΜΑΤΑ .....	18
1.6 ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΦΑΝΕΡΟΓΑΜΑ ( <i>Cymodocea nodosa</i> ).....	22
2.ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	26
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	26
3.1 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΈΡΕΥΝΑΣ.....	26
3.1.1. ΣΥΚΙΑ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ.....	26
3.1.2. ΚΑΜΕΝΑ ΒΟΥΡΛΑ ΦΘΙΩΤΙΔΑΣ .....	27
3.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....	28
3.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ .....	30
3.3.1 ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ .....	30
3.4. ΦΑΜΣΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΦΛΟΓΑ (FAAS).....	35
3.4.1 ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΦΟΥΡΝΟ ΓΡΑΦΙΤΗ (Graphite Furnace GFAAS).....	36
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	39
5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	43
5.1. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΣΥΚΙΑΣ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΚΑΜΕΝΩΝ ΒΟΥΡΛΩΝ ΦΘΙΩΤΙΔΑΣ. ....	46
5.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ. ....	55
6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	59
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	61

# **1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

## **1.1 ΓΕΝΙΚΑ**

Η ρύπανση του περιβάλλοντος αποτελεί αποτέλεσμα των μακροχρόνιων ανθρώπινων επεμβάσεων και κατ' επέκταση δραστηριοτήτων στα φυσικά οικοσυστήματα. Ως ρύπανση ορίζεται η παρουσία ρύπων στο περιβάλλον, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβων, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας, σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς, στα οικοσυστήματα και γενικά να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις του (Τάχος Α.,1995). Βέβαια υπάρχει διαχωρισμός ανάμεσα στη ρύπανση. Πιο συγκεκριμένα η ρύπανση μπορεί να προέρχεται είτε από ανθρωπογενή αίτια είτε από φυσικά. Στα ανθρωπογενή αίτια συμπεριλαμβάνονται η αστική, η βιομηχανική και η αγροτική ρύπανση. Τα αίτια αυτά τείνουν να είναι περισσότερο επικίνδυνα, καθώς προκαλούν μη αναστρέψιμες καταστάσεις για το σύνολο του περιβάλλοντος π.χ χημική ρύπανση με βαρέα μέταλλα (υδράργυρος, κοβάλτιο, χρώμιο, νικέλιο, χαλκό) προκαλώντας βιοσυσσώρευση. Στα φυσικά αίτια συμπεριλαμβάνονται οι εκρήξεις ηφαιστειών, οι υποθαλάσσιες αναβλύσεις λάβας, πετρελαίου και φυσικών αερίων, φυσικά.

## **1.2. Η ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΟΙ ΡΥΠΟΙ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

Τα βαρέα μέταλλα, αν και συνιστούν μαζί με τα ραδιενεργά και τα συνθετικά οργανικά τις τρεις κύριες ομάδες ρύπων στο περιβάλλον είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της Γης και βρίσκονται σε διάφορες συγκεντρώσεις σε όλα τα

οικοσυστήματα. Λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας, υψηλά επίπεδα μετάλλων και ενώσεών τους έχουν εισέλθει στο περιβάλλον με αποτέλεσμα να διαταράσσονται οι ισορροπίες του. Τα βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον, καταλήγουν μέσω της τροφικής αλυσίδας στους θαλάσσιους οργανισμούς, αυτό σημαίνει ότι οι θαλάσσιοι οργανισμοί μπορούν να αποθηκεύσουν τους ρύπους και να τους μεταφέρουν στον άνθρωπο. Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό πως μπορεί να προκληθεί ρύπανση από βαρέα μέταλλα που αυτό μάλιστα αποτελεί και ένα από τα σύγχρονα προβλήματα της ανθρωπότητας ,διότι προκαλούνται φυσικές ανισορροπίες γεγονός που δημιουργεί προβλήματα υγείας.

### **1.3. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΟΣ ΤΟΥΣ ΡΟΛΟΣ**

Αρχικά ως βαρέα μέταλλα ορίζονται τα μέταλλα που η πυκνότητα τους είναι μεγαλύτερη  $>5,0 \text{ gr/cm}^3$ , (Förstner and Wittman, 1983) ενώ άλλοι υποστηρίζουν ότι η ατομική τους μάζα είναι μεγαλύτερη  $>$  από 20 . Κάποια από τα μέταλλα αυτά είναι τοξικά και θεωρούνται πολύ επικίνδυνοι ρύποι επειδή δεν αποικοδομούνται και παραμένουν στο περιβάλλον και βιοσυσσωρεύονται . Διάφορα τέτοια μέταλλα είναι το νικέλιο, το χρώμιο, το κοβάλτιο, ο χαλκός κ.α ενώ διάφορα τοξικά μέταλλα είναι το αρσενικό, το σελήνιο κα. Αξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι πολλά από τα παραπάνω στοιχεία όταν βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των έμβιων οργανισμών και είναι γνωστά ως ιχνοστοιχεία. Σε ενδεχομένη έλλειψη τους μπορεί να προκληθούν διάφορα σοβαρά προβλήματα. Αν όμως τα στοιχεία αυτά βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις τότε καθίστανται τοξικά και δημιουργούν παθήσεις.

Όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα που εμφανίζονται σε ύδατα είναι γνωστό πως οι πηγές εισόδου είναι είτε φυσικές (διάβρωση εδαφών , ηφαίστεια) είτε τεχνίτες - ανθρωπογενείς. Έτσι τα βαρέα μέταλλα εμφανίζονται στα ύδατα είτε σε διαλυμένη φάση είτε σε αιωρούμενη φάση είτε σε ιζήματα πυθμένα αλλά και σε υδρόβιους οργανισμούς. Στις κύριες διεργασίες μετασχηματισμού τους περιλαμβάνεται η προσρόφηση, η συμπλοκοποίηση ,η κατακρήμνιση και η βιολογική πρόσληψη. Η διαλυμένη φάση των μετάλλων αντιπροσωπεύει τη κύρια βιολογικά διαθέσιμη πηγή μετάλλων για ένα παράκτιο σύστημα. Η διαλυμένη φάση ευνοείται σε συνθήκες χαμηλού pH, χαμηλού φορτίου αιωρούμενων σωματιδίων και υψηλών συγκεντρώσεων διαλυμένου οργανικού υλικού. Το χαμηλό pH είναι ιδιαίτερα σημαντικό διότι:

1. Η διαλυτοποίηση των υδροξειδίων των μετάλλων αυξάνεται όσο το pH μειώνεται.
2. Η προσρόφηση των στερεών επιφανειών των αιωρούμενων σωματιδίων μειώνεται.
3. Τα κατιόντα υδρογόνου ανταγωνίζονται με τα μέταλλα για τη συμμετοχή τους στα μόρια οργανικών ουσιών.

Επιπροσθέτως η αύξηση της αλατότητας συνήθως οδηγεί σε μείωση των διαλυμένων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, καθώς τα λεπτόκοκκα αιωρούμενα υλικά και τα οργανικά μόρια σχηματίζουν συσσωματώματα αποκτώντας υψηλή ταχύτητα καταβύθισης. Η παρουσία υψηλών τιμών pH και οι αυξημένες συγκεντρώσεις αιωρούμενου οργανικού υλικού ευνοούν την αιωρούμενη φάση των βαρέων μετάλλων και έτσι τη τελική μεταφορά τους στο πυθμένα. Τα βαρέα μέταλλα έχουν υψηλή περιβαλλοντική σημασία καθώς τείνουν να συσσωρεύονται στους έμβιους οργανισμούς των παράκτιων υδάτινων οικοσυστημάτων.

Το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς βρίσκονται συνήθως αρκετές τάξεις μεγέθους υψηλότερες από αυτές του νερού έχει οδηγήσει στην άποψη ότι τα μέταλλα συσσωρεύονται σταδιακά στα υψηλότερα τροφικά επίπεδα της υδρόβιας τροφικής αλυσίδας. Τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στους υδρόβιους οργανισμούς μέσω του ιστού αναπνοής τους καθώς και κατά τη προσρόφηση και διήθηση αιωρούμενου υλικού και νερού. Θανατηφόρες επιπτώσεις μπορεί να περιλαμβάνουν αλλαγές στη μορφολογία, τη φυσιολογία, τη βιοχημεία, τη συμπεριφορά και την αναπαραγωγή των υδρόβιων οργανισμών.

Παρά τις ιδιαίτερα χαμηλές τους συγκεντρώσεις, τα βαρέα μέταλλα έχουν πολύ μεγάλη σημασία για τη ζωή των οργανισμών, στους οποίους επιδρούν θετικά ή αρνητικά. Παρεμβαίνουν στις βιοχημικές τους λειτουργίες με ποικίλους τρόπους, συμμετέχοντας έτσι στις μεταβολικές διαδικασίες και επηρεάζοντας τη φυσιολογία των οργανισμών (Cotton and Wilkinson 1983). Ανάλογα με τη σημασία τους για την ανθρώπινη ζωή, τα βαρέα μέταλλα διακρίνονται σε απαραίτητα και μη απαραίτητα. Απαραίτητα θεωρούνται τα βαρέα μέταλλα όταν ανιχνεύονται σε σταθερές συγκεντρώσεις στους υγιείς ιστούς. Σε περίπτωση στέρησής τους προκαλούνται διαταραχές, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε συγκεκριμένη βιοχημική διαδικασία και εξαφανίζονται μετά από επαναχορήγηση (Förstner and Wittman). Αξίζει να σημειωθεί ότι από τα 30 απαραίτητα για τη ζωή στοιχεία, 17 είναι μέταλλα και 4 μεταλλοειδή (Cotton and Wilkinson 1983). Τα βαρέα μέταλλα για τα οποία δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα κάποια θετική επίδραση στη ζωή θεωρούνται μη απαραίτητα. Όμως καθώς προχωρά η έρευνα σχετικά με το ρόλο των βαρέων μετάλλων στα

βιολογικά συστήματα αποδεικνύεται ότι συχνά είναι πολύ δύσκολη η διάκριση ανάμεσα στα απαραίτητα και μη απαραίτητα στοιχεία (Förstner and Wittman 1983).

### 1.3.1 ΧΡΩΜΙΟ (Cr)

Το χρώμιο είναι απαραίτητο για τις βιολογικές λειτουργίες, αλλά σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από ίχνη, μπορεί να γίνει πολύ τοξικό για τα ψάρια. Δε θεωρείται συσσωρευτικό στοιχείο και αποβάλλεται πολύ γρήγορα. Το τρισθενές χρώμιο είναι βασικό ιχνοστοιχείο για τον μεταβολισμό των λιπών και των υδατανθράκων στα θηλαστικά. Στον άνθρωπο συμμετέχει στον έλεγχο μεταβολισμού της γλυκόζης. Θεωρείται ότι ένα σύμπλοκο του χρωμίου επιτείνει τη δραστικότητα της ινσουλίνης δρώντας σαν συμπαράγοντας . Το χρώμιο συσσωρεύεται στο δέρμα, στους πνεύμονες, στους μυς και στα λίπη. Στις χρωμιούχες ενώσεις το χρώμιο μετέχει ως εξασθενές ( $Cr^{6+}$ ) είτε ως τρισθενές ( $Cr^{3+}$ ) και σχηματίζει αντίστοιχα οξυγονούχα υδατοδιαλυτά άλατα τα οποία είναι τοξικά ανάλογα την ανθεκτικότητα των διαφόρων ειδών (Μαλεφάκης 1999). Το χρώμιο στα νερά προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η αποσάθρωση των συστατικών των πετρωμάτων, τα υγρά κατακρημνίσματα και το ξηρό νέφος της ατμόσφαιρας ή και από εκπλύσεις του εδάφους. Η συγκέντρωση όμως του χρωμίου στο περιβάλλον αυξάνει και λόγω της βιομηχανικής ανάπτυξης. Η τοπική αύξηση της συγκέντρωσης χρωμίου στα ύδατα (κυρίως στα ποτάμια) προκαλείται από την απόρριψη λυμάτων μεταλλουργικών βιομηχανιών, τη βυρσοδεψία, τις βιομηχανίες χρωμάτων και άλλες χημικές βιομηχανίες. Το εξασθενές χρώμιο στον αέρα είναι τοξικό και καρκινογόνο για τον άνθρωπο. Στο έδαφος και το νερό το λιγότερο τοξικό ιόν Cr (III) μπορεί να οξειδωθεί προς Cr (VI) (Bielicka et al. 2004). Το Cr στο θαλασσινό νερό βρίσκεται κυρίως με τη σταθερή μορφή του

εξασθενούς ιόντος και έχει παρατηρηθεί ένα μεγάλο εύρος τοξικών δράσεων στους θαλάσσιους οργανισμούς. Σε συγκέντρωση 5,0 mg Cr<sup>6+</sup> / l, προκαλεί ελάττωση της φωτοσύνθεσης του φυτοπλαγκτού κατά 50%. Τα ψάρια παρουσιάζουν σχετική ανθεκτικότητα στο Cr, ενώ μερικά ασπόνδυλα είναι σχετικά ευαίσθητα (Φυτιάνος 1996). Η τοξικότητα, η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα του χρωμίου, εξαρτώνται ουσιαστικά από τη χημική μορφή του. Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου συνήθως είναι ιδιαίτερα διαλυτές, κινητικές και βιοδιαθέσιμες σε σύγκριση με τα δυσδιάλυτα τρισθενή είδη του χρωμίου (Bielicka et al. 2004). Το χρώμιο απορροφάται εύκολα από τους ζωικούς οργανισμούς αλλά αποβάλλεται σε μεγάλο βαθμό με τα περιττώματα και δε συσσωρεύεται στους ιστούς με τη πάροδο του χρόνου (Μαλεφάκης 1999).

### 1.3.2 ΝΙΚΕΛΙΟ (Ni)

Τα ιόντα του νικελίου έχουν είτε ανασταλτική είτε διεγερτική δράση σε πολλά ένζυμά του οργανισμού. Έχει βρεθεί ότι δεν είναι ουσιαστικό τμήμα των ενζυμικών συστημάτων, παρ' όλα αυτά σε κατάλληλες συγκεντρώσεις μπορεί να ενεργοποιήσει την παγκρεατική ριβονουκλεάση και δεοξυριβονουκλεάση I και να αντικαταστήσει τον ψευδάργυρο στην καρβοξυπεπτιδάση. Από την ανασταλτική δράση του νικελίου σε ορισμένα ένζυμά ξεχωριστής σημασίας είναι η παρεμπόδιση της ΑΤΡάσης και πολυμεράσης του DNA λόγω της ζωτικής σημασίας των ενζύμων αυτών σε βασικές βιοχημικές διεργασίες. Το νικέλιο είναι μετρίως τοξικό στα περισσότερα είδη υδρόβιων φυτών και είναι ένα από τα λιγότερο τοξικά βαρέα μέταλλα στα ασπόνδυλα και τα ψάρια (Denton et al. 2006). Η προέλευση και η κατανομή του νικελίου στα επιφανειακά θαλάσσια ιζήματα ελέγχεται από πετρολογικούς λόγους και πιθανότατα

να προέρχεται από την αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων (Skordas et al. 2009). Χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία χάλυβα και άλλων κραμάτων, στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και ως καταλύτης (Denton et al. 2006). Η διαλυτότητα των χρησιμοποιούμενων ενώσεων νικελίου, επηρεάζει την ατμοσφαιρική συγκέντρωση νικελίου. Έχει τοξικές επιδράσεις στο δέρμα, τους οφθαλμούς, το αναπνευστικό, το ήπαρ και τους νεφρούς, ενώ στους εργαζόμενους στη βιομηχανία νικελίου, η έκθεση σε ενώσεις νικελίου χαμηλής διαλυτότητας μπορεί να προκαλέσει νεοπλασία στους πνεύμονες και στην κοιλότητα της μύτης (Σιχλετίδης 1995). Επίσης, το νικέλιο ονομάζεται το μέταλλο της κατάθλιψης και της αυτοκτονίας, καθώς συνδέεται με αυτά τα συναισθήματα και τα συμπτώματα. Πρόκειται για ένα ιδιαίτερα θανατηφόρο τοξικό μέταλλο (Sunderan & Oskarsson 1991).

### **1.3.3 ΚΟΒΑΛΤΙΟ (Co)**

Το κοβάλτιο είναι ένα φυσικό στοιχείο που έχει φυσικές και χημικές ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες του σιδήρου και του νικελίου. Μικρές ποσότητες κοβαλτίου βρίσκονται στους περισσότερους βράχους, το έδαφος, το νερό και τα φυτά. Το κοβάλτιο βρίσκεται επίσης στους μετεωρίτες. Το στοιχειώδες κοβάλτιο είναι ένα σκληρό, αργυροειδές γκρίζο μέταλλο. Εντούτοις, το κοβάλτιο βρίσκεται συνήθως στο περιβάλλον ενωμένο με άλλα στοιχεία όπως το οξυγόνο, το θείο και το αρσενικό. Μικρά ποσά αυτών των χημικών ενώσεων μπορούν να βρεθούν στους βράχους, το έδαφος, τα φυτά και τα ζώα. Το κοβάλτιο βρίσκεται ακόμη και στο νερό διαλυμένο ή σε ιοντική μορφή, σε μικρές ποσότητες. Μια βιοχημικά σημαντική ένωση κοβαλτίου είναι η βιταμίνη B12. Η βιταμίνη B12 είναι ουσιαστική για την υγεία στα ζώα και τους ανθρώπους. Το μεταλλικό κοβάλτιο αναμιγνύεται συνήθως με άλλα μέταλλα για



να διαμορφώσει τα κράματα, τα οποία είναι σκληρότερα ή ανθεκτικότερα στην διάβρωση. Το κοβάλτιο μπορεί επίσης να εμφανιστεί και με ραδιενεργές μορφές. Ένα ραδιενεργό ισότοπο ενός στοιχείου εκπέμπει συνεχώς ακτινοβολία η οποία μπορεί να το αλλάξει σε ένα ισότοπο ενός διαφορετικού στοιχείου ή ένα διαφορετικό ισότοπο του ίδιου στοιχείου. Αυτό το πρόσφατα διαμορφωμένο στοιχείο μπορεί να είναι σταθερό ή ραδιενεργό. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται ραδιενεργός αποσύνθεση.

#### **1.4 ΤΡΟΠΟΙ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

Από τη στιγμή που τα βαρέα μέταλλα φτάσουν στη θάλασσα, η μετέπειτα τύχη τους εξαρτάται από παράγοντες που καθορίζουν τη συγκέντρωσή τους στο θαλασσινό νερό, όπως είναι η διάλυση, η διασπορά, η καταβύθιση, η προσρόφιση και η απορρόφιση. Η πρόσληψη βαρέων μετάλλων από τους θαλάσσιους οργανισμούς μπορεί να γίνει είτε απευθείας από το θαλασσινό νερό, είτε από την τροφή. Μέσω της τροφικής αλυσίδας καταλήγουν στους θαλάσσιους οργανισμούς και από εκεί στον άνθρωπο (Φυτιάνος, 1996).

Τα βαρέα μέταλλα συγκεντρώνονται σε όλους τους θαλάσσιους οργανισμούς, αλλά μερικά είδη δείχνουν μεγαλύτερη συσσώρευση σε ορισμένους ιστούς. Μεταβολές στις συγκεντρώσεις έχουν παρατηρηθεί μεταξύ οργανισμών ίδιου μεγέθους και φύλου, καθώς επίσης και σε εποχιακές μεταβολές. Υπάρχει αξιοσημείωτη απόκλιση της έκτασης στην οποία οι θαλάσσιοι οργανισμοί μπορούν να ρυθμίσουν τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο σώμα τους (Φυτιάνος, 1996).

Τα λιγότερο διαλυτά μέταλλα συνδέονται κυρίως με τη στερεά φάση μέσω διαδικασιών προσρόφισης ή καταβύθισης. Τα μέταλλα που είναι περισσότερο διαλυτά (Ni, Cu, Zn, Cd) είναι γενικά τοξικότερα για τα ψάρια από ότι για τους

ανθρώπους, δηλαδή τα ψάρια θα πεθάνουν ή θα εξαλειφθούν προτού τα επίπεδα μετάλλων στους ιστούς τους γίνουν τοξικά για τους ανθρώπους που καταναλώνουν τα ψάρια. Εξαιρέσεις αποτελούν το Cd στα μαλάκια και τα καρκινοειδή και ο Hg στα μαλάκια και τα ψάρια. Η παρατεταμένη κατανάλωση υδρόβιων οργανισμών που έχουν επιβαρυνθεί από Hg ή Cd μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητη συσσώρευση, ακόμα και σε δηλητηρίαση.

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων επηρεάζεται από μια σειρά παραγόντων όπως:

1. τη μορφή στην οποία βρίσκεται το μέταλλο στο νερό (ανόργανη ή οργανική, διαλυτή ή σωματιδιακή καθώς και το αν βρίσκεται υπό μορφή ιόντος, συμπλόκου, αν είναι προσροφημένο ή ενσωματωμένο σε ιζήματα),

2. την ταυτόχρονη παρουσία άλλων μετάλλων ή τοξικών ουσιών που έχουν συνεργιστική ή ανταγωνιστική δράση,

3. τους παράγοντες που επηρεάζουν τη φυσιολογία των οργανισμών ή/και τη φυσικοχημική μορφή του μετάλλου στο νερό (θερμοκρασία, pH, διαλυμένο οξυγόνο, αλατότητα, ένταση του φωτός κτλ.) και άλλους περιβαλλοντικούς παράγοντες,

4. την κατάσταση στην οποία βρίσκεται ο οργανισμός(φάση της ζωής του, ηλικία, μέγεθος, φύλο, διατροφή, δραστηριότητα, εξωτερική προστασία π.χ. από κέλυφος, συμπεριφορά).

Επίσης, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη η βιοσυσσώρευση των μετάλλων και τα θανατηφόρα αποτελέσματά τους στους θαλάσσιους οργανισμούς και η επικινδυνότητα για τον άνθρωπο από κατανάλωση τροφής θαλάσσιας προέλευσης (Φυτιάνος, 1996). Βιοσυσσώρευση είναι η αύξηση της συγκέντρωσης ενός ρύπου από το περιβάλλον στον πρώτο οργανισμό σε μια τροφική αλυσίδα και βιομεγέθυνση είναι η αύξηση της συγκέντρωσης ενός ρύπου κατά μήκος μιας τροφικής αλυσίδας.

## 1.5 ΙΖΗΜΑΤΑ

Τα ιζήματα αποτελούνται από τα αδιάλυτα προϊόντα της διάβρωσης των εδαφών και της βιολογικής δραστηριότητας, και με όλα τα διαλυτά είδη που συνδέονται με τις στερεές φάσεις μέσω διεργασιών που εξελίσσονται στη θαλάσσια μάζα κατά την καταβύθιση των αιωρούμενων σωματιδίων. Η σύσταση των ιζημάτων εξαρτάται από την προέλευση, τον τρόπο μεταφοράς και το περιβάλλον απόθεσης. Τα αδιάλυτα προϊόντα της διάβρωσης περιλαμβάνουν τα σταθερά μη διασπώμενα πρωτογενή ορυκτά και τα ορυκτά που σχηματίζονται στο περιβάλλον διάβρωσης – κυρίως αργίλους και οξειδία σιδήρου και αργιλίου καθώς και τα άμορφα πρόδρομά τους. Η βιολογική δραστηριότητα συνεισφέρει χημικά και άλλα αδιάλυτα οργανικά υλικά, αλλά και ανόργανες ενώσεις, όπως ανθρακικά, πυριτικά και φωσφορικά άλατα, σαν συστατικά των σκελετικών δομών. Μετά την απόθεση και τη συσσώρευση του ιζήματος, διαγενετικές διεργασίες, που συνεπάγονται από τις φυσικές και χημικές βαθμίδες κάτω από τη μεσεπιφάνεια ιζήματος/νερού, τροποποιούν περαιτέρω την ορυκτολογία και τη χημεία του ιζήματος (Cambell et all 1988). Ανάλογα με το περιβάλλον απόθεσης, τα θαλάσσια ιζήματα διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα νηρητικά και πελαγικά. Τα νηρητικά ιζήματα αποτίθενται στην παράκτια ζώνη και αποτελούνται κυρίως από χερσογενή προϊόντα διάβρωσης, είναι κυρίως χονδρόκοκκα και μπορούν να δημιουργήσουν αποθέσεις μεγάλους βάθους. Τα πελαγικά ιζήματα συναντώνται σε βαθύτερα νερά και σε μεγάλες αποστάσεις από την ακτή. Είναι εν γένει λεπτόκοκκα και προέρχονται από αυθιγενείς ανόργανες ή βιολογικές διεργασίες. Οι ανόργανες διεργασίες περιλαμβάνουν την κροκίδωση κολλοειδών ενυδατωμένων αργιλλοπυριτικών ορυκτών, που λόγω λεπτού διαμερισμού, παραμένουν εν αιώρηση για μεγάλα χρονικά διαστήματα και μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις από την ακτή, ενώ οι βιολογικές διεργασίες

περιλαμβάνουν τη συσσώρευση σκελετικών υπολειμμάτων πλαγκτονικών οργανισμών (Riley and Chester 1971)

<b>ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΤΑΞΗ</b>	<b>ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΚΛΑΣΗ</b>	<b>ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΚΟΚΚΩΝ (mm)</b>
Ογκόλιθοι (boulders)	Ψηφίτες (gravel)	256-1,024
Κροκάλες (cobbles)		64-256
Βότσαλα (pebbles)		4-64
Ψηφίδες (granules)		2-4
Άμμος (sand)	Άμμος (sand)	0,062-2
Πηλός (silt)	Ιλύς (mud)	0,004-0,062
Αργίλος (clay)		< 0,004

**Πίνακας 1.** Κατάταξη ιζημάτων με βάση το μέγεθος των κόκκων (Ζαχαρίας, και συνεργ., 2004).

Η σύσταση των ιζημάτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά της πηγής προέλευσής τους. Τα ιζήματα προέρχονται από:

- την αποσάθρωση και διάβρωση των πετρωμάτων της χέρσου
- τη δραστηριότητα των θαλάσσιων οργανισμών
- τις χημικές διεργασίες που αναπτύσσονται στο ωκεάνιο περιβάλλον
- τις ηφαιστειακές εκρήξεις, και
- το διάστημα.

Τα ιζήματα που προέρχονται από την αποσάθρωση και διάβρωση των πετρωμάτων ανήκουν συνήθως στην κοκκομετρική κλάση των ιλύων και μεταφέρονται στο θαλάσσιο περιβάλλον κυρίως με τα νερά των ποταμών αλλά και με τον αέρα. Οι κόκκοι μεταφέρονται σε αιώρηση και η καθίζησή τους αρχίζει σχετικά αμέσως με την είσοδό τους στη θάλασσα. Τα μεγαλύτερα σωματίδια καθιζάνουν σε

θέσεις κοντά στην έξοδο του ποταμού ενώ τα μικρότερα μπορεί να αιωρούνται και να κινούνται για χρόνια πριν την τελική καθίζησή τους. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν βασικά οι άργιλοι, οι οποίοι είναι και τα κύρια συστατικά των ιζημάτων στα πελαγικά ιζήματα μια και μπορούν, εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους τους, να ταξιδεύσουν χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά από τον τόπο δημιουργίας τους. Έτσι, υπολογίζεται ότι στους ωκεανούς, το 50-70% των ιζημάτων έχει διάμετρο κόκκων  $<2\mu\text{m}$ , ενώ σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των  $5\mu\text{m}$  μπορεί να μείνουν σε αιώρηση για εκατοντάδες χρόνια πριν καταβυθιστούν, διαδικασία που επιταχύνεται με τη συσσωμάτωση με άλλα σωματίδια ή την ενσωμάτωσή τους σε πελαγικούς οργανισμούς (Ewing, και συνεργ. 1973 Dean και συνεργ. 1985). Ο κυριότερος τρόπος με τον οποίο τα βαρέα μέταλλα φτάνουν στα ιζήματα, είναι η καταβύθιση των αιωρούμενων σωματιδίων προς τον βυθό. Όταν τα σωματίδια φτάσουν στον βυθό, με την πάροδο του χρόνου, υφίσταται ανάμιξη ή επαναιώρηση από τα ρεύματα και τους βενθικούς οργανισμούς, μερική αποικοδόμηση από την δράση μικροοργανισμών, ανακύκλωση μέσω των βενθικών οργανισμών και τέλος διάλυση και επανακαθίζηση, λόγω διαφοροποίησης των φυσικοχημικών συνθηκών του περιβάλλοντος.

Οι χημικές μορφές με τις οποίες τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στα θαλάσσια ιζήματα είναι προσροφημένα στην επιφάνεια σωματιδίων, ενωμένα με τα οξειδία-υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου, ενωμένα με οργανική ύλη και θειούχες ενώσεις, ενωμένα με το κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών που προέρχονται από την αποσάθρωση των ηπείρων.

Σε συνθήκες περιβάλλοντος το πιο σημαντικό βιολογικά μέρος του ιζήματος είναι το επιφανειακό στρώμα, που επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες, και στο οποίο διαβιούν και τρέφονται πολλοί βενθικοί οργανισμοί, παρά το υποκείμενο ανοξικό στρώμα, όπου επικρατούν θειούχες ενώσεις.

Τα επιφανειακά δείγματα του ιζήματος δίνουν πληροφορίες για τα στρώματα που έχουν εναποτεθεί πρόσφατα. Η κάθετη κατανομή των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα δείχνει την προέλευση της συσσώρευσης των μετάλλων (φυσικός εμπλουτισμός ή αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων).

## 1.6 ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΦΑΝΕΡΟΓΑΜΑ (*Cymodocea nodosa*)



**Εικόνα 1:** Φανερόγαμα *Cymodocea nodosa* (Ucria)

Τα φανερόγαμα είναι υδρόβια αγγειόσπερμά, τα όποια περιορίζονται και ευδοκιμούν στο θαλάσσιο περιβάλλον. Έχουν πραγματικά φύλλα, ριζώματα (οριζόντια και κατακόρυφα) και ρίζες, όπου και τα τρία είναι εφοδιασμένα με εξειδικευμένους ιστούς ώστε να γίνεται η μεταφορά των θρεπτικών συστατικών και των προϊόντων της φωτοσύνθεσης, καθώς και μεγάλους αεροφόρους αγωγούς, οι οποίοι συμμετέχουν στην μεταφορά οξυγόνου (Μαλέα, 2007). Ανήκουν στα θαλάσσια μακροφύτα και αποτελούν το λιγότερο του 0,02% της χλωρίδας των αγγειοσπέρμων. Βρίσκονται σε θάλασσες και παράκτιες περιοχές σε όλες τις ηπείρους, πλην των ακτών της Ανταρκτικής (Hemminga & Duarte, 2000). Διαμορφώνουν πυκνούς και ιδιαίτερα παραγωγικούς λειμώνες μεγάλης σπουδαιότητας για τα ασπόνδυλα, τα ψάρια και πολλά πτηνά, και παρέχουν προστασία ενάντια στην παράκτια διάβρωση. Οι περισσότεροι λειμώνες, όπως για παράδειγμα αυτοί των εύκρατων περιοχών αποτελούνται από ένα είδος θαλάσσιου

φανερόγαμου, ενώ στους τροπικούς λειμώνες συχνά συμμετέχουν περισσότερα του ενός είδη. Οι λειμώνες αποτελούν καταφύγιο για ένα μεγάλο εύρος άλλων οργανισμών, στα οποία συμπεριλαμβάνονται και η πλειονότητα των μεγάλης εμπορικής αξίας θαλάσσιων ειδών (Μαλέα, 2007). Αρκετοί οργανισμοί επίσης, τρέφονται με θαλάσσια φανερόγαμά, όπως για παράδειγμα οι θαλάσσιες χελώνες, διάφορα είδη ψαριών και καβουριών καθώς και θαλάσσια θηλαστικά (Hemminga & Duarte, 2000). Τα τέσσερα ευρωπαϊκά είδη φανερόγαμων αναπτύσσονται σε βάθος 5-15 μέτρων στα βορειοευρωπαϊκά ύδατα (*Zostera marina*, *Z. noltii*), αλλά ορισμένα φανερόγαμά μπορεί να βρεθούν ακόμα και σε βάθη μεγαλύτερα των 50 μέτρων σε καθαρά μεσογειακά ύδατα (*Cymodocea nodosa* and *Posidonia oceanica*). Στη Μεσόγειο, οι λειμώνες του είδους *P. oceanica* υπολογίζεται ότι καλύπτουν έκταση από 25,000 έως 50,000 km<sup>2</sup> στις παράκτιες περιοχές αντιστοιχώντας στο 25% του θαλάσσιου πυθμένα στα βάθη μεταξύ 0 και 40 m (Hemminga & Duarte, 2000). Τα φανερόγαμά χρήζουν εξαιρετικής σημασίας για τα παράκτια ευρωπαϊκά ύδατα. Οι λειμώνες που σχηματίζουν είναι επίσης ευάλωτοι και έχουν μειωθεί σημαντικά σε πολλές παράκτιες περιοχές λόγω της αυξανόμενης ανθρωπογενούς πίεσης υπό τη μορφή θρεπτικής φορτίσεως, ρύπανσης των ιζημάτων και μηχανικών διαταραχών. Εκτεταμένοι λειμώνες φανερόγαμων με καλή εξάπλωση σε βαθύτερα ύδατα, αποτελούν χαρακτηριστικό παράκτιων υδάτων με ελάχιστη ανθρωπογενή πίεση. Αφετέρου, τα φανερόγαμά είναι συνήθως πολυετείς οργανισμοί, που αποτελούν σημαντικά δομικά και λειτουργικά στοιχεία του θαλάσσιου οικοσυστήματος και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες οικολογικής ποιότητας (Hemminga & Duarte, 2000). Τα θαλάσσια φανερόγαμα προσλαμβάνουν μέταλλα από τα φύλλα, το περιβάλλον και το νερό. Επίσης γίνεται μεταφορά μετάλλων από τα πάνω τμήματα (φύλλα) προς τα κάτω (ρίζωμα, ρίζα), αλλά και αντίστροφα, ανάλογα με το μέταλλο



και το φυτικό είδος (Hartog, 1970). Τα πιο διαδεδομένο είδος από τα θαλασσιά φανερόγαμα στη Μεσόγειο θάλασσα είναι η *Cymodocea nodosa* (Ucria) . Η *Cymodocea nodosa* αναπτύσσει λειμώνες, συνήθως μονοειδικούς, ενώ μερικές φορές συνυπάρχει με άλλα θαλάσσια φανερόγαμα. Οι λειμώνες της παρουσιάζουν υψηλή παραγωγικότητα και βιοποικιλότητα και αποτελούν ενδιαυτήματα για πλήθος οργανισμών. Θεωρείται ως είδος μεγάλης φαινοτυπικής πλαστικότητας και μεγάλης ικανότητας προσαρμογής στις ποικιλομορφίες του περιβάλλοντος, έτσι αποικεί εύκολα νέα υποστρώματα θαλασσίου περιβάλλοντος (Terrados & Ros, 1992). Παρέχει θέσεις φωλεοποίησης για υδρόβιους οργανισμούς, όπως ψάρια. Ακόμη κατά την άνοιξη, στα φύλλα της προσκολλώνται επιφυτικοί οργανισμοί.

Είναι τροφή για πλήθος χερσαίων και υδρόβιων οργανισμών και αποτελεί σημαντικό πρωτογενή παραγωγό (Duarte & Cebrian 1997). Ο αναπαραγωγικός κύκλος του διαρκεί 1 χρόνο, χρειάζεται 2 μήνες για την άνθηση, 2 μήνες για την ωρίμανση του καρπού και 8 μήνες με τον καρπό θαμμένο στο υπόστρωμα. Στη *C. Nodosa* το μέγιστο μήκος και πλάτος των ενήλικων φύλλων επιτυγχάνεται το καλοκαίρι. Στα τέλη του φθινοπώρου ή στις αρχές του χειμώνα τα φύλλα είναι λεπτότερα, μικρότερα ή σχεδόν πάντα κομμένα (Caye & Meinesz, 1985; Peduzzi & Vukovic, 1990). Το πλάτος των φύλλων είναι μικρό, ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει τα 40 cm και η ρίζα έχει διάμετρο 1 mm. Η *C. nodosa* έχει χρησιμοποιηθεί σε επιστημονικές εργασίες ως βιοδείκτης ρύπανσης θαλάσσιων περιβαλλόντων, κυρίως για μέταλλα (Malea, 1993; Malea & Haritonidis, 1995).

**Πίνακας 1.2** Συστηματική ταξινόμηση του είδους *Cymodocea nodosa*

<b>Βασίλειο</b>	Plantae
<b>Διαίρεση</b>	Anthophyta (Magnoliophytina)
<b>Κλάση</b>	Monocotyledonae (Liliopsida)
<b>Υπόκλαση</b>	Alismatidae (Helobiae)
<b>Τάξη</b>	Potamogetonales (Najadales)
<b>Οικογένεια</b>	Cymodoceaceae
<b>Γένος</b>	<i>Cymodocea</i>
<b>Είδος</b>	<i>Nodosa</i>



**Εικόνα 1.2:** Περιγραφή της *Cymodocea nodosa* : a) οριζόντιο ρίζωμα, b) κατακόρυφο ρίζωμα, c) ρίζες, d) δέσμη, e) φύλλα

## **2.ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Σκοπός της προπτυχιακής διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η ανίχνευση, ο προσδιορισμός, η εκτίμηση και η πιθανή επιβάρυνση στα χημικά στοιχεία Χρώμιο (Cr), Νικέλιο(Ni) και Κοβάλτιο (Co) της *Cymodocea nodosa* και των γειτονικών επιφανειακών ιζημάτων στα θαλάσσια λιβάδια της Συκιάς Χαλκιδικής και Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας. Τα αποτελέσματα θα συγκριθούν με αποτελέσματα άλλων σχετικών ερευνών.

## **3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ**

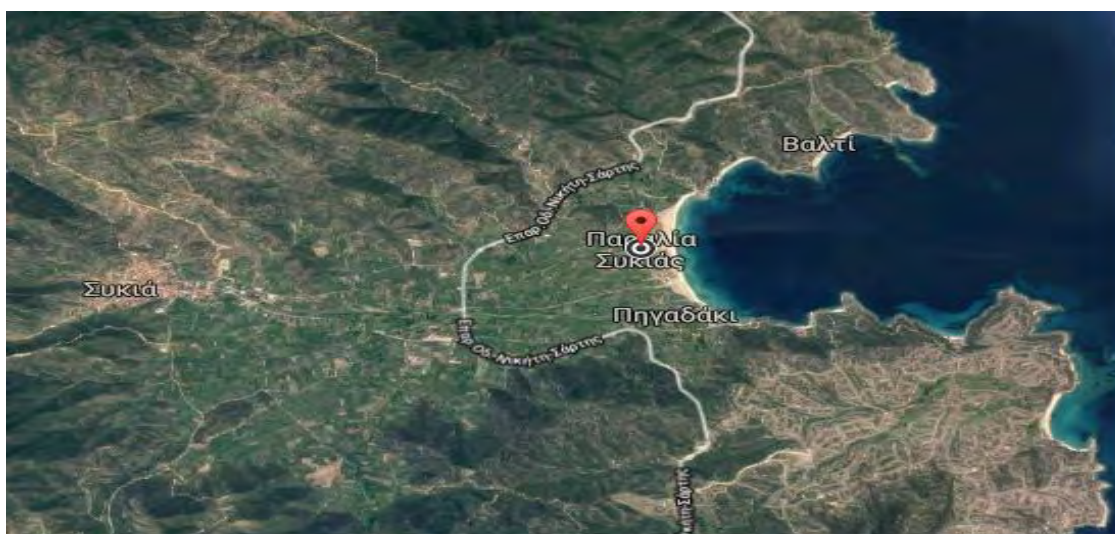
### **3.1 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΈΡΕΥΝΑΣ**

Το πείραμα και γενικότερα η έρευνα πραγματοποιήθηκαν στη Συκιά Χαλκιδικής και στα Καμένα Βούρλα Φθιώτιδας.

#### **3.1.1. ΣΥΚΙΑ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ**

Η **Συκιά** είναι κωμόπολη με 2.353 κατοίκους το 2001 και έδρα του πρώην Δήμου Τορώνης και του νυν Δήμου Σιθωνίας του νομού Χαλκιδικής. Αποτελεί Δημοτικό διαμέρισμα με ίδια ονομασία . Είναι το νοτιότερο και πιο απομονωμένο χωριό της Σιθωνίας, σε απόσταση 160 χιλιομέτρων από τη Θεσσαλονίκη. Η έκταση του νέου Δήμου είναι 514,7 τ.χλμ και ο πληθυσμός του 12.394 κάτοικοι σύμφωνα με την απογραφή του 2011, ενώ έδρα του νέου δήμου ορίστηκε η Νικήτη. Για το όνομα Συκιά υπάρχουν αρκετές εκδοχές, όπως ότι έλαβε το όνομά του από μια γέρινη συκιά, γύρω από την οποία οικοδομήθηκε το χωριό. Άλλη εκδοχή σχετίζει το όνομα με τη σκιά του Άθωνα (Άγιο Όρος) και μια άλλη ότι προήλθε από παράφραση

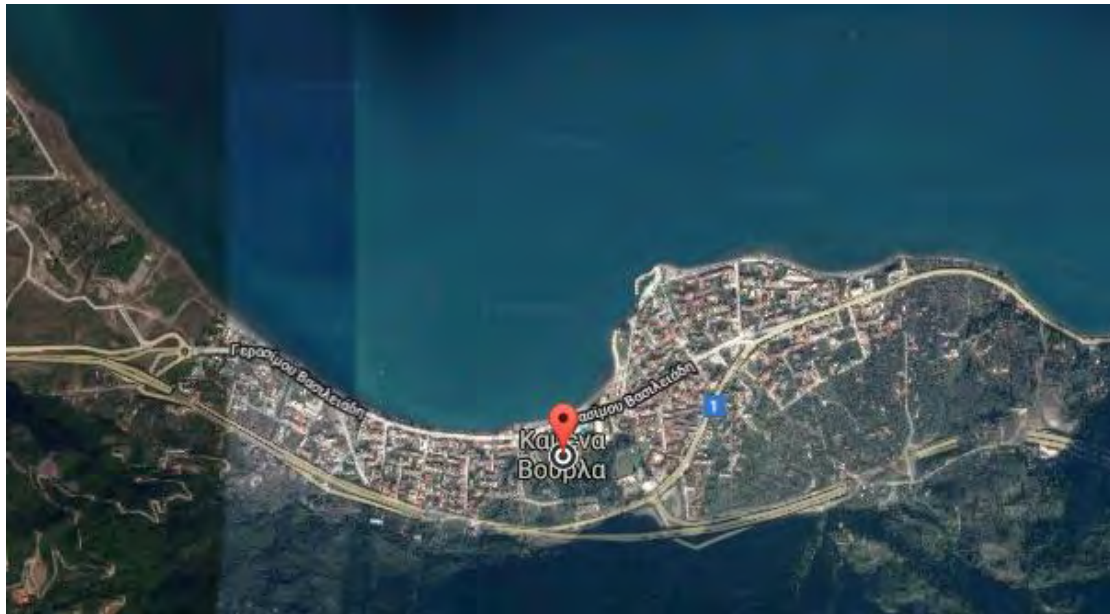
της αρχαίας πόλης Σίγγος, που με το πέρασμα του χρόνου το Σίγγος έγινε Σιγγιά και τέλος Συκιά.



**Εικόνα 3.1:** Χάρτης της ευρύτερης περιοχής της Συκιάς Χαλκιδικής και του επιμέρους σημείου έρευνας . ( Γεωγραφικό υπόβαθρο δορυφόρος της Google)

### 3.1.2. ΚΑΜΕΝΑ ΒΟΥΡΛΑ ΦΘΙΩΤΙΔΑΣ

Τα **Καμένα Βούρλα** είναι παραθαλάσσια κωμόπολη της περιφερειακής ενότητας Φθιώτιδας. Βρίσκονται στα ΒΔ παράλια του Βόρειου Ευβοϊκού κόλπου, ενώ ακριβώς πίσω από την πόλη υψώνονται οι απότομες πλαγιές του όρους Κνημής. Η ευνοϊκή θέση που είχαν τα Καμένα Βούρλα κοντά στην Αθήνα, από την οποία απέχουν 175 χλμ., και 40 μόλις χλμ. από τη Λαμία, καθώς και ο συνδυασμός θάλασσας και δασωμένου βουνού μετέτρεψαν την περιοχή σε αξιόλογο θέρετρο. Οι ιαματικές πηγές των Καμένων Βούρλων έγιναν γνωστές για την περιεκτικότητα αυτών σε ραδόνιο. Τα Καμένα Βούρλα βρίσκονται σε υψόμετρο 5m, είναι έδρα του δήμου Μώλου-Αγίου Κωνσταντίνου και ο πληθυσμός τους είναι 2.742 κάτοικοι.



**Εικόνα 3.1.2:** Χάρτης της ευρύτερης περιοχής των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας και του επιμέρους σημείου έρευνας και δειγματοληψίας. ( Γεωγραφικό υπόβαθρο δορυφόρος της Google)

### 3.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Οι δειγματοληψίες έγιναν σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα και σε θαλασσιά λιβάδια των περιοχών Συκιάς Χαλκιδικής και Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας. Αρχικά πραγματοποιήθηκε προκαταρκτική επισκόπηση πυκνού δικτύου παράκτιων σταθμών, όπου στην ηπειρωτική ακτογραμμή επιλέχθηκαν 2 περιοχές δειγματοληψίας για τη Συκιά και τα Καμένα Βούρλα αντίστοιχα. Από κάθε περιοχή έγινε συλλογή 9 δειγμάτων από στελέχη φανερόγαμων και πιο συγκεκριμένα *Comodocea nodosa* (Ucria, Ascherson 1870) με κατάδυση από 3 έως 10 m βάθος τον Ιούνιο του 2017. Συλλέχθηκαν επίσης εννέα δείγματα ιζημάτων (PS1- PS9) σε διάφορα σημεία της Συκιάς Χαλκιδικής και των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας (GS1- GS9), με κατάδυση. Τα δείγματα της *Cymodocea nodosa* συλλέχθηκαν επίσης από εννέα (PC1-PC9) διαφορετικά σημεία της Συκιάς Χαλκιδικής και των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας (GC1- GC9) και αφού απομακρύνθηκαν τα επίφυτα, πλύθηκαν με αποσταγμένο νερό

τρεις φορές, στη συνέχεια ξηράθηκαν, ομογενοποιήθηκαν και φυλάχθηκαν σε αεροστεγή βάζα (Issac&Kerber, 1971). Τα δείγματα ιζήματος τοποθετήθηκαν σε ειδικές πλαστικές αριθμημένες σακούλες και μετά την ξήρανση στους 35°C για δύο μέρες, αποσβολώθηκαν σε γουδί. Στη συνέχεια κοσκινίστηκαν σε κόσκινο των 2 mm και το κλάσμα <2 mm ομογενοποιήθηκε και κονιορτοποιήθηκε στα <63μm. Η διαλυτοποίηση των δειγμάτων έγινε με τη χρήση μίγματος οξέων HClO<sub>4</sub> – HNO<sub>3</sub> – HCl – HF και αναλύθηκαν τα παρακάτω στοιχεία Χρώμιο(Cr), Νικέλιο(Ni), Κοβάλτιο (Co). Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε σε πιστοποιημένα εργαστήρια (ACME Analytical Laboratories LTD), στον Καναδά, για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου των 3 βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο της φασματομετρίας μαζών με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS). Η ICP-MS προσδιορίζει τα χημικά στοιχεία πολύ χαμηλών περιεχομένων δηλαδή κάτω από ένα μέρος στο εκατομμύριο (ppm) (Αργυράκη Α., 2007). Στη συνέχεια η ποιότητα της αναλυτικής διαδικασίας εξασφαλίστηκε με τη χρήση εσωτερικών προτύπων (ISO 9001) καθώς και πρότυπα υλικά αναφοράς του περιεχόμενου αναλυτικού εργαστηρίου. Παράλληλα τα ίδια δείγματα (ιζήματος-φανερόγαμου) αναλύθηκαν με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης AAS και την τεχνική φλόγας FAAS για τα ιζήματα και φούρνου γραφίτη GFAAS για την *Cymodocea nodosa* στο Εργαστήριο Γεωχημείας του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δε διέφεραν περισσότερο από 10%, οπότε και θεωρήθηκαν αξιόπιστα και έγιναν αποδεκτά.

### 3.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

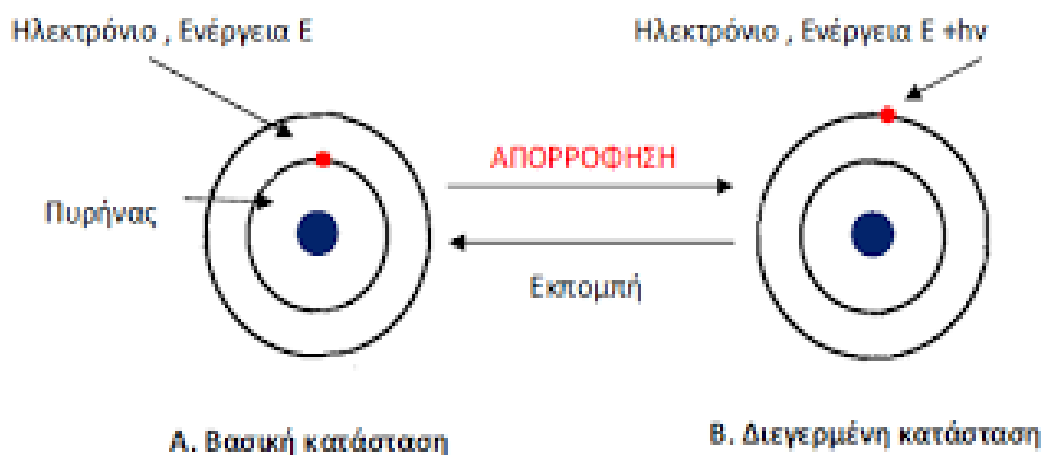
Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των μετάλλων ήταν η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Atomic Absorption Spectrometry, ASS) , με βάση το πρωτόκολλο Standard Methods 3111 B Direct Air – Acetylene Flame AAS, 21th Ed. 2005 και με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace AAS, GFAAS) για τα φυτά του φανερόγαμου *Cymodocea nodosa*.

#### 3.3.1 ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

Ατομική απορρόφηση (Atomic absorption spectroscopy AAS) είναι η ικανότητα του ατόμου να προσλαμβάνει ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και να μεταβαίνει από μια ενεργειακά χαμηλή κατάσταση σε μια άλλη υψηλότερης ενέργειας. Η φυσική κατάσταση κατά την οποία το άτομο περικλείει την λιγότερη δυνατή ενέργεια, είναι η πιο σταθερή και καλείται "θεμελιώδης κατάσταση". Όταν δοθεί κάποιο ποσό ενέργειας σε ένα άτομο, αυτή η ενέργεια θα απορροφηθεί και το ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στοιβάδας θα μεταπέσει σε στιβάδα υψηλότερης ενέργειας δημιουργώντας μια κατάσταση υψηλότερης ενέργειας, η οποία καθιστά το άτομο ενεργειακά ασταθές, με αποτέλεσμα το ηλεκτρόνιο να γυρίσει στην αρχική του θέση, ακτινοβολώντας ενέργεια μικρότερη ή ίση με αυτή που είχε προσλάβει. Κάθε στοιχείο χαρακτηρίζεται από μοναδικότητα στην δομή του λόγω του διαφορετικού αριθμού ηλεκτρονίων που έχει το κάθε άτομο και έτσι το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα για κάθε στοιχείο (Μαυρομάτης 2003). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το άτομο όταν δεχτεί ένα ποσό ενέργειας οδηγείται σε κατάσταση αυξημένης ενέργειας και έπειτα επανέρχεται

στην αρχική του, αποδεδεσμεύοντας το ποσό ενέργειας που έχει προσλάβει. Για την ενέργεια που αποδεδεσμεύεται, διακρίνονται δυο καταστάσεις, η μία είναι αν το άτομο διεγερθεί θερμικά ή ηλεκτρικά οπότε η ενέργεια απελευθερώνεται ως φάσμα εκπομπής, αν όμως διεγερθεί από ακτινοβολία, τότε τα άτομα απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος και παρατηρείται ότι η απορροφούμενη ακτινοβολία προέρχεται από μια μόνο περιοχή του φάσματος της αρχικής προσπίπτουσας ακτινοβολίας (Welz 1985). Αυτό που ενδιαφέρει την ατομική απορρόφηση είναι το ποσό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που απορροφάται στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, καθώς και αυτό που διαπερνά το νέφος των ατόμων. Όταν ο αριθμός των ατόμων που συμμετέχουν στο νέφος αυξάνει, αυξάνει και το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται από αυτό. Με αυτό τον τρόπο μετρώντας την απορροφούμενη ακτινοβολία μπορεί να γίνει ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του στοιχείου. Η χρήση ειδικών πηγών ακτινοβολίας και η επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος στη δέσμη επιτρέπει ακόμα τον προσδιορισμό μετάλλων παρουσία και άλλων στοιχείων (Μαυρομάτης 2003). Στο δείγμα παρέχεται θερμική ενέργεια, η οποία διασπά τις ενώσεις σε ελεύθερα άτομα και έτσι δημιουργείται το νέφος το οποίο απαιτείται για τις μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης. Τα άτομα του στοιχείου που πρόκειται να μετρηθούν παραμένουν στη θεμελιώδη κατάσταση και έτσι έχουν την δυνατότητα να απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος προερχόμενο από μια πηγή.





**Εικόνα 3.3.:** Αρχή της ατομικής απορρόφησης

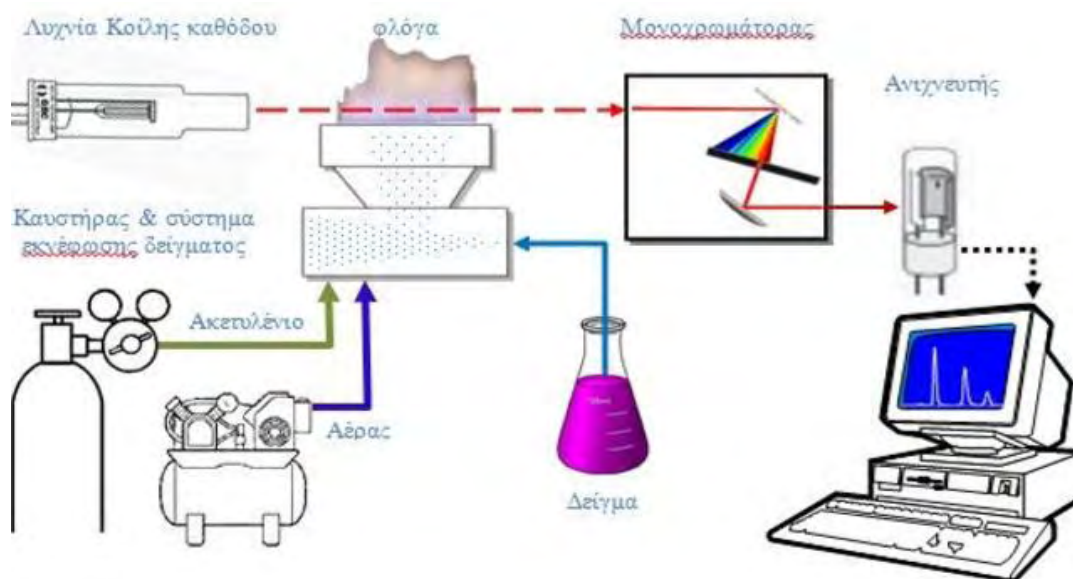
Η αρχή λειτουργίας του φασματομέτρου ατομικής απορρόφησης βασίζεται στο ότι τα άτομα απορροφούν ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος χαρακτηριστικά των απορροφούμενων ειδών. Ακτινοβολία με συγκεκριμένο μήκος κύματος και με αρχική ένταση  $I_0$  προσπίπτει στον ατομοποιητή, στον οποίο υπάρχει νέφος ατόμων του στοιχείου που θα προσδιοριστεί στη στοιχειώδη κατάσταση. Ένα μέρος απορροφάται από τα άτομα, ενώ ένα άλλο κατευθύνεται στον ανιχνευτή όπου και τελικά μετράται το ποσό αυτό. Η απορρόφηση (A), η ποσότητα που συνήθως μετρείται στην AAS, υπακούει στον νόμο των Lambert – Beer και μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$A = \log I_0/I = abC \quad (\text{ΤΥΠΟΣ 1})$$

Όπου  $I_0$  είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο νέφος των ατόμων,  $I$  η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας από το νέφος των ατόμων,  $a$  μια σταθερά χαρακτηριστική του οργάνου,  $b$  το μήκος της οπτικής δέσμης και  $C$  η

συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου. Αυτή η εξίσωση προβλέπει μια γραμμική σχέση μεταξύ της απορρόφησης και της συγκέντρωσης του εξεταζόμενου στοιχείου (Van Loon 1985).

Τα όργανα AAS, στηρίζονται στην αρχή της φλόγας ή σε ηλεκτροθερμικές μεθόδους για να ψεκάσουν και να εισαγάγουν το δείγμα στην οπτική πορεία μιας δέσμης φωτός και να ελευθερώσουν το δείγμα από άλλες γενικά ουσίες που υπάρχουν στο διάλυμα. Ένα διάλυμα του δείγματος ψεκάζεται υπό μορφή σπρέι μέσα σε μια φλόγα. Ένα φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από την πηγή, η οποία στέλνει ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, από τον ατομοποιητή (φούρνος γραφίτη ή φλόγα), από τον μονοχρωμάτορα, από έναν ανιχνευτή και από την συσκευή που εξάγει τα αποτελέσματα στο σύστημα (Μαυρομάτης 2003).



**Εικόνα 3.3.1:** Διάταξη της ατομικής απορρόφησης και απεικόνιση τμημάτων του φασματόμετρου.

## ΜΕΡΗ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

1. **Πηγή φωτός**, σχεδιασμένη έτσι ώστε να εκπέμπει το ατομικό φάσμα ενός ή περισσοτέρων συγκεκριμένων στοιχείων.

2. **Κελί ατομοποίησης** δείγματος – Το ρόλο αυτό παίζει είτε η φλόγα μίγματος αερίων που δημιουργείται στον καυστήρα, μέσα στην οποία διοχετεύεται το δείγμα μέσω ενός συστήματος αναρρόφησης, εκνεφώνεται (ατομοποιείται) και απορροφά την διερχόμενη από αυτή δέσμη φωτός, είτε ο φούρνος γραφίτη, στον οποίο εισάγεται το δείγμα, αποτεφρώνεται και στη συνέχεια ατομοποιείται υπο καθορισμένες για κάθε στοιχείο συνθήκες.

3. **Το μονοχρωμάτορα** ο οποίος διαχωρίζει το χαρακτηριστικό μήκος κύματος του προς μέτρηση στοιχείου από τα υπόλοιπα μήκη κύματος

4. **Τον ανιχνευτή** που παράγει ένα ρεύμα ανάλογο με την ένταση της ακτινοβολίας που λαμβάνει. Το σήμα αυτό ενισχύεται και επεξεργάζεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή.

### 3.4. ΦΑΜΣΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΦΛΟΓΑ (FAAS)



**Εικόνα 3.4:** Ατομική απορρόφηση με φλόγα (Flame Atomic Absorption Spectroscopy FAAS)

Τα περισσότερα φασματόμετρα φλόγας χρησιμοποιούν έναν καυστήρα προανάμειξης, στον οποίο το καύσιμο, το οξειδωτικό και το δείγμα αναμιγνύονται πριν την εισαγωγή τους στη φλόγα. Το διάλυμα του δείγματος εισέρχεται στον πνευματικό εκνεφωτή μέσω της γρήγορης ροής οξειδωτικού (συνήθως αέρα) από το άκρο του τριχοειδούς δείγματος. Το υγρό διασπάται σε πολύ λεπτά σταγονίδια καθώς εξέρχεται από τον τριχοειδή. Τα σταγονίδια κατευθύνονται σε ένα γυάλινο σφαιρίδιο, πάνω στο οποίο διασπώνται σε ακόμη μικρότερα σωματίδια. Ο σχηματισμός μικρών σταγόνων ονομάζεται **εκνέφωση**. Το λεπτόκοκκο αιώρημα υγρού (ή στερεού) σε ένα αέριο ονομάζεται **αερόλυμα**. Ο εκνεφωτής δημιουργεί ένα αερόλυμα από το υγρό δείγμα. Οι σταγόνες, το οξειδωτικό και το καύσιμο ρέουν μέσω διαφραγμάτων που επιταχύνουν τη μείξη και εμποδίζουν τις μεγάλες σταγόνες υγρού. Η περίσσεια του υγρού συλλέγεται στο κάτω μέρος του θαλάμου εκνέφωσης και ρέει εκτός του οργάνου. Το αερόλυμα που φτάνει στη φλόγα περιέχει μόνο το 5% περίπου του

αρχικού δείγματος. Συνηθέστερος συνδυασμός καυσίμου-οξειδωτικού είναι το ακετυλένιο με αέρα, συνδυασμός που παράγει φλόγα με θερμοκρασία 2400-2700K. Αν απαιτείται πιο θερμή φλόγα για την ατομοποίηση στοιχείων με μεγάλο σημείο ζέσης, τότε χρησιμοποιείται ο συνδυασμός ακετυλένιο-υποξείδιο του αζώτου. Τα σταγονίδια εξατμίζονται καθώς εισέρχονται στη φλόγα και στη συνέχεια εξατμίζεται και το στερεό υπόλειμμα, και διασπάται σε άτομα (Harris, 2011).

### 3.4.1 ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΦΟΥΡΝΟ ΓΡΑΦΙΤΗ (Graphite Furnace GFAAS)



**Εικόνα3.4.1:** Ατομική απορρόφηση σε φούρνο με γραφίτη (Graphite Furnace GFAAS)

Η ανάγκη όμως για ανάλυση ιχνοστοιχείων σε συγκεντρώσεις της τάξης των  $\mu\text{g/l}$ , απαιτεί μια τεχνική πιο ευαίσθητη από αυτή της φλόγας, όπως είναι η παραλλαγή της τεχνικής με φούρνο γραφίτη. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε και η συγκεκριμένη τεχνική για ανάλυση βαρέων μετάλλων στην *Cymodocea nodosa*. Σε αυτή το δείγμα τοποθετείται στο χώρο του φούρνου με τη βοήθεια ενός αυτόματου δειγματολήπτη. Η θέρμανση του φούρνου διαχωρίζει το

προς ανάλυση στοιχείο από τα υπόλοιπα και η δέσμη της ακτινοβολίας που διαπερνά μέσα από τον φούρνο εξασφαλίζει τον προσδιορισμό της συγκέντρωσής του (VanLoon 1985). Πλεονέκτημα της μεθόδου ατομικής απορρόφησης σε φούρνο με γραφίτη είναι ο μικρότερος όγκος δείγματος που απαιτείται και η μεγαλύτερη αναλυτική ευαισθησία που εξασφαλίζει.

Ο φούρνος γραφίτη είναι ένας μικρός κύλινδρος με μια μικρή οπή στο κέντρο για την είσοδο του δείγματος. Ο γραφίτης είναι καθαρός άνθρακας ο οποίος ως αδρανές υλικό δεν επιδρά στις μετρήσεις. Επειδή στην αρχή κάθε νέας μέτρησης η θερμοκρασία του συστήματος πρέπει να επανέλθει από πολύ υψηλές θερμοκρασίες (> 2500°C) ξανά στους 40°C, μέσα στον εξαχνωτή υπάρχει κατάλληλο κλειστό σύστημα ψύξης που στηρίζεται στη κυκλοφορία του νερού. Σε κάποια δε συστήματα υπάρχει κάμερα στο εσωτερικό του συστήματος για την παρακολούθηση on-line της ανάλυσης.



**Εικόνα 3.4.2:** Κύλινδροι γραφίτη για ατομική απορρόφηση (GFAAS)

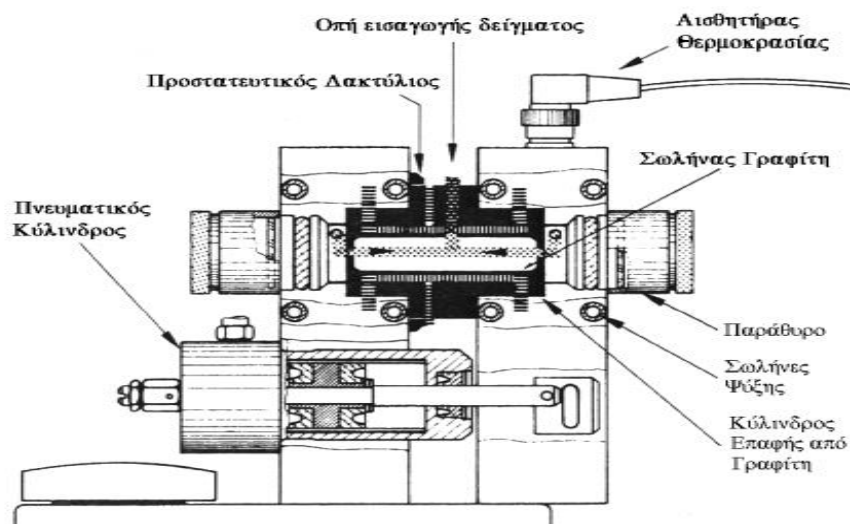
## ΣΤΑΔΙΑ ΧΡΗΣΗΣ ΦΟΥΡΝΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ

1. **Στάδιο ξήρανσης:** Το δείγμα τοποθετείται στο φούρνο του γραφίτη ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Η διαδικασία της ξήρανσης είναι αργή και ομοιόμορφη ώστε να μην εκτιναχθεί το δείγμα εκτός του χώρου του φούρνου. Οι θερμοκρασίες μέσα στο φούρνο κυμαίνονται από 100 – 120 °C.

2. **Στάδιο πυρόλυσης:** Ο σκοπός αυτού του σταδίου είναι να εξαερώνει ανόργανα και οργανικά συστατικά και ο διαχωρισμός του προσδιοριζόμενου στοιχείου από τα υπόλοιπα συστατικά του διαλύματος. Η θερμοκρασία που εφαρμόζεται εξαρτάται από την πτητικότητα του στοιχείου που εξετάζεται (Welz 1985). Έτσι η πυρόλυση δεν γίνεται σε μεγάλες θερμοκρασίες και εκτεταμένο χρόνο για να μην απομακρυνθούν τα προσδιοριζόμενα στοιχεία.

3. **Στάδιο ατομοποίησης:** Στο στάδιο αυτό παράγονται άτομα του στοιχείου που προσδιορίζεται υπό την μορφή ατμού, ώστε να επιτευχθεί ατομική απορρόφηση. Η θερμοκρασία αυξάνει ως το σημείο που τα εξαερούμενα μοριακά στοιχεία διασπώνται. Η τιμή της δεν ξεπερνά κάποια όρια, γιατί μπορεί να υπάρξει απώλεια ατόμων λόγω διάχυσης και διαστολής του αερίου (Welz 1985).

4. **Στάδιο καθαρισμού:** Σε αυτό το στάδιο η θερμοκρασία στον φούρνο αυξάνει μέχρι το μέγιστο και ταυτόχρονα υπάρχει ροή του προστατευτικού αερίου ώστε να απομακρυνθούν όσα σωματίδια έχουν μείνει. Πολλές φορές ακολουθείται από ένα στάδιο ψύξης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την εισαγωγή νέου δείγματος.



**Εικόνα 3.4.3:** Διάταξη φούρνου γραφίτη ατομικής απορρόφησης (GFAAS)

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στον **πίνακα 4.1** φαίνονται τα περιεχόμενα των βαρέων μετάλλων Χρωμίου (Cr), Νικελίου (Ni) και Κοβαλτίου (Co) στα ιζήματα της περιοχής της Συκιάς Χαλκιδικής.

Analyte Unit	ΧΡΩΜΙΟ(Cr) ppm	ΝΙΚΕΛΙΟ(Ni) ppm	ΚΟΒΑΛΤΙΟ(Co) ppm
AS1	29	18,5	9,5
AS2	28,9	18,4	9,6
AS3	28,8	18,3	9,7
AS4	28,7	18,2	9,8
AS5	28	17,9	10,15
AS6	27,3	17,6	10,5
AS7	27,2	17,5	10,6
AS8	27,1	17,4	10,7
AS9	27	17,3	10,8
M.O	28	17,9	10,15

**Πίνακας 4.1 :** Περιεχόμενα βαρέων μετάλλων Cr,Ni,Co στα ιζήματα στην περιοχή Συκιάς Χαλκιδικής.



Το Cr (Χρώμιο) κυμαίνεται από 27 ppm έως 29 ppm με μέσο όρο δειγμάτων

**M.O=28 ppm**

Το Ni (Νικέλιο) κυμαίνεται από 17,3 ppm έως 18,5ppm με μέσο όρο δειγμάτων

**M.O=17,9 ppm**

Το Co (Κοβάλτιο) κυμαίνεται από 9,5 ppm έως 10,8 ppm με μέσο όρο των

δειγμάτων **M.O=10,15 ppm**

Στον **πίνακα 4.2** φαίνονται τα περιεχόμενα των βαρέων μετάλλων Χρωμίου (Cr), Νικελίου (Ni) και Κοβαλτίου (Co) στα θαλάσσια φανερόγραμμα *Cymodocea nodosa* στη Συκιά Χαλκιδικής.

Analyte Unit	ΧΡΩΜΙΟ(Cr) ppm	ΝΙΚΕΛΙΟ(Ni) ppm	ΚΟΒΑΛΤΙΟ(Co) ppm
A1	3,3	3,7	0,44
A2	3,2	3,2	0,42
A3	3,1	3	0,4
A4	3	2,7	0,38
A5	2,9	2,45	0,365
A6	2,8	2,2	0,35
A7	2,7	1,9	0,33
A8	2,6	1,7	0,31
A9	2,5	1,2	0,29
M.O	2,9	2,45	0,365

**Πίνακας 4.2:** Περιεχόμενα των βαρέων μετάλλων στην *Cymodocea nodosa* στην περιοχή της Συκιάς Χαλκιδικής.

Το Cr (Χρώμιο) κυμαίνεται από 2,5 ppm έως 3,3 ppm με μέσο όρο δειγμάτων

**M.O=2,9 ppm**

Το Ni (Νικέλιο) κυμαίνεται από 1,2 ppm έως 3,7 ppm με μέσο όρο δειγμάτων

**M.O=2,45 ppm**

Το Co (Κοβάλτιο) κυμαίνεται από 0,29 ppm έως 0,44 ppm με μέσο όρο δειγμάτων

**M.O=0,365 ppm**

Στο **πίνακας 4.3** φαίνονται τα περιεχόμενα των βαρέων μετάλλων Χρωμίου (Cr), Νικελίου (Ni) και Κοβαλτίου (Co) στα επιφανειακά ιζήματα στην περιοχή των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας

Analyte Unit	ΧΡΩΜΙΟ(Cr) ppm	ΝΙΚΕΛΙΟ(Ni) ppm	ΚΟΒΑΛΤΙΟ(Co) ppm
BS1	711	228,5	26,1
BS2	708	231,3	26
BS3	706	234,7	25,9
BS4	703	236,2	25,8
BS5	701,5	237,95	25,65
BS6	700	239,7	25,5
BS7	697	241,2	25,4
BS8	695	244,6	25,3
BS9	692	247,4	25,2
M.O	701,5	237,95	25,65

**Πίνακας 4.3:** Περιεχόμενα βαρέων μετάλλων στην περιοχή των Καμένων Βούρλων.

Το Cr (Χρώμιο) κυμαίνεται από 692 ppm έως 711 ppm με μέσο όρο **M.O=701,5 ppm**

Το Ni (Νικέλιο) κυμαίνεται από 228,5 ppm έως 247,95 ppm με μέσο όρο **M.O=237,95 ppm**

Το Co (Κοβάλτιο) κυμαίνεται από 25,2 ppm έως 26,1 ppm με μέσο όρο **M.O=25,65 ppm**

Στον **πίνακα 4.4** φαίνονται τα περιεχόμενα των βαρέων μετάλλων Χρωμίου (Cr), Νικελίου (Ni) και Κοβαλτίου (Co) στα θαλάσσια φανερόγραμμα *Cymodocea nodosa* στην περιοχή των Καμένων Βούρλων.

Analyte Unit	ΧΡΩΜΙΟ(Cr) ppm	ΝΙΚΕΛΙΟ(Ni) ppm	ΚΟΒΑΛΤΙΟ(Co) ppm
<b>B1</b>	2,9	3,8	0,28
<b>B2</b>	3,1	4	0,31
<b>B3</b>	3,1	4,1	0,34
<b>B4</b>	4	4,4	0,45
<b>B5</b>	4,3	4,5	0,515
<b>B6</b>	4,6	4,6	0,58
<b>B7</b>	5,2	4,9	0,69
<b>B8</b>	5,5	5	0,72
<b>B9</b>	5,7	5,2	0,75
<b>M.O</b>	4,3	4,5	0,515

**Πίνακας 4.4:** Περιεχόμενα των χημικών στοιχείων Cr, Ni και Co στη *Cymodocea nodosa* στην περιοχή των Καμένων Βούρλων.

Το Cr (Χρώμιο) κυμαίνεται από 2,9 ppm έως 5,7 ppm με μέσο όρο **M.O=4,3 ppm**

Το Ni (Νικέλιο) κυμαίνεται από 3,8 ppm έως 5,2 ppm με μέσο όρο **M.O=4,5 ppm**

Το Co (Κοβάλτιο) κυμαίνεται από 0,28 ppm έως 0,75 ppm με μέσο όρο **M.O=0,515 ppm**

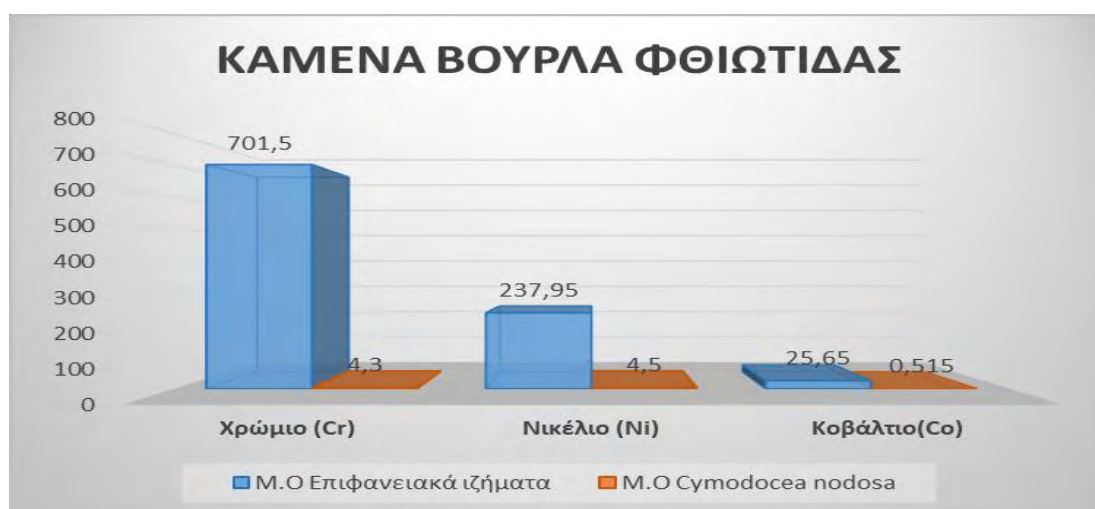
## 5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Λαμβάνοντας υπόψη το **γράφημα 5.1** όπου παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των βαρέων μετάλλων (Cr),(Ni),και (Co) στα επιφανειακά ιζήματα και στην *Cymodocea nodosa* στην Συκιά Χαλκιδικής, φαίνεται ότι το περιεχόμενο των αναλυθέντων χημικών στοιχείων είναι υψηλότερο στα ιζήματα σε σύγκριση με τη *C. nodosa*. Επίσης το περιεχόμενο στα ιζήματα σε φθίνουσα σειρά είναι Cr>Ni>Co καθώς και για την *Cymodocea nodosa* σε φθίνουσα σειρά είναι Cr>Ni>Co.



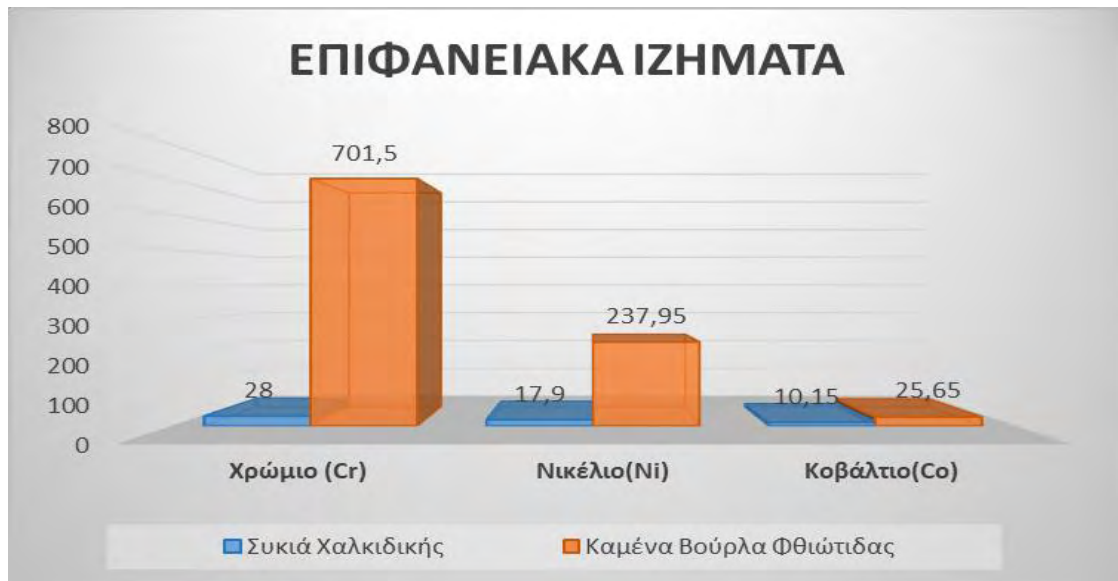
**Γράφημα 5.1:** Μέσοι όροι των βαρέων μετάλλων (Cr),(Ni),και (Co) στα επιφανειακά ιζήματα και στην *Cymodocea nodosa* στην Συκιά Χαλκιδικής.

Στο **γράφημα 5.2** παρουσιάζονται οι μέσοι όροι (Μ.Ο) των βαρέων μετάλλων (Cr), (Ni) και (Co) για τα επιφανειακά ιζήματα και την *Cymodocea nodosa* για την περιοχή των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας. Παρατηρείται ότι το περιεχόμενο των αναλυθέντων χημικών στοιχείων είναι υψηλότερο στα ιζήματα απ'ότι στη *C. nodosa*. Το περιεχόμενο στα ιζήματα σε φθίνουσα σειρά είναι Cr>Ni>Co καθώς και για την *Cymodocea nodosa* σε φθίνουσα σειρά είναι Ni>Cr>Co.



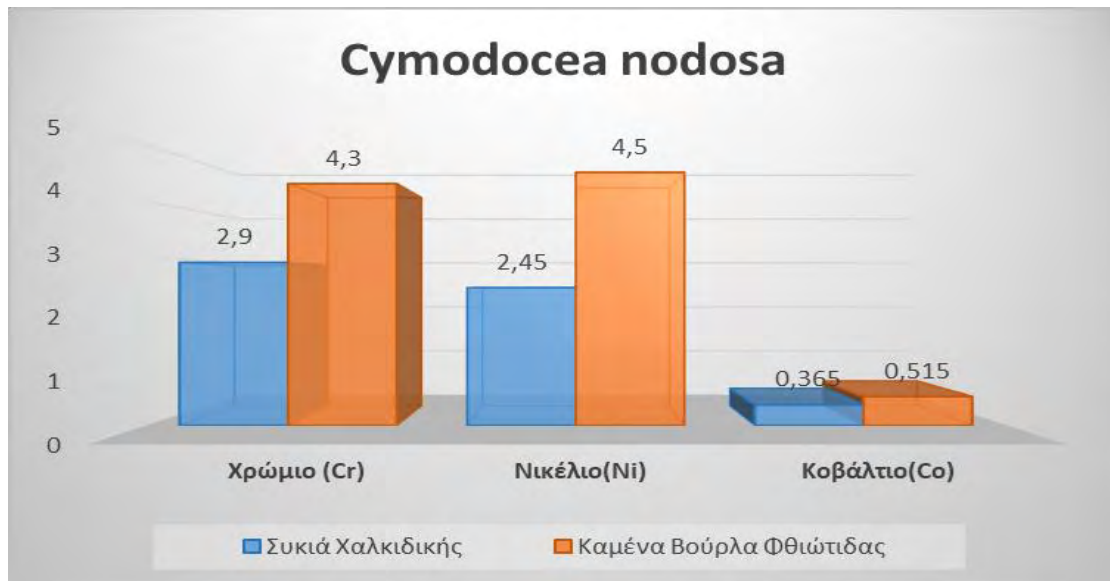
**Γράφημα 5.2:** Μέσοι όροι των βαρέων μετάλλων (Cr),(Ni),και (Co) στα επιφανειακά ιζήματα και στην *Cymodocea nodosa* στα Καμένα Βούρλα Φθιώτιδας.

Στο **γράφημα 5.3** παρουσιάζονται οι μέσοι όροι (Μ.Ο) των βαρέων μετάλλων (Cr),(Ni),και (Co) για τα επιφανειακά ιζήματα της Συκιάς Χαλκιδικής και των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας. Παρατηρείται ότι το περιεχόμενο των αναλυθέντων χημικών στοιχείων είναι υψηλότερο στα ιζήματα των Καμένων Βούρλων σε σχέση με της Συκιάς. Επίσης το περιεχόμενο στα ιζήματα της Συκιάς σε φθίνουσα σειρά είναι Cr>Ni> Co καθώς και στα ιζήματα των Καμένων Βούρλων σε φθίνουσα σειρά είναι Cr>Ni> Co.



**Γράφημα 5.3:** Μέσοι όροι των χημικών στοιχείων Cr, Ni, Co στα ιζήματα Συκιάς Χαλκιδικής και Καμένα Βούρλα

Στο **γράφημα 5.4** παρουσιάζονται τα μεγέθη των μέσων όρων (Μ.Ο) των βαρέων μετάλλων (Cr),(Ni),και (Co) για τα θαλάσσια φανερόγαμα *Cymodocea nodosa* στην περιοχή της Συκιά Χαλκιδικής και των Καμένα Βούρλα Φθιώτιδας. Παρατηρείται ότι το περιεχόμενο των αναλυθέντων χημικών στοιχείων είναι υψηλότερο στη *Cymodocea nodosa* των Καμένων Βούρλων σε σχέση με την Συκιά. Επίσης το περιεχόμενο της *Cymodocea nodosa* στην Συκιά Χαλκιδικής σε φθίνουσα σειρά είναι Cr>Ni>Co καθώς και της *Cymodocea nodosa* στα Καμένα Βούρλα Φθιώτιδας σε φθίνουσα σειρά είναι Ni>Cr>Co.



**Γράφημα 5.4:** Μέσοι όροι των χημικών στοιχείων Cr, Ni, Co στη *Cymodocea nodosa* της Συκιάς Χαλκιδικής και των Καμένων Βούρλων.

### 5.1. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΣΥΚΙΑΣ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΚΑΜΕΝΩΝ ΒΟΥΡΛΩΝ ΦΘΙΩΤΙΔΑΣ.

Στην ενότητα γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων των προηγούμενων γραφημάτων και παρουσιάζονται οι αριθμοί και τα ποσοστά των δειγμάτων των περιοχών ερευνάς μας που υπερβαίνουν τα όρια των κριτηρίων ποιότητας (Sediment Quality Guidelines \_ SQGs) στα βαρέα μέταλλα Cr (χρώμιο), Ni (νικέλιο), Co (κοβάλτιο) σε σχέση με την τοξικολογική τους δράση κατά Long&Morgan(1991), Smithetal. (1996) και Persaud et al. (1993). Παράλληλα θα δοθούν και πληροφορίες από τη βιβλιογραφία σχετικά με τις συγκεντρώσεις του Cr, Ni και Co ιζημάτων από διάφορες περιοχές της Ελλάδας και της Μεσογείου. Τέλος θα παρουσιαστούν και οι συγκεντρώσεις από τα ιζήματα της Συκιάς Χαλκιδικής και των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας.





**Πίνακας 5.1:** Αριθμός δειγμάτων των επιφανειακών ιζημάτων της Συκιάς Χαλκιδικής που υπερβαίνουν τις τιμές των ERM-ERL , PEL-LEL και SEL- TEL.

	Μέσος όρος /εύρος τιμών	ERM	ERL	PEL	TEL	SEL	LEL	Αριθμός Δειγμάτων >ERM	% Δείγματα >ERM	Αριθμός Δειγμάτων > ERL	% Δείγματα > ERL	Αριθμός Δειγμάτων > PEL	% Δείγματα >PEL	Αριθμός Δειγμάτων >TEL	% Δείγματα > TEL	Αριθμός Δειγμάτων > SEL	% Δείγματα > SEL	Αριθμός Δειγμάτων > LEL	% Δείγματα >LEL
<b>Cr</b>	28 (27-29)	145	80	90	37,3	110	26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	100
<b>Ni</b>	17,9 (17,3-18,5)	50	30	36	18	75	16	0	0	0	0	0	0	4	44,5	0	0	9	100
<b>Co</b>	10,15 (9,5-10,8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- **ERM** (Effect Range Median – Μέσο επίπεδο επίδρασης) (Long and Morgan 1991)
- **ERL** (Effect Range low – Χαμηλό επίπεδο επίδρασης) (Long and Morgan 1991)
- **PEL** (Probable Effect Level – Πιθανό επίπεδο επίδρασης) (Smith et al. 1996)
- **TEL** (Threshold Effect Level – Κατώτατο όριο επίδρασης) (Smith et al. 1996)
- **SEL** (Severe Effect Level- Οριακό επίπεδο πολλαπλής επίδρασης) (Persaud et al. 1993)
- **LEL** (Loewest Effect Level – Οριακό επίπεδο ελάχιστης επίδρασης) (Persaud et al. 1993)

**Πίνακας 5.1.1.:** Αριθμός δειγμάτων των επιφανειακών ιζημάτων των Καμένων Βούρλων που υπερβαίνουν τις τιμές των ERM-ERL , PEL-LEL και SEL-TEL.

	Μέσος όρος /εύρος τιμών	ERM	ERL	PEL	TEL	SEL	LEL	Αριθμός Δειγμάτων >ERM	% Δείγματα >ERM	Αριθμός Δειγμάτων >ERL	% Δείγματα >ERL	Αριθμός Δειγμάτων >PEL	% Δείγματα >PEL	Αριθμός Δειγμάτων >TEL	% Δείγματα >TEL	Αριθμός Δειγμάτων >SEL	% Δείγματα >SEL	Αριθμός Δειγμάτων >LEL	% Δείγματα >LEL
<b>Cr</b>	701,5 (692-711)	145	80	90	37,3	110	26	9	100	9	100	9	100	9	100	9	100	9	100
<b>Ni</b>	237,95 (229-248)	50	30	36	18	75	16	9	100	9	100	9	100	9	100	9	100	9	100
<b>Co</b>	25,65 (25,2-26,1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- **ERM** (Effect Range Median – Μέσο επίπεδο επίδρασης ) (Long and Morgan 1991)
- **ERL** (Effect Range low – Χαμηλό επίπεδο επίδρασης ) (Long and Morgan 1991)
- **PEL** (Probable Effect Level – Πιθανό επίπεδο επίδρασης) (Smith et al. 1996)
- **TEL** (Threshold Effect Level – Κατώτατο όριο επίδρασης) (Smith et al. 1996)
- **SEL** (Severe Effect Level- Οριακό επίπεδο πολλαπλής επίδρασης) (Persaud et al. 1993)
- **LEL** (Loewest Effect Level – Οριακό επίπεδο ελάχιστης επίδρασης ) (Persaud et al. 1993)

## **ΣΥΚΙΑ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ:**

### **Cr (Χρώμιο) :**

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines – SQGs) ERM-ERL (Long&Morgan 1991), PEL-TEL (Smith et al. 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το χρώμιο (Cr) διαπιστώνουμε τα εξής:

1) 9 στα 9 δείγματα στην περιοχή έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου ERM (145 ppm) και του κριτηρίου ERL(80ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και σπάνια θα αναμένουμε δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

2) 9 στα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου PEL (90 ppm) και του κριτηρίου TEL(37,3ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και σπάνια θα αναμένουμε δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

3) 9 στα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου SEL (110ppm). Σε αντίθεση με τα 9/9δείγματα όμως να παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου LEL (26 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μέτρια ρυπασμένα και αναμένονται περιστασιακά δυσμενείς επιδράσεις στην πλειοψηφία των βενθικών οργανισμών

Επομένως, τα ιζήματα της περιοχής έρευνας θεωρούνται σύμφωνα με τους Long & Morgan (1991) και με τους Smith et al.(1996) μη ρυπασμένα, ενώ σύμφωνα με Persaud et al. (1993) θεωρούνται μέτρια ρυπασμένα ως προς το Χρώμιο (Cr).

### **Ni (Νικέλιο):**

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines – SQGs) ERM-ERL (Long&Morgan 1991), PEL-TEL (Smith et al. 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το νικέλιο (Ni) διαπιστώνουμε τα εξής:

1) 9 στα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου ERM (50 ppm) και του κριτηρίου ERL(30ppm) .Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένονται τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

2) 9 στα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου PEL(36 ppm). Σε αντίθεση με 4/9 δείγματα (ποσοστό 44,45%) που παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου TEL (18 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μέτρια ρυπασμένα και αναμένονται περιστασιακά τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς

3)9 στα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου SEL (75ppm). Σε αντίθεση με 9/9

δείγματα (ποσοστό 100%) που παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου LEL (16ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μέτρια ρυπασμένα και αναμένονται περιστασιακά τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

Επομένως, τα ιζήματα της περιοχής έρευνας θεωρούνται σύμφωνα με τους Long & Morgan (1991), με τους Smith et al.(1996) και με τους Persaud et al. (1993) θεωρούνται μέτρια ρυπασμένα ως προς το Νικέλιο (Ni).

#### **Co (Κοβάλτιο):**

Τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines –SQGs) ERM-ERL (Long & Morgan 1991), PEL-TEL (Smith et al. 1996) και LEL- SEL (Persaud et al 1993) δεν περιλαμβάνουν το κοβάλτιο ως περιβαλλοντικά διαβαθμισμένο μέταλλο.

### **ΚΑΜΕΝΑ ΒΟΥΡΛΑ ΦΘΙΩΤΙΔΑΣ**

#### **Cr (Χρώμιο)**

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines – SQGs) ERM-ERL (Long&Morgan 1991), PEL-TEL (Smith et al. 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το χρώμιο (Cr) διαπιστώνουμε τα εξής:

1) 9 στα 9 δείγματα στην περιοχή έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου ERM (145 ppm) και του κριτηρίου ERL (80ppm) . Τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα και αναμένονται τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

2) 9 στα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου PEL (90 ppm) και του κριτηρίου TEL(37,3ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα και αναμένονται τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

3) 9 στα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου SEL (110 ppm) και του κριτηρίου LEL (26 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα και αναμένονται τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

Επομένως, τα ιζήματα της περιοχής έρευνας θεωρούνται σύμφωνα με τους Long & Morgan (1991) και με τους Smith et al.(1996) ρυπασμένα, ενώ σύμφωνα με Persaud et al. (1993) θεωρούνται ρυπασμένα ως προς το Χρώμιο (Cr).

## **Ni (Νικέλιο)**

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines – SQGs) ERM-ERL (Long&Morgan 1991), PEL-TEL (Smith et al. 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το νικέλιο (Ni) διαπιστώνουμε τα εξής:

1) 9 στα 9 δείγματα στην περιοχή έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου ERM (50 ppm) και του κριτηρίου ERL (30ppm) . Τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα και αναμένονται τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

2) 9 στα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου PEL (36 ppm) και του κριτηρίου TEL(18 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα και αναμένονται τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

3) 9 στα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου SEL (75 ppm) και του κριτηρίου LEL (16 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα και αναμένονται τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

Επομένως, τα ιζήματα της περιοχής έρευνας θεωρούνται σύμφωνα με τους Long & Morgan (1991) και με τους Smith et al.(1996) ρυπασμένα, ενώ σύμφωνα με Persaud et al. (1993) θεωρούνται ρυπασμένα ως προς το Νικέλιο (Ni).

#### **Co (Κοβάλτιο):**

Τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines –SQGs) ERM-ERL (Long & Morgan 1991), PEL-TEL (Smith et al. 1996) και LEL-SEL (Persaud et al 1993) δεν περιλαμβάνουν το κοβάλτιο ως περιβαλλοντικά διαβαθμισμένο μέταλλο.

## **5.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ.**

Σε αυτό το σημείο θα δοθεί πίνακας που θα παρουσιάζει διαθέσιμες πληροφορίες από τη βιβλιογραφία αναφορικά με τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα του Cr (χρωμίου), Ni (νικελίου), Co (κοβάλτιου) στα ιζήματα διαφόρων περιοχών της Ελλάδος αλλά και της Μεσογείου. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται επίσης και οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων από τα ιζήματα των περιοχών της Συκιάς Χαλκιδικής και των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας.



<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</b>	<b>Cr(ppm)</b>	<b>Ni(ppm)</b>	<b>Co(ppm)</b>
<b>Συκιά</b>	28 (27-29)	17,9 (17,3-18,5)	10,15 (9,5-10,8)
<b>Καμένα Βούρλα</b>	701,5 (692-711)	237,95 (228,5-247,4)	25,65 (23,2-26,1)
<b>Παγασητικός Κόλπος<sup>1</sup></b>	210 (66-463)	139 (35-272)	19 (7-29)
<b>Aegean Sea<sup>2</sup></b>	84 (55-119)	117 (70-217)	-
<b>Porto di Bagnoli<sup>3</sup></b>	-	8 (3-25)	7 (3-25)
<b>North Adriatic Sea<sup>4</sup></b>	31 (15-64)	36 (16-59)	12 (8-15)
<b>Gulf Vermice<sup>5</sup></b>	(4-12)	(12-51)	(6-14)
<b>Adriatic Sea<sup>6</sup></b>	10-222	20-35	-
<b>Cisillia basin<sup>7</sup></b>	457	269	-
<b>Aegean sea<sup>8</sup></b>	137	77	-
<b>ΝΑ Αττική-Κέα-Μακρόνησος<sup>9</sup></b>	54 (3-138)	42 (3-140)	7 (2-35)
<b>Ελληνικό Ηφαιστειακό τόξο<sup>10</sup></b>	-	38 (2-140)	10 (1-27)
<b>Κόλπος Ιθάκης<sup>11</sup></b>	225 (117-383)	128 (102-150)	16 (6-28)
<b>Κόλπος Αργοστολίου<sup>12</sup></b>	90 (1-205)	47 (6-106)	7 (1-24)
<b>Αμβρακικός κόλπος<sup>13</sup></b>	181 (113-207)	112 (89-438)	29 (15-23)
<b>Βόρεια Λέσβος<sup>14</sup></b>	106	54	-
<b>Ιζήματα Αβαθών Θαλασσών<sup>15</sup></b>	60	35	13

**Πίνακας 5.2:** 1)Σκόρδας et al., 2009. (2) Friligos et al., 1998. (3) Sharp & Nardi, 1987. (4) Guerzoni et al., 1984. (5) Donazololo et al., 1981. (6) Paul & Meischner, 1979. (7) Shaw & Bush, 1978. (8) Smith & Cronan, 1975. (9) Ζωτιάδης, 2004. (10) Hodkinson et al., 1994. (11) Αλεξανδροπούλου, 1991. (12) Αλεξανδροπούλου, 1991. (13) Φιλιππάκη, 2002. (14) Kelepertsis et al., 1995. (15) Wedepohl, 1969,1978.

## ΣΥΚΙΑ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις του χρωμίου (**Cr**) στα ιζήματα της Συκιάς Χαλκιδικής με αντίστοιχες συγκεντρώσεις ιζημάτων του ελλαδικού χώρου και περιοχών της Μεσογείου (**Πιν. 5.2**), διαπιστώνουμε ότι το χρώμιο (**Cr**) εμφανίζει χαμηλότερο μέσο όρο συγκεντρώσεων από όλες τις περιοχές.

Οι συγκρίσεις των μετρήσεων του νικελίου (**Ni**) **Πιν (5.2)**, της Συκιάς Χαλκιδικής με άλλες περιοχές έδειξαν πως είναι μικρότερος ο μέσος όρος της από την περιοχή Porto di Bagnoli (Sharp & Nardi, 1987). Επίσης οι συγκεντρώσεις του νικελίου (**Ni**) της Συκιάς Χαλκιδικής έδειξαν ότι ο μέσος όρος είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τις περιοχές Παγασητικός Κόλπος (Σκόρδας et al., 2009), Aegean sea (Friligos et al., 1998), North Adriatic Sea (Guerzoni et al., 1984), Cisillia basin (Shaw & Bush, 1978), Aegean sea (Smith & Cronan, 1975), NA Αττική-Κέα-Μακρόνησος (Ζωτιάδης, 2004), Ελληνικό Ηφαιστειακό τόξο (Hodkinson et al., 1994), Κόλπος Ιθάκης (Αλεξανδροπούλου, 1991), Κόλπος Αργοστολίου (Αλεξανδροπούλου, 1991), Αμβρακικός κόλπος (Φιλιππάκη, 2002), Βόρεια Λέσβος (Kelepertsis et al., 1995), Ιζήματα Αβαθών Θαλασσών (Wedepohl, 1969, 1978).

Τέλος οι συγκρίσεις των συγκεντρώσεων του κοβαλτίου (**Co**) στη περιοχή της Συκιάς Χαλκιδικής με άλλες περιοχές μας εξήγαγε το συμπέρασμα πως είναι μικρότερος ο μέσος όρος της από τις περιοχές Καμένα Βούρλα ,Παγασητικός Κόλπος (Σκόρδας et al., 2009), North Adriatic Sea (Guerzoni et al., 1984), Κόλπος Ιθάκης (Αλεξανδροπούλου, 1991), Αμβρακικός κόλπος (Φιλιππάκη, 2002), Ιζήματα Αβαθών Θαλασσών (Wedepohl, 1969, 1978). Παράλληλα παρουσιάζει μεγαλύτερο μέσο όρο συγκέντρωσης από τις περιοχές Porto di Bagnoli (Sharp & Nardi, 1987), NA Αττική-

Κέα-Μακρόνησος (Ζωτιάδης, 2004), Ελληνικό Ηφαιστειακό τόξο (Hodkinson et al., 1994), Κόλπος Αργοστολίου (Αλεξανδροπούλου, 1991).

## **ΚΑΜΕΝΑ ΒΟΥΡΛΑ ΦΘΙΩΤΙΔΑΣ**

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις χρωμίου (**Cr**) στα ιζήματα των Καμένων Βουρλών Φθιώτιδας με αντίστοιχες συγκεντρώσεις ιζημάτων του ελλαδικού χώρου και περιοχών της Μεσογείου **Πιν (5.2)**, διαπιστώνουμε ότι ο μέσος όρος συγκεντρώσεων του χρωμίου (**Cr**) είναι υψηλότερος στην περιοχή μελέτης σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές .

Οι συγκρίσεις των μετρήσεων του νικελίου (**Ni**) **Πιν (5.2)**, των Καμένων Βούρλων με άλλες περιοχές έδειξαν πως ο μέσος όρος είναι μικρότερος από την περιοχή Cisillia basin (Shaw & Bush, 1978), ενώ ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων του νικελίου εμφανίζεται μεγαλύτερος σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές του Ελλαδικού χώρου και τις Μεσογείου.

Όσον αναφορά το κοβάλτιο (**Co**) οι συγκρίσεις των συγκεντρώσεων του στην περιοχή των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας με άλλες περιοχές μας εξήγαγε το συμπέρασμα πως είναι μικρότερος ο μέσος όρος του σε σχέση με στον Αμβρακικό κόλπος (Φιλιππάκη, 2002), ενώ μεγαλύτερος είναι σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές σύγκρισης.

## 6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την έρευνα προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Το περιεχόμενο Cr, Ni και Co στα ιζήματα στην περιοχή της Συκιάς Χαλκιδικής είναι κατά πολύ υψηλότερο σε σχέση με το περιεχόμενο στα φανερόγραμμα στην ίδια περιοχή.
- Επίσης, το περιεχόμενο Cr, Ni και Co στα ιζήματα στην περιοχή των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας είναι κατά πολύ υψηλότερο σε σχέση με το περιεχόμενο στα φανερόγραμμα στην ίδια περιοχή.
- Στα θαλάσσια φανερόγραμμα (*C.nodosa*) και των δυο περιοχών οι μέσοι όροι δε διαφέρουν σημαντικά και αυτό γιατί φαίνεται ότι υπάρχει “ελεγχόμενη” άμεση απορρόφηση των χημικών στοιχείων από τα ιζήματα των περιοχών αυτών.
- Το περιεχόμενο του **Cr** και **Ni** στα ιζήματα στην περιοχή των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας είναι κατά πολύ υψηλότερο από ότι στην περιοχή της Συκιάς Χαλκιδικής. Ενώ το περιεχόμενο **Co** στα ιζήματα στην περιοχή της Συκιάς Χαλκιδικής είναι ελαφρώς χαμηλότερο σε σχέση με το αντίστοιχο στην περιοχή των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας.
- Επίσης φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις των Cr, Ni και Co στα θαλάσσια φανερόγραμμα (*C.nodosa*) κυμαίνονται σε παρόμοια ποσοστά με ελαφρώς

υψηλότερα επίπεδα των Cr , Ni και Co στην περιοχή των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας από το αντίστοιχο της Συκιάς Χαλκιδικής.

- Οι συγκεντρώσεις του Cr, Ni και Co στην περιοχή της Συκιάς Χαλκιδικής για τα ιζήματα και για τα θαλάσσια φανερόγαμα (*C.nodosa*) κατά φθίνουσα σειρά είναι Cr>Ni>Co .
- Τέλος οι συγκεντρώσεις του Cr, Ni και Co στην περιοχή των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας για τα ιζήματα κατά φθίνουσα σειρά είναι Cr>Ni>Co, ενώ για τα θαλάσσια φανερόγαμα (*C.nodosa*) είναι Ni>Cr>Co.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ξενόγλωσση

- Caye G., & Meinesz A. (1985). Observations on the vegetative development, flowering and seeding of, *Cymodocea nodosa* (UCRIA) Ascherson on the Mediterranean coasts of France. *Aquatic Botany*, 22:277-279.
- Costanza, R. & Folke, C. in *Nature's Services: Societal Dependence on Natural Ecosystems* (ed. Daily, G.) 49-70 (Island, Washington DC, 1997).
- Dean, W.E. Leinen, M., and Stow, D.A.V. 1985. "Classification of deep sea, fine-grained sediments" *Journal of Sedimentary Petrology*, 55, 250-256.
- Donazzolo, R., Merlin, H., Vitturi, M., Orio, A., Pavoni, B., Perin, G. & Rabitti, S., 1981. Heavy metals contamination in surface sediments from the Gulf of Venice. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 12, pp. 417-425.
- Ewing, M., Carpenter, G., Windisch, C., 1973. "Sediment distribution in the oceans: The Atlantic" *Geological Society of America Bulletin*, 84, 71-88.
- Friligos, N., Moriki, A., Sklivagou, E., Krasakopoulou, E. & Hatzianestis, I., 1998. Geochemical characteristics of the surficial sediments of the Aegean Sea. 35th CIESM Congress Proceedings, Dubrovnik (Croatie), vol. 35(1), pp 260-261. ▪
- Guerzoni, S., Frigani, M., Giordani, P. & Frascani, F., 1984. Heavy metals in sediments from different environments of a Northern Adriatic Sea Area, Italy. *Environ. Geol. Water Sci.*, vol. 6, no 2, pp. 111-119
- Hartog C.D (1970) *The sea-grasses of the World* VerL· K Ned Akad.
- Hemming, M.A. and Duarte, C.M. (eds) 2000. *Seagrass Ecology*. Cambridge University Press, 298pp
- Hodkinson, R.A., Cronan, D.S., Varnavas S. & Perissoratis, C., 1994. Regional Geochemistry of Sediments from the Hellenic Volcanic Arc in Regard to Submarine Hydrothermal Activity. *Marine Georesources and Geochronology*, Vol. 12, pp 83-129.

- Kelepertsis, A.E., & Andrinopoulos, A.D.,1995. Sediment provenance from geochemistry-recent sediments of Lesvos island. *Annal. Geol. Des pays Hell.*, 1e serie, T. XXXVI, pp 117-135
- Issac R.A.,and Kerber J.D., 1971. p 27 In: Instrumental methods for analysis of soil and plant tissue. Walsh, L.M. (ed). Soil Society of America, Madison, Wisconsin, USA
- Malea P. (1993). Bioaccumulation of Aluminium in the seagrasses *Cymodocea nodosa* (Ucria) Aschers, and *Posidonia oceanica* (L.) Delile in microalgae of the Gulf of the Antikyra (Greece). *Bot. Mar.* 36: 423-431.
- Malea P., & Haritonidis S. (1994). Local Distribution and Seasonal Variation of Fe, Pb, Zn, Cu, Cd, Na, K, Ca, and Mg Concentrations in the Seagrass *Cymodocea nodosa* (UCRIA) ASCHERS. in the Antikyra Gulf, Greece. *Marine Ecology*, 16 ( I ) : 41-56
- Moore J.W. and S. Ramamoorthy, (1984) 'Heavy Metals in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment, Springer-Verlag, New York. [Covers As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, and Zn]
- Paul, J. & Meischner, D., 1979. Heavy metal analysis of sediments from the Adriatic Sea. *Senkemb. Marit.*, vol.8, pp. 91-102
- Peduzzi, P., & A. Vukovic, (1990). Primary production of *Cymodocea nodosa* in the Gulf of Trieste(Northern Adriatic Sea): a comparison of methods. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 64: 197-207
- Sharp, W.E. & Nardi, G., 1987. A study of the Heavy Metal Pollution in the Bottom Sediments at Porto Di Bagnoli (Naples), Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 29, pp. 31-48.
- Shaw, H.F. & Bush, P.R., 1978. The mineralogy and geochemistry of the recent surface sediments of the Cicilia Basin, Northeast Mediterranean. *Marine Geology*, vol. 27, pp. 768-784.
- Smith, P.A., & Cronan, D.S., 1975. Chemical composition of Aegean sea sediments. *Marine Geology*, 18, M7-M11.
- Smith S.L, MacDonald D.D, Keenleyside K.A., Ingersoll C.G., Field J. (1996) Apreliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *Journal Great Lakes Research*, 22:624–638.

- Terrados J., Ros J., 1992 ‘Growth and primary production of *Cymodocea nodosa* (Ucria) Ascherson in a Mediterranean coastal lagoon: The Mar Menor (SE Spain)’ *Aquatic Botany* 43(1):63-74.

## Ελληνική

- Αργυράκη Α., 2007. Σημειώσεις Αναλυτικής Γεωχημείας, ΕΚΠΑ, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας.
- Βαβίζος Γ. και Μερτζάνης Α. (2003) Περιβάλλον - Μελέτες περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2η έκδοση, συμπληρωμένη και τροποποιημένη Αθήνα.
- Βαλαβανίδης Αθ.(2000) Βασικές αρχές περιβαλλοντικής χημείας οικοτοξικολογίας και εκτίμησης οικολογικού κινδύνου. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών. Αθήνα.
- Ζαχαρίας, Ι., Κουτσικόπουλος, Κ., Παπαθεοδώρου, Γ., και Φερεντίνος, Γ. 2004. “Φυσικό Περιβάλλον και Ρύπανση-Το θαλάσσιο περιβάλλον ως αποδέκτης αποβλήτων” Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα.
- Ζωτιάδης, Β., 2004. Γεωχημικά χαρακτηριστικά των επιφανειακών θαλάσσιων ιζημάτων της Νοτιοανατολικής Αττικής, Κέας και Μακρονήσου με έμφαση στην καταγραφή της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα ως αποτέλεσμα των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών δραστηριοτήτων της Λαυρεωτικής, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
- Μαλεφάκης Γ. (1998) Ποιότητα επιφανειακών και υπογείων νερών. Α σελ. 12-61, 112- 131, 208-222, 253-260
- Φιλιππάκη, Ε.Δ., 2002. Ιζηματολογική και γεωχημική μελέτη των επιφανειακών ιζημάτων του Αμβρακικού κόλπου. Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών. Αθήνα, σελ. 201.
- Φυτιάνος, Κ. & Σαμανίδου, Β. (1988). Η Ρύπανση των Θαλασσών. Θεσσαλονίκη: University Studio Press.
- Σκόρδας Κ., Λόλας Α., Εξαδάκτυλος Α., Βαφείδης Δ. (2015), Περιεχόμενο βαρέων μετάλλων στη *Cymodocea Nodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870) και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα, σε επιλεγμένες περιοχές του Αιγαίου, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας Και Υδάτινου Περιβάλλοντος.
- Τζούνη Α.(2011) Βαρέα μέταλλα και άλλα τοξικά στοιχεία στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας Και Υδάτινου Περιβάλλοντος.
- Harris Daniel C. (2011) Ατομική φασματοσκοπία. Στο: Ποσοτική Χημική Ανάλυση. Τόμος Β’. Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.



