

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

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

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

ΗΛΙΑΔΗΣ ΜΙΧΑΗΛ

ΛΑΜΠΑΔΑΡΗΣ ΓΙΑΝΝΗΣ

ΝΤΑΝΑΒΑΡΑΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΒΟΛΟΣ 2017

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

GRADUATE BACHELOR'S THESIS

**«Cu, Pd, Zn content in *Cymodocea nodosa* (Ucria) (Ascherson,1870)
and in adjacent surface sediments in seagrass of Sukia Chalkidikis
and Kamena Voyrla Fthiotida».**

IIADISMICHALIS

LAMPADARIS COSTANTINOS

DANAVARAS NIKOLAOS

VOLOS 2017

«Περιεχόμενο Χαλκού, Μολύβδου και Ψευδαργύρου 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, Τμήμα Γεωπονίας
ιχθυολογίας και υδάτινου Περιβάλλοντος (Επιβλέπων)**
- 2. Εξαδάκτυλος Αθανάσιος, Αναπληρωτής Καθηγητής, 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 του καθοδήγηση και τη διαρκή υποστήριξή του, τόσο κατά τη διεξαγωγή του πειράματος όσο και κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστούμε επίσης τον κ. Εξαδάκτυλο Αθανάσιο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας μέλος της εξεταστικής επιτροπής μας, για τις χρήσιμες συμβουλές του και την καθοδήγησή του καθ' όλα τα στάδια διεκπεραίωσης της εργασίας. Τον Δρ. Λόλα Αλέξιο, Μεταδιδάκτορα του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας για τη συνεισφορά του στη συλλογή των δειγμάτων και γενικότερα για όλη τη διαδικασία σχετικά με τις καταδύσεις που πραγματοποιήθηκαν.

Εκφράζουμε τις ευχαριστίες μας στις οικογένειές μας για τη συμπαράσταση, βοήθεια και στήριξη καθ' όλο το χρονικό διάστημα των σπουδών μας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή διπλωματική εργασία αποτελεί μια γεωχημική έρευνα στη *Cymodocea nodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870) και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα, σε θαλάσσια λιβάδια της περιοχής της Συκίας Χαλκιδικής και των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας. Αντικείμενο της εργασίας ήταν ο προσδιορισμός και η αξιολόγηση του περιεχόμενου των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα και στη *Cymodocea nodosa* αυτών των περιοχών προκειμένου να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα για την πιθανή ρύπανση της περιοχής καθώς και την πιθανή προέλευση των χημικών στοιχείων, φυσική ή ανθρωπογενής.

Οι αναλύσεις έγιναν με τη μέθοδο της φασματομετρίας μάζας με επαγωγική σύζευξη πλάσματος ως πηγή ιονισμού (ICP-MS). Η έρευνα επικεντρώθηκε σε 3 στοιχεία Cu, Pb, Zn που μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα τοξικότητας σε θαλάσσιους οργανισμούς. Η συλλογή των δειγμάτων έγινε από εννέα διάφορα σημεία τόσο για τα επιφανειακά ιζήματα όσο και για το *Cymodocea nodosa*.

Επίσης οι αναλύσεις των χημικών στοιχείων επαναλήφθηκαν και στο εργαστήριο Ωκεανογραφίας του τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) και το περιεχόμενο των αναλυθέντων χημικών στοιχείων δεν διέφερε περισσότερο του 10%.

Επίσης εφαρμόσαμε 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 Cu, Pb και Zn. Επιπρόσθετα τα συγκρίναμε με αντίστοιχα στοιχεία συγκεντρώσεων Cu, Pb και Zn στα ιζήματα άλλων περιοχών.

Διενεργήθηκε μια σύγκριση ιζημάτων με άλλες περιοχές της Ελλάδας και της Μεσογείου όπου εξάγαμε χρήσιμα συμπεράσματα για τα επίπεδα συγκεντρώσεων Cu, Pb και Zn.

Συμπερασματικά το περιεχόμενο Cu, Pb και Zn στα ιζήματα στην περιοχή της Συκιάς και των Καμένων Βούρλων είναι κατά πολύ αυξημένο από ότι στα φανερόγραμμα στις ίδιες περιοχές.

Το περιεχόμενο Zn και Pb στα ιζήματα στην περιοχή της Συκιάς είναι κατά πολύ αυξημένο από ότι στην περιοχή των Καμένων Βούρλων. Ενώ το περιεχόμενο Cu στα ιζήματα στην περιοχή των Καμένων Βούρλων είναι αυξημένο με τα αντίστοιχα στην περιοχή της Συκιάς.

Αντιθέτως το περιεχόμενο Zn και Pb στα φανερόγραμμα στην Συκιά είναι σχεδόν στα ίδια επίπεδα με τα αντίστοιχα στην περιοχή των Καμένων Βούρλων. Το μόνο που εμφανίζει μια σχετικά πιο αυξημένη συγκέντρωση είναι ο χαλκός(Cu) στην περιοχή των Καμένων Βούρλων έναντι της Συκιάς.

Περιεχόμενα

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
1.1. Γενικά.....	9
1.2. Η προέλευση των μετάλλων και οι ρύποι του περιβάλλοντος.....	10
1.3. Βαρέα μέταλλα.....	10
1.3.1. Βιοχημικός ρόλος βαρέων μετάλλων.....	13
1.3.2.Χαλκός (Cu).....	14
1.3.3.Μόλυβδος (Pb).....	16
1.3.4.Ψευδάργυρος (Zn).....	18
1.4. Τρόποι πρόσληψης των μετάλλων.....	20
1.5. Ιζήματα.....	22
1.6. Ευτροφισμός.....	25
1.7.Θαλάσσια Φανερόγαμα (<i>CymodoceaNodosa</i>).....	27
2.ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	30
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	31
3.1 Περιοχή έρευνας.....	31
3.2 Δειγματοληψία.....	32
3.3. Μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων.....	34
3.3.1. Προσδιορισμός μετάλλων.....	34
3.3.1.1 Ατομική απορρόφηση.....	34
3.3.1.2. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS).....	39
3.3.1.3. Ατομική απορρόφηση σε φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace GFAAS).....	40
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	44
5.ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	47
5.1. Σχολιασμός περιβαλλοντικής επιβάρυνσης ιζημάτων της Συκιάς Χαλκιδικής και των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας.....	50
5.2 Σύγκριση ιζημάτων με άλλες περιοχές της Ελλάδας και της.....	59
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	63
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	64
8. ABSTRACT.....	69

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Γενικά

Αποτέλεσμα της μακροχρόνιας ανθρώπινης επέμβασης στα φυσικά οικοσυστήματα είναι η ρύπανση του περιβάλλοντος, με την ευρεία έννοια της, η οποία περιλαμβάνει τη ρύπανση των διαφόρων βιολογικών συστατικών των φυσικών στοιχείων του πλανήτη. Ως ρύπανση ορίζεται η παρουσία στο περιβάλλον ρύπων, 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 και στα οικοσυστήματα ή υλικές ζημιές και γενικά να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις του(Τάχος Α.,1995).Η ρύπανση μπορεί να προέρχεται από φυσικά ή ανθρωπογενή αίτια. Στα φυσικά αίτια συμπεριλαμβάνονται οι εκρήξεις ηφαιστειών, οι υποθαλάσσιες αναβλύσεις λάβας, πετρελαίου και φυσικών αερίων, ενώ στα ανθρώπινα, η αστική ρύπανση, η βιομηχανική και η αγροτική. Τα ανθρώπινα αίτια 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.

1.2. Η προέλευση των μετάλλων και οι ρύποι του περιβάλλοντος

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα αποτελεί ένα από τα σύγχρονα προβλήματα της ανθρωπότητας, καθώς διαταράσσει τις φυσικές ισορροπίες και δημιουργεί αρκετά προβλήματα υγείας στον ανθρώπινο οργανισμό. 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 στερεού φλοιού της Γης. Λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας, υψηλά επίπεδα μετάλλων έχουν εισέλθει στο περιβάλλον με αποτέλεσμα να διαταράσσονται οι ισορροπίες του.

1.3. Βαρέα μέταλλα

Σαν βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5,0 gr/cm³ (Förstner and Wittman, 1983) ή κατά άλλους, σχετική ατομική μάζα (ατομικό βάρος) μεγαλύτερη από 20, που είναι η σχετική ατομική μάζα του Ca (Mason, 1991). Από την ομάδα αυτή εξαιρούνται τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες. Ορισμένα από τα μέταλλα και τα τοξικά στοιχεία θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος. Κι αυτό επειδή δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν στο περιβάλλον και πολλές φορές βιοσυσσωρεύονται. Στην κατηγορία αυτή των στοιχείων ανήκουν κυρίως τα βαρέα μέταλλα, π.χ. υδράργυρος, κάδμιο, μόλυβδος, χρώμιο, βανάδιο, νικέλιο, χαλκός κ.α. και τα τοξικά στοιχεία αρσενικό, σελήνιο, τελλούριο.

Πολλά από τα παραπάνω στοιχεία είναι απαραίτητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις για την κανονική ανάπτυξη των ζώντων οργανισμών, και είναι γνωστά ως ολιγοστοιχεία

ή ιχνοστοιχεία. Συγκεκριμένα, ως ιχνοστοιχεία αναφέρονται τα στοιχεία με συγκέντρωση κάτω του 0,1 % στη λιθόσφαιρα ή με συγκέντρωση μικρότερη του 1 ppm(μg/ml) στο θαλασσινό νερό, ενώ από άλλους έχει προταθεί σαν ορισμός η περιοχή συγκεντρώσεων 0,05 έως 50 nM στο θαλασσινό νερό. Η έλλειψη τους προκαλεί διάφορες παθήσεις. Αντίθετα, όταν τα στοιχεία αυτά βρεθούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις γίνονται τοξικά και επικίνδυνα. Γίνεται, λοιπόν, φανερό ότι ο προσδιορισμός τους σε διάφορα περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον έλεγχο της ρύπανσης του περιβάλλοντος. (Θ. Κουϊμτζής και αλ., 2004).

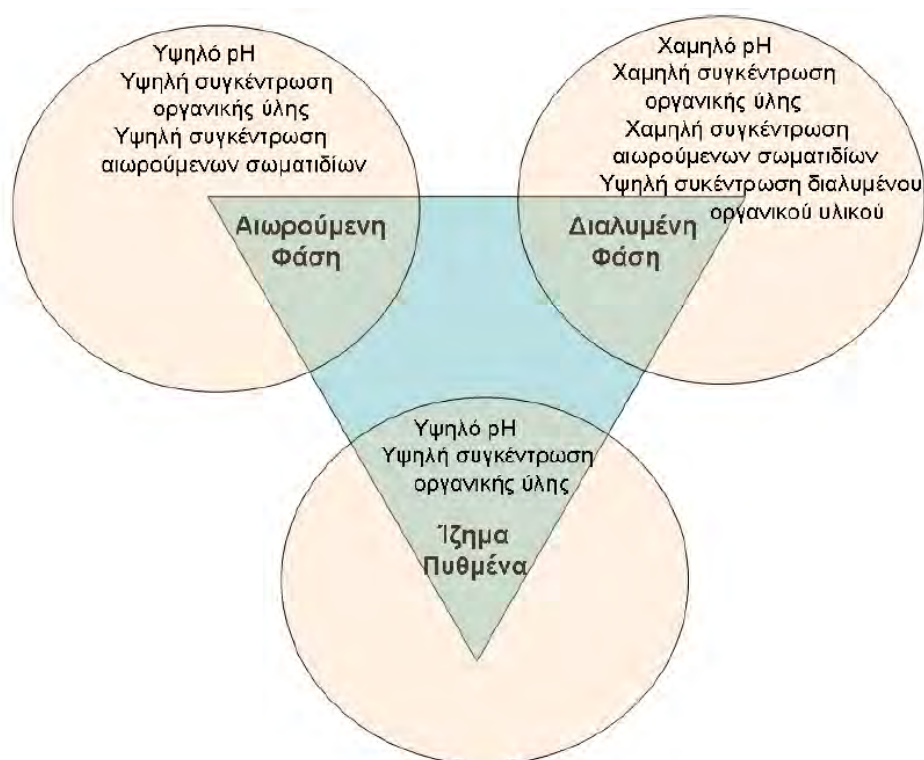
Τα βαρέα μέταλλα εμφανίζονται στα παράκτια υδατικά συστήματα σε διαλυμένη φάση, σε αιωρούμενη φάση, στα ιζήματα πυθμένα και στους υδρόβιους οργανισμούς. Οι κύριες διεργασίες μετασχηματισμού τους περιλαμβάνουν τη προσρόφηση, τη συμπλοκοποίηση, τη κατακρήμνιση και τη βιολογική πρόσληψη. Η προσρόφηση είναι συνήθως η κυρίαρχη διεργασία καθώς τα μέταλλα έχουν τη τάση συμμετοχής τους στα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου, τη προσρόφησή τους από το οργανικό υλικό και τα λεπτόκοκκα αιωρούμενα όπως η ιλύς και η άργιλος. Αυτό σημαίνει ότι τα βαρέα μέταλλα τείνουν να συσσωρεύονται στα ιζήματα πυθμένα. 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 αυξάνει 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.

Επιπλέον, 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.

Εικόνα 1.1: Φάσεις βαρέων μετάλλων



Τα βαρέα μέταλλα έχουν υψηλή περιβαλλοντική σημασία καθώς τείνουν να συσσωρεύονται στους έμβιους οργανισμούς των παράκτιων υδατικών συστημάτων. 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.

1.3.1. Βιοχημικός ρόλος βαρέων μετάλλων

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.

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. Τα βαρέα μέταλλα για τα οποία δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα κάποια θετική επίδραση στη ζωή θεωρούνται μη απαραίτητα.

1.3.2.Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός βρίσκεται στην πρώτη δευτερεύουσα ομάδα του Περιοδικού Συστήματος με αριθμούς οξείδωσης +1 και +2 και είναι στοιχείο μετάπτωσης. Στο φλοιό της Γης η μέση συγκέντρωση του είναι 50 μg/g. Ο χαλκός απαντάται ως αυτοφυής, αλλά συνήθως βρίσκεται ενσωματωμένος σε ορυκτά, όπως ο χαλκοπυρίτης CuFeS_2 . Η επιφανειακή οξείδωση των ορυκτών του οδηγεί σε απελευθέρωση του ιόντος Cu^{2+} , το οποίο μπορεί να είναι ενωμένο με ανθρακικά και οξείδια. Ο χαλκός έχει πολλές εφαρμογές στην καθημερινή ζωή. Χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες, επιμεταλλώσεις, σωληνουργίες, συρματοουργίες, στην κατασκευή ελαστικών, βιομηχανίες χημικών προϊόντων και λιπασμάτων. Επίσης βρίσκεται στο έδαφος, στον αέρα και στο νερό λόγω φυσικών διεργασιών π.χ. από ηφαιστειακές εκρήξεις, από την μεταδιδόμενη μέσω ανέμου σκόνη, από δασικές πυρκαγιές, από την αποσυντιθέμενη βλάστηση, τη φυσική διάβρωση του εδάφους κτλ.(Ανδρέου&Κρουσταλά,2010).

Ο χαλκός εισέρχεται στο θαλάσσιο περιβάλλον από τη διάβρωση των πετρωμάτων και από ανθρώπινες δραστηριότητες μέσω των ποταμών. Βρίσκεται υπό σωματιδιακή μορφή μέσα σε πλέγματα ενώσεων. Κυρίως καταβυθίζεται με μορφή ιζήματος σε κλειστούς κόλπους και παραλιακά νερά διαφορετικά παραμένει σε αιωρούμενη φάση. Η προσρόφηση από τα αιωρούμενα στερεά εξαρτάται και από το pH του θαλασσινού νερού.

Η συγκέντρωση του χαλκού στο νερό δείχνει μεγάλες διακυμάνσεις από περιοχή σε περιοχή ιδιαίτερα στις παραλιακές περιοχές όπου εκχύνονται υφάλμυρα νερά και εκβάλλουν ποταμοί. Το ίδιο ισχύει και για τη συγκέντρωση χαλκού στους

θαλασσίους οργανισμούς. Ιδιαίτερα υψηλές τιμές χαλκού σε όργανα θαλάσσιων οργανισμών οφείλονται στη σύνθεση μεταλλοθεινινών κατά [Moore και Ramamoorthy \(1984\)](#)

Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τη διατήρηση της ζωής και συμμετέχει ενεργότατα σε διάφορους βιοχημικούς κύκλους. Πολλά μεταλλο-ένζυμα απαραίτητα για τη ζωή ποικίλων οργανισμών, έχουν 176 ως κεντρικό μεταλλικό άτομο το χαλκό. Στα αρθρόποδα η αιμοκυανίνη (που περιέχει χαλκό αντί σιδήρου) μεταφέρει Οξυγόνο, άρα ο χαλκός έχει τον ίδιο ρόλο, που έχει ο σίδηρος στην ανθρώπινη αιμογλοβίνη. Οι αντιδράσεις, που επιτελούνται από ένζυμα χαλκού, είναι σημαντικές για την ανάπτυξη συνδετικού ιστού, όπως το κολλαγόνο. Η μεταλλοθειονίνη, που περιέχει πολλές ομάδες -SH, συμπλέκει ισχυρά το χαλκό και αποτελεί μηχανισμό αντιμετώπισης υψηλών συγκεντρώσεων. Βέβαια, σε υψηλές συγκεντρώσεις ο χαλκός είναι τοξικό μέταλλο. Στα υφαλοχρώματα των πλοίων χρησιμοποιείται ο χαλκός για να παρεμποδιστεί η εγκατάσταση και ανάπτυξη θαλάσσιων οργανισμών (anti-fouling). Υψηλές συγκεντρώσεις Cu επηρεάζουν την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού και κατά συνέπεια ολόκληρη την υπόλοιπη τροφική αλυσίδα ([MaleaP.&KevrekidisT. 2014](#)). Ο χαλκός είναι από τα μέταλλα, που υπόκεινται σε πολύ έντονη βιοσυσσώρευση, και πολλές φορές η συγκέντρωσή του σε ορισμένους ιστούς θαλάσσιων οργανισμών, όπως στους σπόγγους και στα κεφαλόποδα, μπορεί να είναι ασύγκριτα υψηλότερη από αυτή του περιβάλλοντος θαλασσινού νερού.

Τέλος, το κοβάλτιο, ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το μολυβδαίνιο, το σελήνιο, ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητα σε χαμηλά επίπεδα ως καταλύτες ενζυμικών δραστηριοτήτων ([Salem et al. 2000](#)). Αντίθετα, οι χημικές ενώσεις μολύβδου και

υδραργύρου είναι οι πλέον επικίνδυνες ακόμα και σε ιχνοστοιχειακές συγκεντρώσεις(Μαλεφάκης 1998).

1.3.3.Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος ανήκει στην ομάδα IVa του Περιοδικού Συστήματος με αριθμούς οξείδωσης +2 και +4. Το συχνότερα απαντούμενο ορυκτό του είναι ο γαληνίτης PbS. Η μέση συγκέντρωση του μολύβδου στα πετρώματα του γήινου φλοιού υπολογίζεται σε 14 mg/kg. Τα φυσικά επίπεδα Pb θα έπρεπε να είναι πολύ χαμηλά, αλλά οι ποσότητες του Pb στο περιβάλλον έχουν πολλαπλασιαστεί εξαιτίας των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Οι μοναδικές ιδιότητες του μετάλλου αυτού (μικρή σκληρότητα, χαμηλό σημείο τήξης, αντίσταση στη διάβρωση, μεγάλη πυκνότητα) έχουν οδηγήσει σε πολλές και ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές. Η κύρια χρήση του μολύβδου είναι στην κατασκευή των συσσωρευτών μολύβδου, που ευθύνονται για το περίπου 70% της κατανάλωσης του μετάλλου. Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται, επίσης, στην θωράκιση κτιρίων από τη ραδιενέργεια, σε ηχομονώσεις, στην κατασκευή σκεπών, στο περίβλημα των ηλεκτρικών καλωδίων, σε επενδύσεις δεξαμενών, σωληνώσεων ή άλλου εξοπλισμού, που χρησιμοποιείται σε χημικές διαδικασίες, σε πυρομαχικά, σε βαφές, στην κεραμική, ως σταθεροποιητικό στα PVC και σε διάφορες εφαρμογές ως βαρίδι.

Ο μόλυβδος κατέχει σημαντικό ρόλο στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Αν και ο ανόργανος μόλυβδος είναι μετρίως τοξικός για τα υδρόβια φυτά και τα ζώα, οι ενώσεις του οργανικού μολύβδου, ιδιαίτερα εκείνες που χρησιμοποιούνται στη

βενζίνη, είναι εξαιρετικά τοξικές για όλες τις μορφές ζωής (Denton et al. 2006). Στην περίοδο των βροχών και στις παράκτιες περιοχές σημειώνεται σημαντική αύξηση μολύβδου στα επιφανειακά νερά, μεγαλύτερη από εκείνη των βαθύτερων θέσεων και αποδίδεται στον αιθυλιούχο μόλυβδο που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα, ένεκα της μεγάλης κίνησης των αυτοκινήτων (Μαλεφάκης 1998). Οι φυσικές εκπομπές μολύβδου στην ατμόσφαιρα (ηφαίστεια, πυρκαγιές δασών, σταγονίδια κυμάτων θαλάσσης, σκόνη εδάφους κλπ) συνεισφέρουν σε αρκετά μικρότερο ποσοστό στην ατμοσφαιρική ρύπανση από μόλυβδο (Βαλαβανίδης 2000). Γενικά πιστεύεται, ότι οι ανθρωπογενείς προσθήκες μολύβδου στις θάλασσες είναι δεκαπλάσιες αυτών, που προέρχονται από την φυσική διάβρωση των πετρωμάτων. Ο μόλυβδος στους ζωικούς και ανθρώπινο οργανισμό συσσωρεύεται σε μεγάλες ποσότητες στους ιστούς και το γάλα. Στο φυτοπλαγκτόν και το ζωοπλαγκτόν, αλλά και σε υδρόβιους οργανισμούς, έχουν διαπιστωθεί συγκεντρώσεις μολύβδου μεγαλύτερες από εκείνες των επιφανειακών νερών (Μαλεφάκης 1998). Αν και ο μόλυβδος θεωρείται υπεύθυνος για σοβαρές βλάβες στην υγεία του ανθρώπου, σε σύγκριση με άλλα μέταλλα, στη θάλασσα δεν είναι ιδιαίτερα τοξικός. Υψηλές συγκεντρώσεις του, μπορούν να συσσωρευτούν από κάποια ζώα χωρίς εμφανή βλάβη (Φυτιάνος 1996).

Αντίθετα στον άνθρωπο, η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων μολύβδου (κυρίως μέσω τυποποιημένων τροφίμων) μπορεί να προκαλέσει διανοητική καθυστέρηση, μείωση της όρασης, ελάττωση της αιμοσφαιρίνης (αναιμία) και άλλες παθήσεις (Μαλεφάκης 1998).

Ο μόλυβδος ακολουθεί όλους τους γνωστούς μηχανισμούς εισόδου στο θαλάσσιο περιβάλλον, αλλά πιο έντονα σε σχέση με άλλα μέταλλα μεταφέρεται μέσω της

ατμόσφαιρας. Για το λόγο αυτό η κάθετη κατανομή μολύβδου παρουσιάζει μέγιστο στα επιφανειακά νερά και ελάχιστο στα μεγαλύτερα βάθη, καθώς ο μολύβδος προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και καταβυθίζεται. Ανήκει στην κατηγορία των *scavenged elements*, όσον αφορά τη συμπεριφορά του στη θάλασσα. Οι ποταμοί τροφοδοτούν τη θάλασσα με μολύβδο σε σωματιδιακές μορφές, σε κολλοειδή διαλυτά σύμπλοκα με οργανικούς υποκαταστάτες και σε ευδιάλυτα ιονικά ζεύγη και σύμπλοκα με ανόργανους υποκαταστάτες. Το συντριπτικά μεγαλύτερο ποσοστό των μορφών αυτών καταβυθίζεται με σωματιδιακές φάσεις στα παράκτια ύδατα και μόνο ένα μικρό μέρος του διαλυτού μολύβδου φθάνει στην ανοιχτή θάλασσα. Στα θαλάσσια ιζήματα μεγάλο ποσοστό του μολύβδου βρίσκεται ενωμένο με οργανικούς υποκαταστάτες και σουλφίδια, ενώ σημαντικό τμήμα του είναι συνδεδεμένο με υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου, καθώς και με ανθρακικά ορυκτά. Ο μολύβδος δεν μετέχει σε κάποια βιολογική διεργασία, ενώ είναι μέταλλο ιδιαίτερα τοξικό.

Τέλος τα επίπεδα μολύβδου στην ατμόσφαιρα παρουσιάζουν διαρκή μείωση την τελευταία δεκαετία λόγω της χρήσης αμόλυβδης βενζίνης (Βαβίζος & Μερτζάνης 2003).

1.3.4. Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος είναι ένα μέταλλο μέτριας αφθονίας στο γήινο φλοιό. Τα θειούχα ορυκτά, όπως ο σφαλερίτης ZnS , είναι οι κύριες γεωλογικές πηγές ψευδαργύρου. Τα ορυκτά αυτά συνήθως συσχετίζονται με άλλα θειούχα ορυκτά μετάλλων, όπως του καδμίου, του μολύβδου και του σιδήρου. Ο ψευδάργυρος, επίσης, βρίσκεται σε βασάλτες, ενώ ενώνεται και με πυριτικά και ανθρακικά ιόντα (σμιθουνίτης - $ZnCO_3$).

Έτσι με την αποσάθρωση και τη διάβρωση του γήινου φλοιού ο ψευδάργυρος μεταφέρεται στο θαλάσσιο περιβάλλον διαμέσου της απόπλυσης του εδάφους, των ποταμών και της ατμοσφαιρικής απόθεσης. Ο ψευδάργυρος συνήθως βρίσκεται στη φύση υπό μορφή θειούχων ορυκτών, ενώ αποτελεί απαραίτητο συστατικό πολλών μεταλλοενζύμων, πρωτεϊνών και της κυτταρικής δομής (Φυτιάνος 1996). Αν και ο ψευδάργυρος δεν είναι ιδιαίτερα τοξικός, είναι ένας ρυπαντής που τον συναντάμε παντού και μερικές φορές απελευθερώνεται στο υδάτινο περιβάλλον σε σημαντικές ποσότητες (Denton et al. 2006). Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως η εξόρυξη και η επεξεργασία των μεταλλευμάτων, καθώς και η χρήση και διάθεση των μετάλλων έχουν προκαλέσει αύξηση στις προσθήκες ψευδαργύρου στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Άλλες πηγές, που περιλαμβάνουν την καύση ορυκτών καυσίμων και την αποτέφρωση αποβλήτων, απελευθερώνουν ψευδάργυρο στην ατμόσφαιρα, ο οποίος μεταφέρεται με ποικίλες οδούς στην θάλασσα. Οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στα νερά σχετίζονται με την πυκνοκατοίκηση και τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου καταλήγουν στο θαλάσσιο περιβάλλον με βιομηχανικά απόβλητα κυρίως χαλυβουργείων, εργοστασίων επιμεταλλώσεων, παραγωγής χάρτου κλπ. (Φυτιάνος 1996). Σε ρυπασμένους κλειστούς κόλπους βρίσκεται κυρίως συνδεδεμένος με ανόργανους, αλλά και οργανικούς υποκαταστάτες. Η σύνδεση αυτή επιτελείται με μηχανισμούς συμπλοκοποίησης, συγκαταβυθίσεως ή ακόμα και με απλή προσρόφηση. Επίσης στο θαλασσινό νερό σε αερόβιες συνθήκες ο ψευδάργυρος τείνει να απελευθερωθεί από την σωματιδιακή ύλη. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της οξειδωσης της οργανικής ύλης και των σουλφιδίων του Zn, του σχηματισμού ιονικών ζευγών με χλωριούχα και συμπλόκων με οργανικούς υποκαταστάτες. Η κάθετη κατανομή του ψευδαργύρου παρουσιάζει πολύ καλή συσχέτιση με αυτή των πυριτικών ιόντων. Έτσι παρατηρείται

αύξηση των συγκεντρώσεών του με το βάθος, κάτι που υποδεικνύει την ύπαρξη μηχανισμού αναγέννησης στα μεγάλα βάθη, όπου η απελευθέρωση του ψευδαργύρου συνδέεται με την αποικοδόμηση του πλαγκτονικού σκληρού σκελετικού υλικού (nutrient type element).

Οι θαλάσσιοι οργανισμοί παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης του Zn, που εξαρτώνται από το είδος και την προέλευση τους, ενώ σε ορισμένους οργανισμούς έχει παρατηρηθεί συνεργιστική δράση του Zn με τη θερμοκρασία και την αλατότητα. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε αυξημένη θνησιμότητα, με αύξηση της θερμοκρασίας και ελάττωση της αλατότητας. (Φυτιάνος 1996).

1.4. Τρόποι πρόσληψης των μετάλλων

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 εκείνους 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 εποχιακές μεταβολές. Υπάρχει αξιοσημείωτη απόκλιση της

έκτασης στην οποία οι θαλάσσιοι οργανισμοί μπορούν να ρυθμίσουν τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο σώμα (Φυτιάνος, 1996).

Τα λιγότερο διαλυτά μέταλλα συνδέονται κυρίως με τη στερεά φάση μέσω διαδικασιών προσρόφησης ή καταβύθισης. Τα μέταλλα που είναι περισσότερο διαλυτά (Nί, 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 να 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 η σωματιδιακή καθώς και το αν βρίσκεται υπό μορφή ιόντος, συμπλόκου, αν είναι προσροφημένο η 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. Ιζήματα

Τα ιζήματα αποτελούν μέρος του θαλάσσιου συστήματος, το οποίο περιλαμβάνει το υδατικό στοιχείο (υδάτινη στήλη), τον πυθμένα και κάτω από αυτόν, και το σύνολο των οργανισμών που ζουν, τρέφονται και αναπτύσσονται σε αυτό. Επίσης, είναι ανόργανοι και οργανικοί κόκκοι, οι οποίοι καθιζάνουν διαμέσου της υδάτινης στήλης και αποτίθενται στον πυθμένα. Ειδικότερα τα ιζήματα αποτελούνται από αδιάλυτα προϊόντα της διάβρωσης των πετρωμάτων και εδαφών, καθώς και της βιολογικής δραστηριότητας, μαζί 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. Η βιολογική δραστηριότητα συνεισφέρει αδιάλυτα οργανικά και χουμικά υλικά, αλλά και ανόργανες ενώσεις, όπως πυριτικά, ανθρακικά, και φωσφορικά άλατα, σαν συστατικά των σκελετικών δομών. Μετά την απόθεση και τη συσσώρευση του ιζήματος, διαγενετικές διεργασίες, που συνεπάγονται από διάφορες φυσικές και χημικές βαθμίδες κάτω από

τη μεσεπιφάνεια ιζήματος/νερού, τροποποιούν περαιτέρω την ορυκτολογία αλλά και τη χημεία του ιζήματος (Campbell,P.G.C.,etal, 1988).

Τα ιζήματα είναι διαφόρων μεγεθών ανόργανοι και οργανικοί κόκκοι, οι οποίοι καθιζάνουν διαμέσου της υδάτινης στήλης και αποτίθενται στον ωκεάνιο πυθμένα, σχηματίζοντας στο πέρασμα του γεωλογικού χρόνου, ένα κάλυμμα, κατατάσσονται δε σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων (πίνακας 1.1), τη σύσταση και το περιβάλλον απόθεσής τους (Ζαχαρίας, και αλ., 2004).

ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΤΑΞΗ	ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΚΛΑΣΗ	ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΚΟΚΚΩΝ (mm)
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
Άργιλος (clay)		< 0,004

Πίνακας 1.1: Κατάταξη ιζημάτων με βάση το μέγεθος των κόκκων (Ζαχαρίας, και αλ., 2004).

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

άργιοι, οι οποίοι είναι και τα κύρια συστατικά των ιζημάτων στα πελαγικά ιζήματα μιας 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 <2μm, ενώ σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 5μm 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, et al., 1973)(Dean et al., 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 επαναϊώρηση 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-υδροξειδία 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).

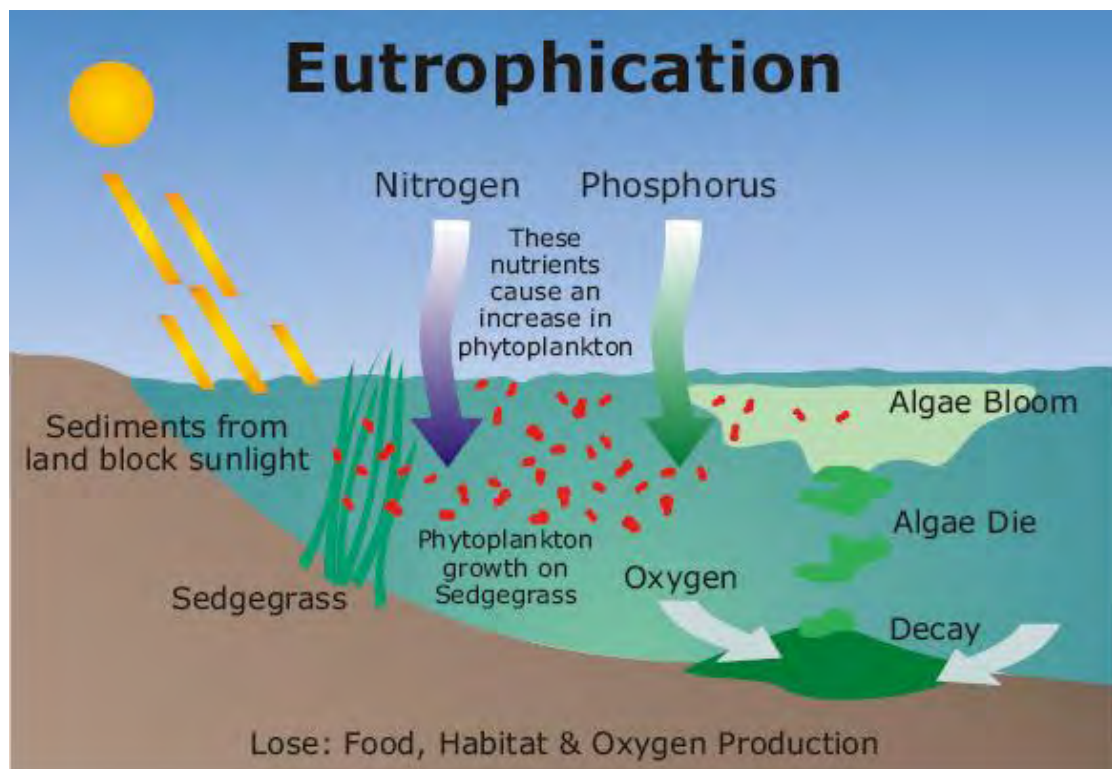
1.6.Ευτροφισμός

Ο ευτροφισμός μπορεί να οριστεί ως ο εμπλουτισμός των υδάτων με θρεπτικά συστατικά, κύριος με άζωτο και φώσφορο ο οποίος επιταχύνει την αναπτύξει των αλγών και των φυτών προκαλώντας ανεπιθύμητες παρενέργειες στην ισορροπία των οργανισμών μέσα στο νερό και στην ποιότητα του νερού (εικόνα 1.2). Ο ευτροφισμός αναφέρεται κύριος σε λίμνες αλλά προβλήματα παρουσιάζονται και σε κλειστούς κόλπους όπως ο Παγασητικός, ο Αμβρακικός κ.α..

Ο ευτροφισμός σαν ορός μας δείχνει την γήρανση ενός υδάτινου περιβάλλοντος . Μπορεί να γίνει και με φυσικά αίτια αλλά η διαδικασία κρατάει μεγάλο χρονικό διάστημα. Συνήθως προκαλείται από ανθρωπογενείς παράγοντες. Η κύρια πηγή προέλευσης των θρεπτικών συστατικών στα ύδατα γίνεται συνήθως από λιπάσματα, απορρυπαντικά, λύματα και υγρά απόβλητα. Ο ευτροφισμός προκαλεί μεγάλη ανάπτυξη φυκών και αλγών που καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες οξυγόνου κατά την βιολογική αποικοδόμηση τους. Η έλλειψη οξυγόνου μπορεί να προκαλέσει μαζικούς θανάτους ψαριών. Ανάλογα με τον βαθμό κορεσμού οξυγόνου τα ύδατα διακρίνονται σε:

- Ολιγοτροφικά. Βαθμός κορεσμού μεγαλύτερος του 70%
- Μεσοτροφικά. Βαθμός κορεσμού από 30-70%
- Ευτροφικά. Βαθμός κορεσμού από 0-30%

Η συγκέντρωση οξυγόνου εξαρτάται από την θερμοκρασία που όσο αυξάνεται στο νερό, μειώνεται η διαλυτότητα των αερίων. Ενώ η αύξηση της ατμοσφαιρικής πίεσης αυξάνει την διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό. Από τις άλλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό. Το οξυγόνο διαλύεται πιο δύσκολα σε θαλασσινό νερό από ότι σε γλυκό. Στη θάλασσα, μια συνηθισμένη ένδειξη για τη ρύπανση από λύματα στις ακτές είναι η ανάπτυξη των πράσινων αλγών *Enteromorpha* και *Ulva* (Φυτιανός, 1996).



Εικονα 1.2: Διαδικασία ευτροφισμού

1.7.Θαλάσσια Φανερόγαμα (*CymodoceaNodosa*)



Εικόνα 3:Φανερόγαμου *Cymodocea nodosa* (Ucria)

Τα θαλασσιά φανερόγαμα βρίσκονται στα περισσότερα παράκτια ύδατα σε ολόκληρο τον κόσμο, εκτός από τις ακτές της Ανταρκτικής. Αναπτύσσουν εκτεταμένες αποικίες σε παραλιακά ή μη περιβάλλοντα βοηθώντας οικολογικά το περιβάλλον γύρω τους(Hemminga & Duarte, 2000). Λόγω της εκτεταμένης κατανομής τους και της αξιοσημείωτης οικολογικής τους σημασίας, έχουν θεωρηθεί πολύτιμα εργαλεία για την αξιολόγηση της ρύπανσης των μετάλλων σε παράκτια ύδατα (Pergent-Martini & Pergent, 2000). Υπάρχουν 65 είδη θαλάσσιων φανερόγαμων που ανήκουν σε 12 γένη και κατατάσσονται σε 5 οικογένειες. *Potamogetonaceae*, *Posidoniaceae*, *Cymodoceaceae*, *Zosteraceae* και την *Hydrocharitaceae*.

Η οικογένεια *Hydrocharitaceae* περιλαμβάνει 3 γένη (*Enhalus*, *Thalassia*, *Halophila*), ενώ τα υπόλοιπα 9 γένη (*Zostera*, *Phyllospadix*, *Lepilaena*, *Posidonia*, *Halodule*, *Cymodocea*, *Syringodium*, *Thalassodendron*, *Amphibolis*) ανήκουν στις τέσσερις προαναφερθείσες οικογένειες της τάξης *Potamogetonales*. Στη Μεσόγειο Θάλασσα βρίσκονται τα είδη *Cymodocea nodosa*, *Halophila stipulacea*, *Posidonia oceanica*, *Zostera marina* και *Zostera noltii* (Hemminga & Duarte 2000). Τα θαλάσσια φανερόγαμα, αποτελούνται από βλαστό, ρίζα, φύλλα, και ριζίδια. Παρέχουν οργανική τροφή σε ένα ποικίλο δίκτυο ειδών, σταθεροποιούν και δομούν την αποικία σ' ένα σύνθετο περιβάλλον το οποίο παρέχει διατροφικές και αναπαραγωγικές θέσεις, σε πολλά διαδεδομένα είδη. (Costanza, 1997).

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). Ωστόσο, η μείωση των θαλάσσιων φανερόγαμων είναι συχνό φαινόμενο. Αυτή η μείωση αποδίδεται σε πολλούς παράγοντες, όπως τα φυσικά αίτια και πάνω από το 70% των περιπτώσεων οι παράγοντες ήταν ανθρωπογενείς. (Hemminga & Duarte, 2000). Η ατροφία των υδάτων πιθανόν να είναι το πιο διαδεδομένο αίτιο, αλλά και τα τοξικά χημικά είναι πιθανόν να είναι σημαντικός παράγοντας της μείωσης. (Ralph, 2006).

Τα πιο διαδεδομένα είδη από τα θαλασσιά φανερόγαμα στη Μεσόγειο θάλασσα είναι η *Cymodocea nodosa* (Ucria) επίσης είναι το είδος που θα ασχοληθούμε. Η συστηματική ταξινόμησή της βρίσκεται στον Πίνακα 1.2. 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 ενδαιτήματα 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* μέγιστο μήκος και πλάτος των ενήλικων φύλλων είναι 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 *Cymodoceanodosa*.

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

2.ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

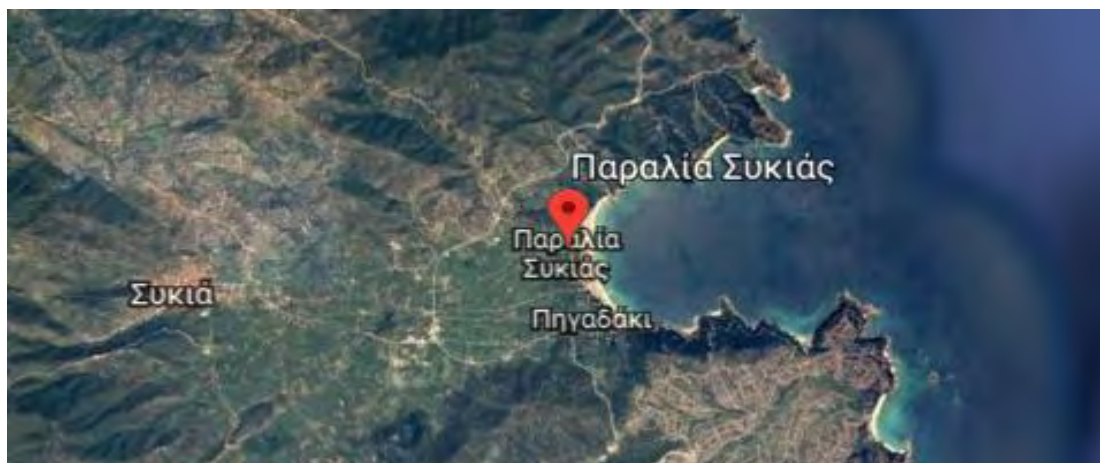
Ο σκοπός της προπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι η ανίχνευση, ο προσδιορισμός, η εκτίμηση και η πιθανή επιβάρυνση στα χημικά στοιχεία Χαλκός, Μόλυβδος και Ψευδάργυρος στη *Cymodocea Nodosa* και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα στα θαλάσσια λιβάδια της Συκιάς Χαλκιδικής και Καμένων Βούρλων

Φθιώτιδας. Τα αποτελέσματα δε θα συγκριθούν με αποτελέσματα άλλων σχετικών ερευνών.

3.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 Περιοχή έρευνας

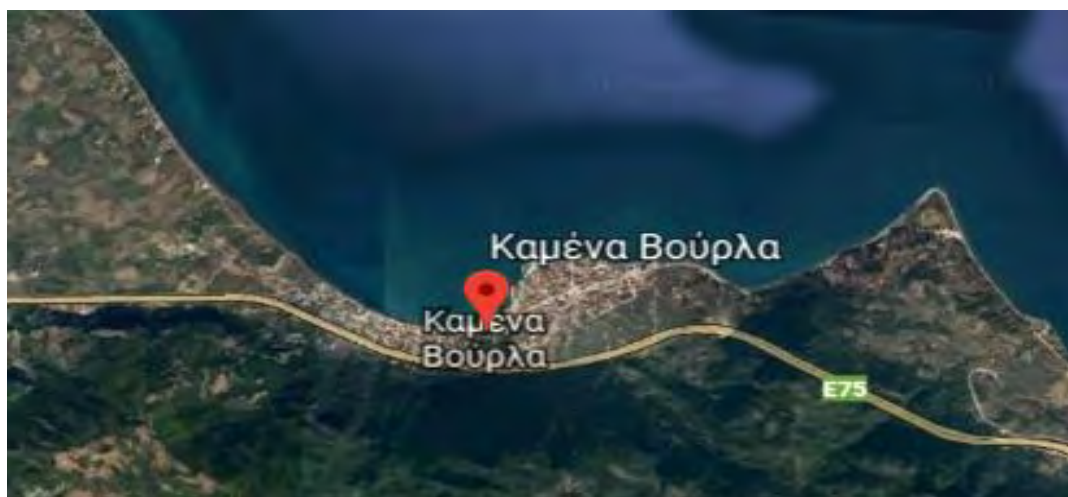
Η Συκιά είναι κωμόπολη με 2.353 κατοίκους και έδρα του πρώην Δήμου Τορώνης και νυν Δήμου Σιθωνίας του νομού Χαλκιδικής. Η έκταση του νέου Δήμου είναι 514,7 τ.χλμ και ο πληθυσμός του 12.394 κάτοικοι σύμφωνα με την απογραφή του 2011. Έδρα του νέου δήμου ορίστηκε η Νικήτη. Η Συκιά αποτελεί Δημοτικό διαμέρισμα με ίδια ονομασία. Είναι το νοτιότερο και πιο απομονωμένο χωριό της Σιθωνίας, σε απόσταση 160 χιλιομέτρων από τη Θεσσαλονίκη.



Εικόνα 3.1: Χάρτης της ευρύτερης περιοχής μελέτης και της επιμέρους τοποθεσίας δειγματοληψίας(Γεωγραφικό υπόβαθρο GoogleEarth) στην περιοχή της Συκιάς.

Τα Καμένα Βούρλα είναι παραθαλάσσια κωμόπολη της περιφερειακής ενότητας Φθιώτιδας. Βρίσκεται στα ΒΔ παράλια του Βόρειου Ευβοϊκού κόλπου, ενώ

ακριβώς πίσω από την πόλη υψώνεται ο ορεινός όγκος του όρους Καλλιδρόμου και συγκεκριμένα το όρος Κνημίσ. Τα Καμένα Βούρλα είναι έδρα του δήμου Μώλου-Αγίου Κωνσταντίνου και ο πληθυσμός τους είναι 2.742 κάτοικοι.



Εικόνα 3.2: Χάρτης της ευρύτερης περιοχής μελέτης και της επιμέρους τοποθεσίας δειγματοληψίας(Γεωγραφικό υπόβαθρο GoogleEarth) στην περιοχή των Καμένων Βούρλων.

3.2 Δειγματοληψία

Πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα και σε θαλάσσια λιβάδια της Συκιάς Χαλκιδικής και Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας. Εφόσον έγινε προκαταρκτική επισκόπηση πυκνού δικτύου παράκτιων σταθμών στην ηπειρωτική ακτογραμμή, επιλέχθηκαν 2 τοποθεσίες, στην Συκιά Χαλκιδικής και στα Καμένα Βούρλα Φθιώτιδας (Εικ. 2.1). Συγκεκριμένα από κάθε σταθμό συλλέχθηκαν 9 δείγματα επιφανειακού ιζήματος και 9 δείγματα από στελέχη του φανερόγαμου *Cymodocea nodosa* (Ucria, Ascherson 1870) με αυτόνομη κατάδυση σε βάθος 3-10 m, κατά την περίοδο Μαΐου -Ιουλίου 2016.

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 HClO₄ – HNO₃ – HCl – HF και αναλύθηκαν τα παρακάτω στοιχεία Χαλκός (Cu), Μόλυβδος (Pb), Ψευδάργυρος (Zn). 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. Μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων

3.3.1. Προσδιορισμός μετάλλων

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ωκεανογραφίας του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος για τον προσδιορισμό των μετάλλων ήταν η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Atomic Absorption Spectrometry, AAS) για τα δείγματα επιφανειακού ιζήματος και με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace AAS, GFAAS) για τα φυτά του φανερόγαμου *Cymodocea nodosa*.

3.3.1.1 Ατομική απορρόφηση

Αφόρτιστα άτομα σε κατάσταση ατμού είναι ικανά να απορροφούν φωτόνια φωτός, που έχουν ενέργεια κατάλληλη ώστε να διεγείρουν τα εξωτερικά ηλεκτρόνια με συνέπεια 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". Στην ατομική απορρόφηση, γεννάται η φασματική γραμμή του στοιχείου υπό ανάλυση σε μια πηγή (λάμπα) και περνά διαμέσου του εξαερωθέντος

δείγματος. Το μήκος κύματος που απορροφάται επιτρέπει ειδική αναγνώριση του στοιχείου και το ποσοστό του απορροφούμενου φωτός είναι μια μέτρηση της συγκέντρωσης του στοιχείου στην πορεία του φωτός. Όταν ο αριθμός των ατόμων που συμμετέχουν στο νέφος αυξάνει, αυξάνει και το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται από αυτό. 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). Διαλυμένα δείγματα μπορεί να εξατμισθούν στη φλόγα όπου σχηματίζεται ο ατμός των ατόμων, ή στερεά ή υγρά μπορεί να θερμανθούν σε ένα φούρνο και οι ατμοί περνούν στην πορεία του φωτός. Η ατομική απορρόφηση, που χρησιμοποιεί διαλυμένα δείγματα, έχει γίνει η πιο ευρέως χρησιμοποιημένη αναλυτική μέθοδο στα πρόσφατα χρόνια διότι έχει χαμηλά όρια ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία, τη δυνατότητα προσδιορισμού αρκετών στοιχείων σε ένα διάλυμα και είναι σχετικά φτηνό όργανο.

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).



Εικόνα 3.3: Αρχή της ατομικής απορρόφησης

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.

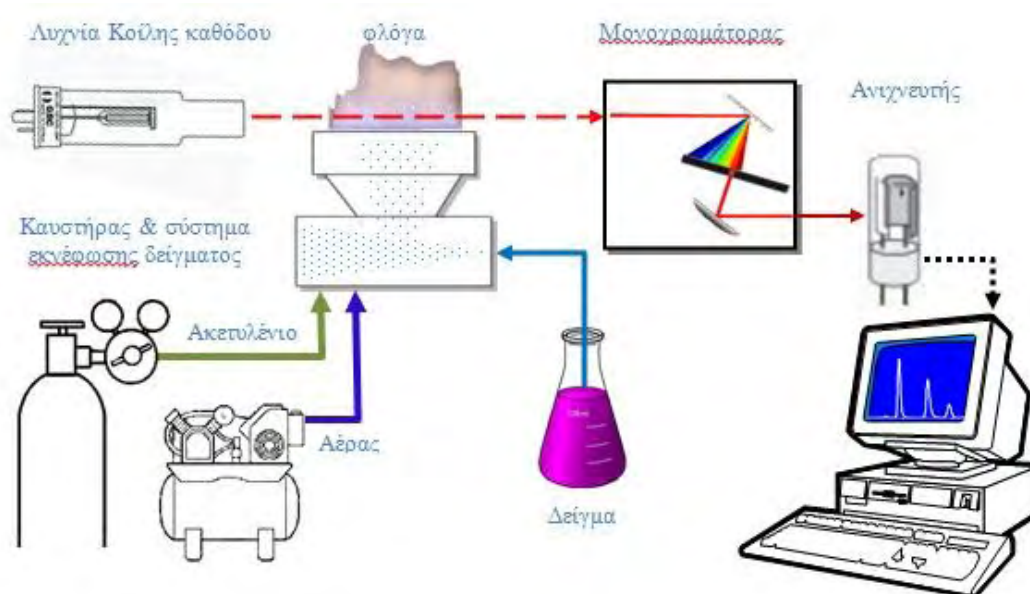
Η αρχή λειτουργίας του φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης βασίζεται στο ότι τα άτομα απορροφούν ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος χαρακτηριστικά των απορροφούμενων ειδών. Ακτινοβολία με συγκεκριμένο μήκος κύματος και με αρχική ένταση I_0 προσπίπτει στον ατομοποιητή, στον οποίο υπάρχει νέφος ατόμων 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 μετριέται στην AAS, υπακούει στον νόμο των Lambert – Beer και μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

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

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).



Εικόνα 3.4: Διάταξη ατομικής απορρόφησης (Atomic absorption spectroscopy AAS) (Μαυρομάτης, 2003)

Ένα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τα παρακάτω βασικά μέρη:

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 υπό 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.

3.3.1.2. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS)

Η «φλόγα» είναι ένας απλός, φθηνός και εύχρηστος ατομοποιητής, που δημιουργεί ένα σταθερό περιβάλλον για την ατομική απορρόφηση. Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα αναπτύχθηκε από τον Αυστραλό επιστήμονα Alan Walsh στα μέσα της δεκαετίας του 1950. Ειδικότερα τα περισσότερα φασματόμετρα φλόγας χρησιμοποιούν έναν καυστήρα προανάμειξης, μέσα στον οποίο το καύσιμο, το δείγμα και το οξειδωτικό αναμιγνύονται πριν την εισαγωγή τους στη φλόγα. Το διάλυμα του δείγματος εισέρχεται στον εκνεφωτή μέσω της γρήγορης ροής οξειδωτικού (συνήθως αέρα) από το ένα άκρο του τριχοειδούς δείγματος. Στη συνέχεια το υγρό διασπάται σε πολύ λεπτά σταγονίδια περίπου 10 μm 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 καύσιμο και το οξειδωτικό ρέουν μέσω διαφραγμάτων που επιταχύνουν τη μείξη και εμποδίζουν τη διέλευση στις μεγάλες σταγόνες υγρού. Η περίσσεια του υγρού συλλέγεται στο κάτω μέρος του θαλάμου εκνέφωσης και ρέει εκτός του οργάνου. Τελικά το αερόλυμα που φτάνει στη φλόγα περιέχει μόνο το 5% περίπου του αρχικού δείγματος. Εκεί τα μικρά σταγονίδια του δείγματος καίγονται και τα άτομα που δημιουργούνται απορροφούν ακτινοβολία και διεγείρονται.



Εικόνα 3.5: Ατομική Απορρόφηση με φλόγα (FAAS)

Συνήθως χρησιμοποιείται φλόγα αέρα με ακετυλενίου, με θερμοκρασία 2400-2700K. Η θερμότητα της φλόγας εξαρτάται από το σημείο ζέσης του στοιχείου έτσι ώστε να επιτευχθεί η ατομοποίηση. Αν απαιτείται πιο θερμή φλόγα για την ατομοποίηση στοιχείων με μεγάλο σημείο ζέσης, τότε χρησιμοποιείται ο συνδυασμός ακετυλένιο με υποξείδιο του αζώτου. Τα σταγονίδια εξατμίζονται καθώς εισέρχονται στη φλόγα και στη συνέχεια εξατμίζεται και το στερεό υπόλειμμα, και διασπάται σε άτομα (Harris, 2011). Με αυτή την τεχνική αναλύονται περιεχόμενα της τάξεως (>1ppm).

3.3.1.3. Ατομική απορρόφηση σε φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace GFAAS)

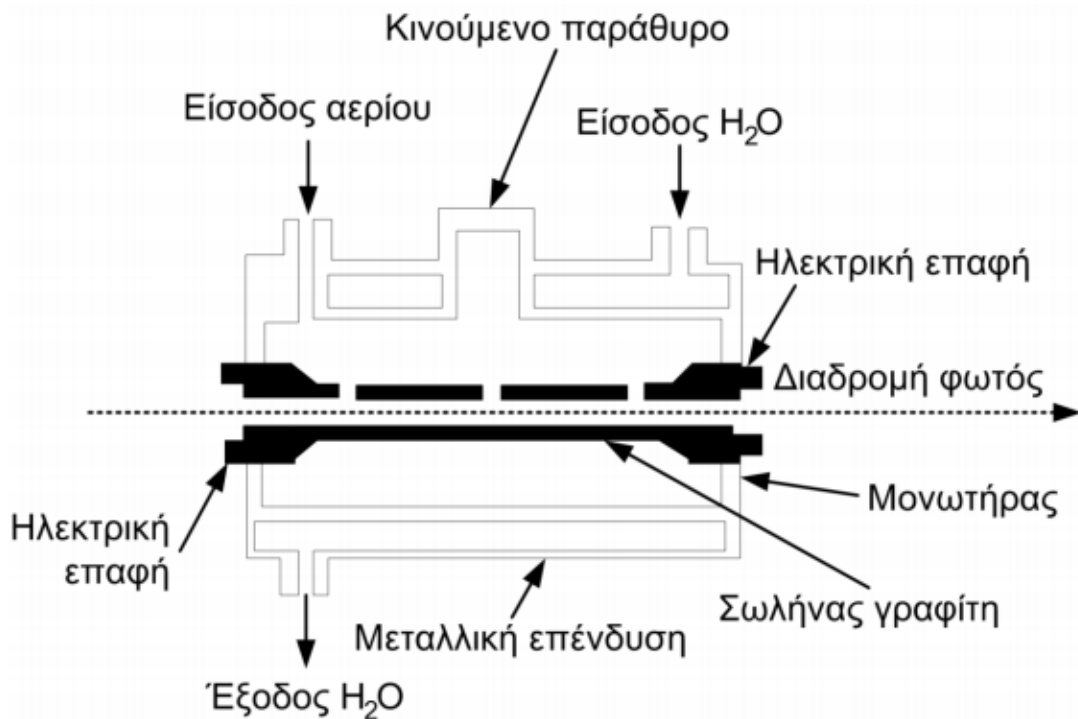
Η ανάγκη όμως για ανάλυση ιχνοστοιχείων σε περιεχόμενα της τάξης των $\mu\text{g/l}$, απαιτεί μια τεχνική πιο ευαίσθητη από αυτή της φλόγας, όπως είναι η παραλλαγή της τεχνικής με φούρνο γραφίτη. Η τεχνική της ατομικής απορρόφησης με φούρνο

γραφίτη άρχισε να εφαρμόζεται στις αρχές της δεκαετίας 1970, αποτελεί δηλαδή εξέλιξη της FAAS αυξάνοντας την ευαισθησία της χημικής ανάλυσης. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε και η συγκεκριμένη τεχνική για την ανάλυση των βαρέων μετάλλων στα φυτά και συγκεκριμένα στη *Cymodocea nodosa*.

Ο φούρνος γραφίτη είναι ένας μικρός κύλινδρος με μια μικρή οπή στο κέντρο για την είσοδο του δείγματος (εικόνα 3.6). Ο γραφίτης είναι καθαρός άνθρακας ο οποίος ως αδρανές υλικό δεν επιδρά στις μετρήσεις. Όμως ο καθαρός άνθρακας παρουσία οξυγόνου καίγεται και καταστρέφεται, οπότε για την προστασία του γραφίτη όλη η κεφαλή του καυστήρα βρίσκεται μέσα σε ατμόσφαιρα ευγενούς αερίου (Αργό, Ar) (Σχήμα 12.3) 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.



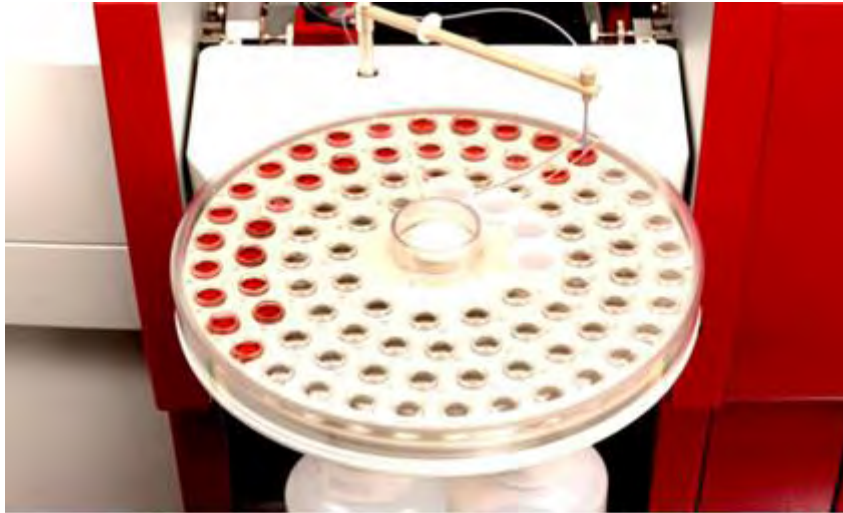
Εικόνα 3.6: Κύλινδροι γραφίτη για ατομική απορρόφηση (Perkin Elmer)



Εικόνα 3.7: Σύστημα ατομοποίησης με φούρνο γραφίτη (Pecsok et al.,1980)

Κατά την καύση αναπτύσσονται θερμοκρασίες 40 – 3000°C με μέγιστη ταχύτητα ανόδου 2000°C/sec. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης ενός δείγματος είναι λίγο μεγαλύτερος από εκείνο της φλόγας. Πλεονέκτημα της μεθόδου όμως είναι ο μικρότερος όγκος δείγματος που απαιτείται και η μεγαλύτερη αναλυτική ευαισθησία που εξασφαλίζει.

Για την ανάλυση χρησιμοποιείται πολύ μικρή ποσότητα αραιωμένου δείγματος. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η χρήση αυτόματου δειγματολήπτη (Εικόνα 3.8)



Εικόνα 3.8: Αυτόματος δειγματολήπτης για ατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη

Το δείγμα τοποθετείται στο χώρο του φούρνου με τη βοήθεια ενός αυτόματου δειγματολήπτη. Η θέρμανση του φούρνου ξεχωρίζει το προς ανάλυση στοιχείο από τα υπόλοιπα και η δέσμη της ακτινοβολίας που διαπερνά μέσα από τον φούρνο εξασφαλίζει τον προσδιορισμό του περιεχομένου του (VanLoon, 1985).

Τα βήματα τα οποία ακολουθούνται για τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων στοιχείων με χρήση του φούρνου γραφίτη είναι τα εξής:

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 εξαερώσει 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.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στους πίνακες 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 φαίνεται το περιεχόμενο των αναλυθέντων χημικών στοιχείων (Cu, Pb, Zn) στα επιφανειακά ιζήματα και στην *Cymodocea nodosa* στις περιοχές της Συκιάς Χαλκιδικής και Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας. Από το πίνακα 5.1 και για την περιοχή της Συκιάς Χαλκιδικής φαίνεται ότι ο χαλκός (Cu) κυμαίνεται από 15,9 έως 19,2 με μέσο ορό 17,55. Ο μόλυβδος (Pb) από 32,35 έως 45,66 με μέσο ορό 38,25 και ο ψευδάργυρος από 83 έως 98 με μέσο ορό 90,5.

ΔΕΙΓ.ΙΖΗΜΑΤΟΣ ΣΥΚΙΑ	Cu	Pb	Zn
	Ppm	Ppm	ppm
SS1	15,9	37,8	89
SS2	19	45,66	88
SS3	16,3	39,8	86
SS4	18,8	32,35	83
SS5	17,55	35,25	90,5
SS6	16,6	39,7	98
SS7	16,1	32,55	95
SS8	18,5	42,4	93
SS9	19,2	38,7	92
M.O	17,55	38,25	90,5

Πίνακας 4.1: Περιεχόμενα χημικών στοιχείων Cu, Pb, Zn στην περιοχή Συκιάς Χαλκιδικής

Στον πίνακα 4.2 φαίνεται το περιεχόμενο των χημικών στοιχείων για την *Cymodocea nodosa* στην περιοχή Συκιάς Χαλκιδικής. Ο χαλκός (Cu) κυμαίνεται από 4,8 έως 10,91 με μέσο ορό 7,86. Ο μόλυβδος (Pb) από 0,42 έως 2,59 με μέσο ορό 1,51 και τέλος ο ψευδάργυρος (Zn) από 31,30 έως 54 με μέσο ορό 42,65.

C.NODOSA ΣΥΚΙΑ	Cu	Pb	Zn
	ppm	Ppm	ppm
SC1	4,8	0,42	31,3
SC2	6,4	0,77	42,64
SC3	8,25	0,9	33,3
SC4	6,55	0,82	36,9
SC5	4,86	1,51	34,8
SC6	8,46	2,11	48,4
SC7	10,61	1,94	52
SC8	9,86	2,49	50,5
SC9	10,91	2,59	54
M.O	7,86	1,51	42,65

Πίνακας 4.2: Περιεχόμενα των χημικών στοιχείων Cu, Pb, Zn από στην *Cymodocea nodosa* στην περιοχή Συκιάς Χαλκιδικής,

Ο πίνακας 4.3 αφορά την περιοχή των Καμένων Βούρλων για το ίζημα όπου φαίνεται ότι ο χαλκός (Cu) κυμαίνεται από 27,85 έως 38,70 με μέσο ορό 33,75. Ο μόλυβδος (Pb) από 7,60 έως 13,90 με μέσο ορό 10,05 και τέλος ο ψευδάργυρος (Zn) κυμαίνεται από 55,00 έως 74,00 με μέσο ορό 64,50.

ΔΕΙΓ.ΙΖΗΜΑΤΟΣ ΚΑΜ. ΒΟΥΡΛΑ	Cu	Pb	Zn
	Ppm	ppm	ppm
KS1	28,8	8,7	61
KS2	31,6	8,48	59
KS3	30,9	7,6	56
KS4	27,85	8,5	55
KS5	33,82	10,05	64,5
KS6	38,7	9,1	74
KS7	37,26	13,9	73
KS8	36,1	12,7	70
KS9	38,7	11,4	68
M.O	33,75	10,05	64,50

Πίνακας 4.3: Περιεχόμενα των χημικών στοιχείων Cu, Pb, Zn στο ίζημα της περιοχής Καμένα Βούρλα.

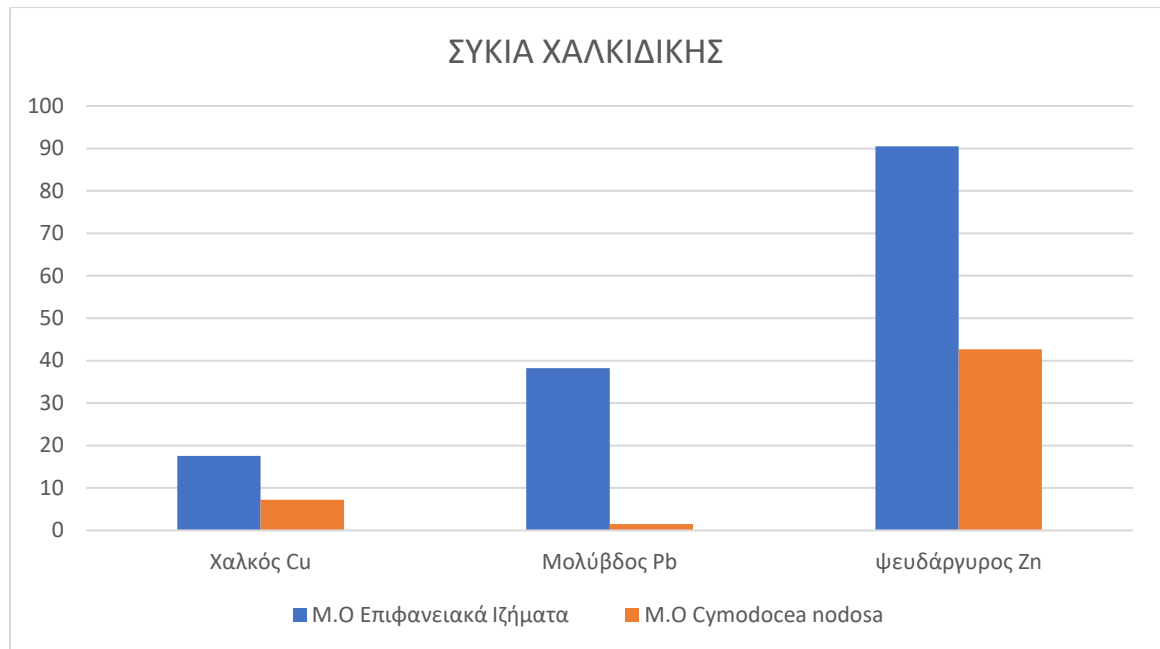
Στον πίνακα 4.4 φαίνεται το περιεχόμενο των χημικών στοιχείων για την *Cymodocea nodosa* στα Καμένα Βούρλα. Ο χαλκός (Cu) κυμαίνεται από 6,30 έως 15,01 με μέσο ορό 9,60. Ο μόλυβδος (Pb) από 0,54 έως 1,60 με μέσο ορό 0,98 ενώ ο ψευδάργυρος (Zn) είναι από 29,60 έως 55,70 με μέσο ορό 38,01.

C.NODOSA ΚΑΜ. ΒΟΥΡΛΑ	Cu	Pb	Zn
	Ppm	ppm	Ppm
KC1	6,66	0,54	29
KC2	6,3	0,5	29,6
KC3	7,12	0,88	31
KC4	8,45	0,86	29,68
KC5	9,88	0,88	36,7
KC6	10,14	1,05	34,7
KC7	9	0,94	44,7
KC8	13,85	1,6	51
KC9	15,01	1,53	55,7
M.O	9,60	0,98	38,01

Πίνακας 4.4 Περιεχόμενα των χημικών στοιχείων Cu, Pb, Zn στη *C. Nodosa* στην περιοχή Καμένα Βούρλα

5.ΣΥΖΗΤΗΣΗ

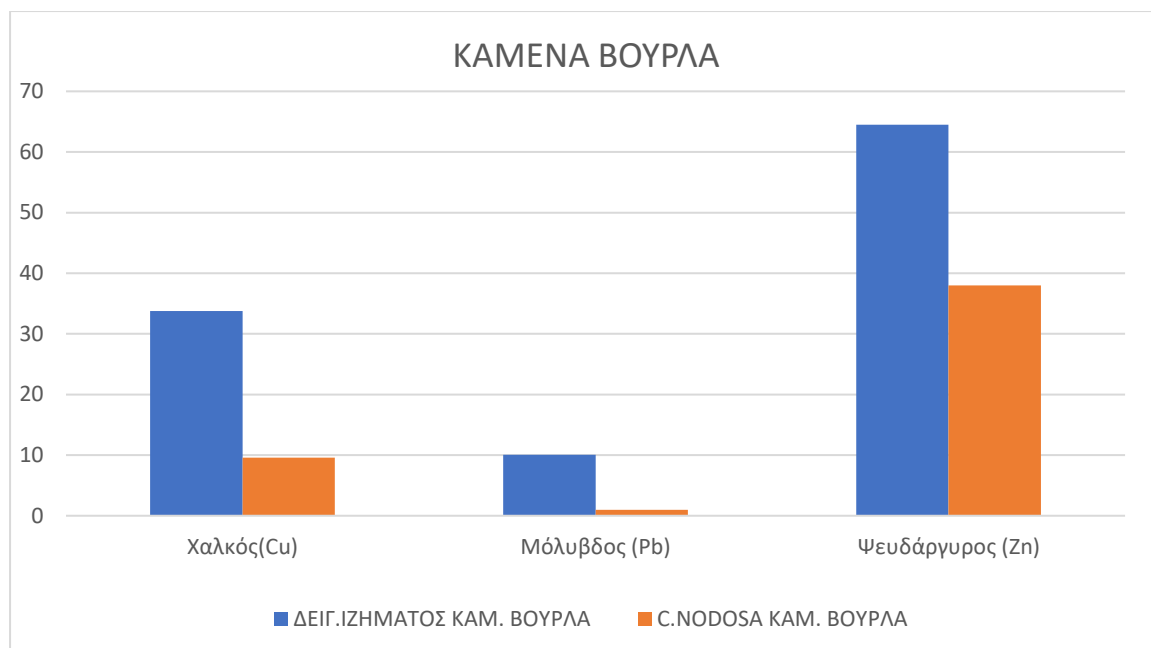
Στο γράφημα 5.1 συγκρίνονται οι μεσοί οροί στα ιζήματα και στην *Cymodocea nodosa* στην περιοχή της Συκιάς Χαλκιδικής. Παρατηρείται ότι το περιεχόμενο των αναλυθέντων χημικών στοιχείων είναι υψηλότερο στα ιζήματα απ' ό τι στη *C. Nodosa*. Το περιεχόμενο στα ιζήματα σε φθίνουσα σειρά είναι Zn>Pb>Cu ενώ για την *C. Nodosa* είναι Zn>Cu>Pb



Γράφημα 5.1: Μέσοι όροι των χημικών στοιχείων Cu, Pb, Zn στο ίζημα και στην *C. Nodosa* στην περιοχή της Συκιάς Χαλκιδικής.

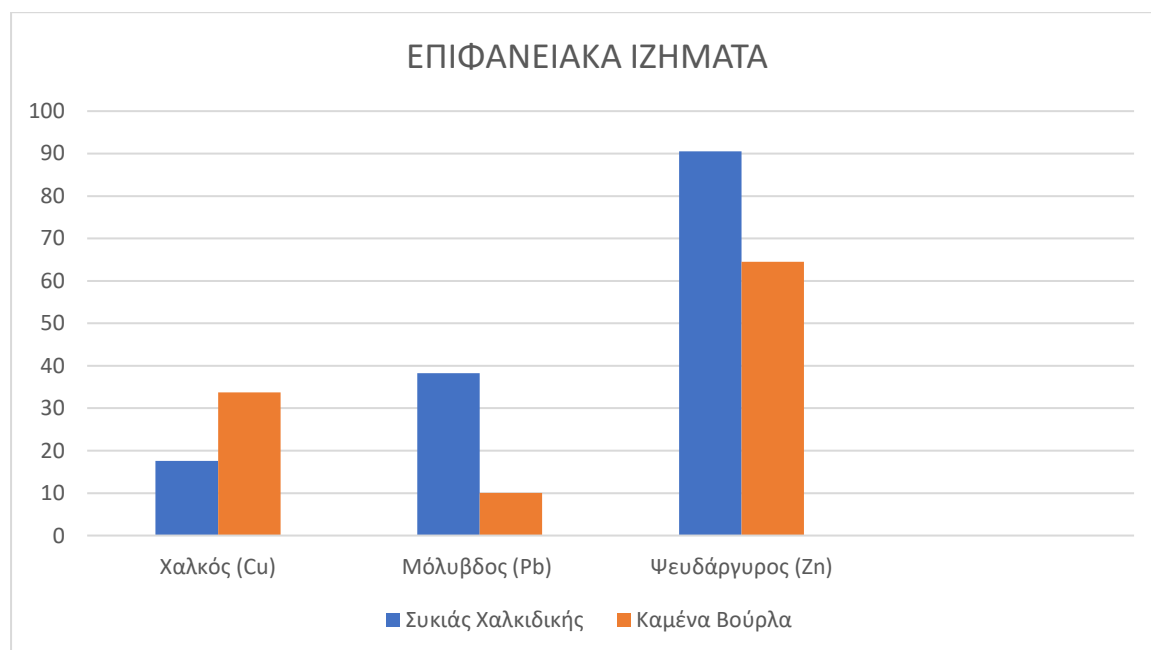
Στο γράφημα 5.2 φαίνονται οι μεσοί οροί στο ίζημα και στην *Cymodocea nodosa* στην περιοχή των Καμένων Βούρλων

Παρατηρείται ότι το περιεχόμενο των αναλυθέντων χημικών στοιχείων και σ αυτή την περιοχή είναι υψηλότερο στα ιζήματα απ'ότι στη *C. Nodosa*. Το περιεχόμενο στα ιζήματα σε φθίνουσα σειρά είναι $Zn > Pb > Cu$ ενώ για την *C. Nodosa* είναι $Zn > Cu > Pb$



Γράφημα 5.2: Μέσοι όροι των χημικών στοιχείων Cu, Pb, Zn στο ιζήμα και στην *C. Nodosa* στην περιοχή Καμένα Βούρλα.

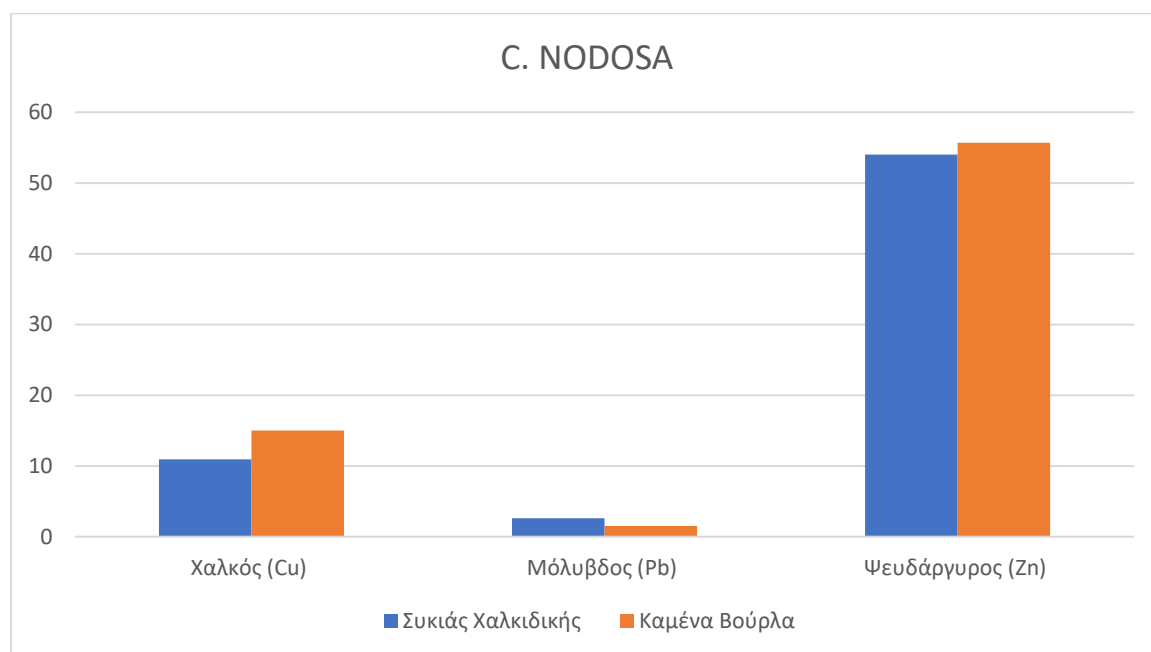
Στο γράφημα 5.3 συγκρίνονται οι μεσοί οροί των δυο περιοχών στα επιφανειακά ιζήματα και παρατηρείται το περιεχόμενο του χαλκού στα Καμένα Βούρλα είναι υψηλότερο από εκείνο της Συκιάς,



Γράφημα 5.3: Μέσοι όροι των χημικών στοιχείων Cu, Pb, Zn στα ιζήματα Συκιάς Χαλκιδικής και Καμένα Βούρλα.

ενώ το περιεχόμενο του Μόλυβδου και του Ψευδαργύρου της Συκιάς είναι υψηλότερο από εκείνο των Καμένων Βούρλων.

Στο γράφημα 5.4 συγκρίνονται οι μέσοι όροι των δυο περιοχών στην *Cymodocea nodosa*. Παρατηρείται ότι το περιεχόμενο του χαλκού και ψευδαργύρου είναι υψηλότερο στην περιοχή των Καμένων Βούρλων απ' ό τι στη περιοχή της συκιάς ενώ ο μόλυβδος είναι υψηλότερος στην περιοχή της Συκιάς.



Γράφημα 5.4: Μέσοι όροι των χημικών στοιχείων Cu, Pb, Zn στη *C. Nodosa* Συκιάς Χαλκιδικής και Καμένα Βούρλα.

5.1. Σχολιασμός περιβαλλοντικής επιβάρυνσης ιζημάτων της Συκιάς Χαλκιδικής και των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας

Στον Πίνακα 5.1 και 5.2 παρουσιάζεται ο αριθμός και τα ποσοστά των δειγμάτων των περιοχών ερευνάς μας που υπερβαίνουν τα όρια των κριτηρίων ποιότητας (Sediment Quality Guidelines _ SQGs) για τα ιχνοστοιχεία χαλκό (Cu), μόλυβδο (Pb), και ψευδάργυρο (Zn) σε σχέση με την τοξικολογική τους δράση κατά Long &

Morgan(1991), Smith et al. (1996) και Persaud et al. (1993). Ο Πίνακας 5.3 παρουσιάζει διαθέσιμες πληροφορίες από τη βιβλιογραφία αναφορικά με τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα του χαλκού (Cu), του μόλυβδου (Pb) και του ψευδάργυρου (Zn) 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.

Πίνακας 5.1: Αριθμός δειγμάτων των επιφανειακών ιζημάτων των Καμένων Βούρλων που υπερβαίνουν τις τιμές των ERM-ERL , PEL-LEL και SEL- TEL

	Μέσος ορος /εύρος τιμών	ERM	ERL	PEL	TEL	SEL	LEL	Αριθμός δειγμάτων ν>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
Cu	33,75 27,75-38,7	390	70	197	35,7	110	16	0	0	0	0	0	0	4	44,4	0	0	9	100
Pb	10,05 7,6-13,90	110	35	91,3	35	250	31	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	64,50 55-74	270	120	315	123	820	120	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

- 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 (Lowest Effect Level –Οριακό επίπεδο ελάχιστης επίδρασης)(Persaud et al. 1993)

Πίνακας 5.2: Αριθμός δειγμάτων των επιφανειακών ιζημάτων της Συκιάς που υπερβαίνουν τις τιμές των ERM-ERL , PEL-LEL και SEL- TEL

	Μέσος ορος /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
Cu	17,55 15,9-19,2	390	70	197	35,7	110	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	88,89
Pb	38,25 32,35-45,66	110	35	91,3	35	250	31	0	0	7	77,78	0	0	7	77,78	0	0	9	100
Zn	90,50 83-98	270	120	315	123	820	120	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

- 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 (Lowest Effect Level –Οριακό επίπεδο ελάχιστης επίδρασης)(Persaud et al. 1993)

Καμένα Βούρλα

Χαλκός (Cu)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines – SQGs) ERM-ERL(Long & Morgan 1991), PEL-TEL(Smith et al. 1996)καιSEL-LEL(Persaud et al. 1993)(Πιν.5.1) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το χαλκό (Cu) διαπιστώνουμε τα εξής:

- 9 στα 9 δείγματα στην περιοχή έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου ERM (390 ppm) και του κριτηρίου ERL (70 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και σπάνια θα αναμένουμε δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- 9 στα 9 δείγματα στην περιοχή έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου PEL (197 ppm) . Σε αντίθεση με 4 από τα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 44,44%) που παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου TEL (35,7 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μέτρια ρυπασμένα και αναμένονται περιστασιακά δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- 9 στα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου SEL (110ppm). Σε αντίθεση με 9 από τα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 100%) που παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου LEL (16ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μέτρια ρυπασμένα και αναμένονται περιστασιακά δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

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 χαλκό (Cu).

Μόλυβδος (Pb)

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)(Πιν.3.19) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το μόλυβδο (Pb) διαπιστώνουμε τα εξής:

- 9 από τα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου ERM (110 ppm), του κριτηρίου ERL (35 ppm), του κριτηρίου PEL (91,3 ppm), του κριτηρίου TEL (35 ppm), του κριτηρίου SEL (250 ppm) και του κριτηρίου LEL (31 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένονται 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) μη ρυπασμένα ως προς τον Μόλυβδο (Pb).

Ψευδάργυρος (Zn)

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)(Πιν.3.19) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για τον ψευδάργυρο (Zn) διαπιστώνουμε τα εξής:

- 9 από τα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου ERM (270 ppm), του κριτηρίου ERL (120 ppm), του κριτηρίου PEL (315 ppm), του κριτηρίου TEL (123 ppm), του κριτηρίου SEL (820 ppm) και του κριτηρίου LEL (120 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένονται 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. \(1993\)](#) μη ρυπασμένα ως προς τον Ψευδάργυρο (Zn).

Συκιά Χαλκιδικής

Χαλκός (Cu)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines – SQGs) ERM-ERL([Long & Morgan 1991](#)), PEL-TEL([Smith et al. 1996](#))καιSEL-LEL([Persaud et al. 1993](#))(Πιν.3.19) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το χαλκό (Cu) διαπιστώνουμε τα εξής:

- 9 στα 9 δείγματα στην περιοχή έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου ERM (390 ppm) και του κριτηρίου ERL (70 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και σπάνια θα αναμένουμε δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- 9 από τα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου PEL (197 ppm) του κριτηρίου TEL (35,7 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και σπάνια θα αναμένουμε δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

- 9 στα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου SEL (110ppm). Σε αντίθεση με 8 από τα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 88,89%) που παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου LEL (16ppm). 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 χαλκό (Cu).

Μόλυβδος (Pb)

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)(Πιν.3.19) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το μόλυβδο (Pb) διαπιστώνουμε τα εξής:

- 9 στα 9 δείγματα στην περιοχή έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου ERM (110 ppm) . Σε αντίθεση με 7 από τα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 77,78%) που παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου ERL (35 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μέτρια ρυπασμένα και αναμένονται περιστασιακά τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- 9 στα 9 δείγματα στην περιοχή έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου PEL (91,3 ppm) . Σε αντίθεση με 7 από τα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 77,78%) που παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου TEL (35 ppm). Τα ιζήματα

θεωρούνται μέτρια ρυπασμένα και αναμένονται περιστασιακά τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

- 9 στα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου SEL (250ppm). Σε αντίθεση με 9 από τα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό 100%) που παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου LEL (31ppm). 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 Μόλυβδος (Pb).

Ψευδάργυρος (Zn)

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](#))(Πιν.5.2) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για τον ψευδάργυρο (Zn) διαπιστώνουμε τα εξής:

- 9 από τα 9 δείγματα της περιοχής έρευνας (ποσοστό100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του κριτηρίου ERM (270 ppm), του κριτηρίου ERL (120 ppm), του κριτηρίου PEL (315 ppm), του κριτηρίου TEL (123 ppm), του κριτηρίου SEL (820 ppm) και του κριτηρίου LEL (120 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένονται 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) μη ρυπασμένα ως προς τον ψευδάργυρο (Zn).

5.2 Σύγκριση ιζημάτων με άλλες περιοχές της Ελλάδας και της Μεσογείου

Ο Πίνακας 3.20 παρουσιάζει διαθέσιμες πληροφορίες από τη βιβλιογραφία αναφορικά με τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα του χαλκού (Cu), του μόλυβδου (Pb) και του ψευδάργυρου (Zn) 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.

Πίνακας 5.3: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε επιφανειακά ιζήματα στις περιοχές ερευνάς μας και διάφορων ελληνικών θαλάσσιων περιοχών και της Μεσογείου

ΑΝΑΦΟΡΕΣ	Cu(ppm)	Pb(ppm)	Zn(ppm)
Συκιά	17,55 (15,9-19,2)	38,25 (32,35-45,66)	90,5 (83-98)
Καμένα Βούρλα	33,75 (27,85-38,7)	10,05 (7,6-13,9)	64,50 (55-74)
Παγασητικός Κόλπος ¹	28 (10-49)	23 (6-42)	74,5 (38-132)
Aegean Sea ²	32 (15-47)	26 (23-24)	95 (69-140)
Porto di Bagnoli ³	39 (9-95)	327 (83-775)	617 (160-1600)
North Adriatic Sea ⁴	23 (9-48)	37 (14-75)	88 (42-171)
Gulf Vermice ⁵	(2-44)	(10-68)	2-450
Adriatic Sea ⁶	20-57	-	31-130
Cisillia bacin ⁷	56	-	117
Aegean sea ⁸	37	58	93
NA Αττική-Κέα-Μακρόνησος ⁹	33 (2-361)	476 (6-6792)	654 (5-9931)
Ελληνικό Ηφαιστειακό τόξο ¹⁰	18 (1-87)	20 (3-1010)	43 (2-1710)
Κόλπος Ιθάκης ¹¹	41 (11-55)	53 (22-106)	328 (184-359)
Κόλπος Αργοστολίου ¹²	18 (4-46)	26 (2-206)	45 (5-132)
Αμβρακικός κόλπος ¹³	87 (74-105)	(8-18)	141 (120-169)
Βόρεια Λέσβος ¹⁴	44	-	71
Ιζήματα Αβαθών Θαλασσών ¹⁵	56	22	92

(1)Σκόρδας et al., 2009. (2) Friligos et al., 1998. (3) Sharp & Nardi, 1987. (4) Guerzoni et al., 1984. (5) Donazollo 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.

Καμένα Βούρλα Φθιώτιδας

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις **χαλκού (Cu)** των Καμένων Βουρλών με άλλες περιοχές Πιν (5.3), συμπεραίνουμε ότι είναι μικρότερη από τις περιοχές, Porto di Bagnoli (Sharp & Nardi, 1987), Cisillia bacin (Shaw & Bush 1978), Aegean sea (Smith & Cronan 1975), Κόλπος Ιθάκης (Αλεξανδροπούλου 1991), Αμβρακικό κόλπο (Φιλιππάκη 2002), Βόρεια Λέσβος (Kelepertsis et al. 1995) και από Ιζήματα αβαθών θαλασσών (Wedepohl, 1969,1978).

Παράλληλα παρουσιάζει μεγαλύτερο μέσο όρο συγκέντρωσης από τις περιοχές Συκιά Χαλκιδικής, Παγασητικός Κόλπος (Σκόρδας et al. 2009), Aegean Sea (Friligos et al. 1998), North Adriatic Sea (Guerzoni et al. 1984), Νοτιοανατολική Αττική-Κέα-Μακρόνησος (Ζωτιάδης 2004), Ελληνικό Ηφαιστειακό τόξο (Hodkinson et al., 1994) και Κόλπο Αργοστολίου (Αλεξανδροπούλου 1991).

Οι συγκρίσεις των μετρήσεων του **μόλυβδου(Pb)** Πιν (5.3), μας εξήγαγαν το συμπέρασμα ότι σε Ελλάδα και σε περιοχές της Μεσογείου ο μέσος όρος συγκέντρωσης μολύβδου των Καμένων Βούρλων έχει το χαμηλότερο ποσοστό.

Η σύγκριση της περιοχής των Καμένων Βούρλων Πιν (5.3), ως προς στον **ψευδάργυρο (Zn)**, σε σχέση με άλλες περιοχές μας έδειξε πως είναι μικρότερη από τις περιοχές Συκιά Χαλκιδικής, Παγασητικός Κόλπος (Σκόρδας et al. 2009), Aegean Sea (Friligos et al 1998), Porto di Bagnoli (Sharp & Nardi, 1987), North Adriatic Sea (Guerzoni et al 1984), Cisillia bacin (Shaw & Bush 1978), Aegean sea (Smith & Cronan 1975), Νοτιοανατολική Αττική-Κέα-Μακρόνησος (Ζωτιάδης 2004), Κόλπος Ιθάκης (Αλεξανδροπούλου 1991), Αμβρακικός κόλπος (Φιλιππάκη 2002), Βόρεια Λέσβος και από Ιζήματα αβαθών θαλασσών (Wedepohl 1969,1978).

Μόνο από την περιοχή Ελληνικό Ηφαιστειακό τόξο (Hodkinson et al 1994) και τον Κόλπο Αργοστολίου (Αλεξανδροπούλου 1991), είναι υψηλότερος ο μέσος όρος συγκεντρώσεων ψευδάργυρου των Καμένων Βούρλων .

Συκιά Χαλκιδικής

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις του **χαλκού (Cu)** στα ιζήματα της Συκιάς Χαλκιδικής με αντίστοιχες συγκεντρώσεις ιζημάτων του ελλαδικού χώρου και περιοχών της Μεσογείου (Πιν. 5.3), διαπιστώνουμε ότι ο χαλκός (Cu) εμφανίζει χαμηλότερο μέσο όρο συγκεντρώσεων από όλες τις περιοχές.

Οι συγκρίσεις των μετρήσεων του **μόλυβδου (Pb)** Πιν (5.3), της Συκιά Χαλκιδικής με άλλες περιοχές έδειξαν πως είναι μικρότερος ο μέσος όρος της από τις περιοχές Porto di Bagnoli (Sharp & Nardi, 1987), Aegean sea (Smith & Cronan 1975), Νοτιοανατολική Αττική-Κέα-Μακρόνησος (Ζωτιάδης, 2004) και Κόλπος Ιθάκης (Αλεξανδροπούλου 1991).

Επιπρόσθετα ο μέσος όρος της Συκιά Χαλκιδικής ως προς τον μόλυβδο (Pb) είναι μεγαλύτερος από τις περιοχές Καμένα Βούρλα, Παγασητικός Κόλπος (Σκόρδας et al. 2009), Aegean Sea (Friligos et al. 1998), North Adriatic Sea (Guerzoni et al. 1984), Aegean sea (Smith & Cronan 1975), Ελληνικό Ηφαιστειακό τόξο (Hodkinson et al., 1994), Κόλπο Αργοστολίου (Αλεξανδροπούλου 1991) και από τα Ιζήματα αβαθών θαλασσών (Wedepohl 1969,1978).

Η σύγκριση των συγκεντρώσεων του **ψευδαργύρου (Zn)** στα ιζήματα της Συκιά Χαλκιδικής με άλλες περιοχές μας εξήγαγε το συμπέρασμα πως είναι μικρότερος ο μέσος όρος από τις περιοχές Aegean Sea (Friligos et al. 1998), Porto di Bagnoli (Sharp & Nardi, 1987), Cisillia bacin (Shaw & Bush 1978), Aegean sea (Smith & Cronan 1975), Νοτιοανατολική Αττική-Κέα-Μακρόνησος (Ζωτιάδης, 2004), Κόλπος Ιθάκης (Αλεξανδροπούλου 1991), Αμβρακικός Κόλπος (Φιλιππάκη 2002) και από τα Ιζήματα αβαθών θαλασσών (Wedepohl 1969,1978).

Παράλληλα παρουσιάζει μεγαλύτερο μέσο όρο συγκέντρωσης από τις περιοχές Καμένα Βούρλα, Παγασητικός Κόλπος (Σκόρδας et al. 2009), North Adriatic Sea (Guerzoni et al. 1984), Ελληνικό Ηφαιστειακό τόξο (Hodkinson et al., 1994) Κόλπο Αργοστολίου (Αλεξανδροπούλου 1991) και Βόρεια Λέσβος (Kelepertsis et al. 1995).

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την ερμηνεία και αξιολόγηση των αναλυθέντων υπό μελέτη χημικών στοιχείων είναι τα ακόλουθα:

- Το περιεχόμενο Cu, Pb και Zn στα ιζήματα στην περιοχή της Συκιάς Χαλκιδικής είναι κατά πολύ αυξημένο σε σχέση με το περιεχόμενο στα φανερόγραμμα στην ίδια περιοχή.
- Επίσης, το περιεχόμενο Cu, Pb και Zn στα ιζήματα στην περιοχή των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας είναι κατά πολύ αυξημένο σε σχέση με το περιεχόμενο στα φανερόγραμμα στην ίδια περιοχή.
- Στα φυτά 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.
- Φαίνεται επίσης ότι το περιεχόμενο Pb και Zn στα ιζήματα στην περιοχή της Συκιάς Χαλκιδικής είναι κατά πολύ αυξημένο από ότι στην περιοχή των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας. Ενώ το περιεχόμενο Cu στα ιζήματα στην περιοχή της Συκιάς Χαλκιδικής είναι αισθητά μειωμένο σε σχέση με το αντίστοιχο στην περιοχή των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας.
- Επιπρόσθετα οι συγκεντρώσεις των Cu, Pb και Zn στα φυτά κυμαίνονται σε παρόμοια ποσοστά με ελαφρώς αυξημένα επίπεδα των Pb και Zn στην περιοχή της Συκιάς ενώ στην περιοχή των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας το Cu παρουσιάζεται με ελαφρώς μεγαλύτερο ποσοστό από το αντίστοιχο της Συκιάς Χαλκιδικής.

- Το περιεχόμενο Cu,Pbκαι Zn σε φθίνουσα σειρά στα ιζήματα στην περιοχή της ΣυκιάςΧαλκιδικής είναι Zn>Pb>Cu.
- Το περιεχόμενο Cu,Pbκαι Zn σε φθίνουσα σειρά στα ιζήματα στην περιοχή των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδαςείναι Zn>Cu>Pb.
- Το περιεχόμενο Cu, Pb και Zn σε φθίνουσα σειρά στα φανερόγραμμα στις περιοχές των Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας και Συκιάς Χαλκιδικήςείναι Zn>Cu>Pb.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση

- Campbell P G C., Lewis A G, Chapman P M, Crowder A A., Flether W K., Imber B., Luoma S N., Stokes P M., Winfrey M., 1988 Biologically Available Metals in Sediments National Research Council of Canada, Publ., No NRCC 27694, Ottawa.
- 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 Antlantic" *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
- Long E.R., Morgan L.G. (1991) The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, WA, pp 175, 1 appendix
- 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.
- Malea P., & Kevrekidis T. (2014). Trace element patterns in marine macroalgae. *Science of the Total Environment* , 494-495: 149-157.

- 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.
- Pergent-Martini, C. and Pergent, G. (2000) 'Marine phanerogams as a tool in the evaluation of marine trace-metal contamination : an example from the Mediterranean', *Int. J. Environment and Pollution*, Vol. 13, Nos. 1-6, pp. 126-147.
- Persaud D., Jaagumagi R., Hayton A. (1993) Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, Toronto, pp 27.
- Ralph, P.J., Tomasko, D., Moore, K., Seddon, S. and Macinnis-Ng C. 2006. Human impacts on seagrasses: eutrophication, sedimentation, and contamination. p 567–593. In: *Seagrasses: Biology, Ecology, and Conservation*. Larkum, A.W., Orth, R.J., Duarte, C.M., (eds). Springer, Dordrecht, The Netherlands.
- 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 Cilicia 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) A preliminary 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.
- Van Loon J.C. (1985) *Selected Methods of Trace Metal Analysis – Biological and Environmental Samples*, J. Wiley & Sons, New York.
- Wedepohl, K.H., 1978. *Handbook of Geochemistry*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Welz B. and Melcher Anal, 1985, Chem 57,427-431.

Ελληνική

- Αλεξανδροπούλου, Σ., 1991. Γεωχημεία παράκτιων ιζημάτων Ιθάκης-Κεφαλληνίας-Αστακού. Διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, σελ. 283.
- Ανδρέου Σ. και Κρουσταλα Α. (2010) Προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων χαλκού (Cu) και ψευδαργύρου (Zn) σε νωπά και κονσερβοποιημένα καλαμάρια, Πτυχιακή εργασία, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης.
- 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.

- Κουϊμτζής Θ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., Φυτιάνος Κ., Βουτσά Δ., 2004. Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος
- 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.
- Φυτιάνος Κ. (1996) Η ρύπανση των θαλασσών. 2η Έκδοση, University studio press. Θεσσαλονίκη.
- Μαυρομάτης Β. (2003) Παρακολούθηση της συγκέντρωσης βαρών μετάλλων στο θαλασσίνο νερό και σε εμπορεύσιμα είδη οστράκων των κόλπων Καλλονής και Μούδρου του νομού Λέσβου, Πτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Επιστημών της Θάλασσας, Μυτιλήνη.
- 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.
- Harris Daniel C. (2011) Ατομική φασματοσκοπία. Στο: Ποσοτική Χημική Ανάλυση. Τόμος Β'. Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης σελ 515-538.).

8. ABSTRACT

This thesis consists of a geochemical survey of *Cymodocea nodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870) and of neighbouring surface sediments at underwater areas near the Sykia, Chalkidiki and Kammaena Vourla regions. The aim of the thesis was to define and evaluate the heavy metal content of the *Cymodocea nodosa* and of the surface sediments in these regions, in order to examine the degree of pollution and to specify if the existence of those metals is human or nature induced.

The analysis was conducted using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The elements Cu, Pb and Zn were examined, as they can cause toxicity problems at sea organisms. The sample collection took place at nine different areas, both for the surface sediments and the *Cymodocea nodosa* concentrations.

The analysis was repeated at the Oceanography Laboratory of the Department of Ichthyology & Aquatic Environment at University of Thessaly, using atomic absorption spectroscopy (AAS). The content of the analysed samples did not differ more than 10%.

Moreover, Sediment Quality Guidelines (SQGs), ERM-ERL (Long & Morgan 1991), PEL-TEL (Smith et al. 1996) and SEL-LEL (Persaud et al. 1993) quality criteria were used at the sediments for the metals Cu, Pb and Zn. The results were also compared with the concentrations of those metals in the other regions. The concentrations in Cu, Pb and Zn were also compared with other sediment concentrations coming from regions across Greece and the broader Mediterranean region.

The analysis concluded that the Cu, Pb and Zn concentrations in the sediments coming from both the Sykia and Kammaena Vourla regions are significantly higher than the concentration in seagrass from those areas.

It was found that the Zn and Pb content of the sediments in the Sykia region is much higher than the equivalent specimens from the Kammena Vourla area. Cu concentrations are higher in the Kammena Vourla sediments than those coming from the Sykia region.

In contrast, Zn and Pb content in seagrass from the Sykia region ranges at the same levels as those in seagrass in the Kammena Vourla area. Only a slight increased concentration in the Cu values is noted in the Kammena Vourla region.