

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΙΧΘΥΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΙΝΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Περιεχόμενο Κοβαλτίου, Χρωμίου και Νικελίου στην *Cymodocea Nodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870) και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα, σε θαλάσσια λιβάδια της Επανομής Θεσσαλονίκης».



ΔΑΝΤΣΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ
ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ

ΒΟΛΟΣ, 2019

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

GRADUATE THESIS

**«Co, Cr and Ni content in *Cymodocea nodosa* (Ucria)
(Ascherson,1870) and in adjacent surfase sediments, in sea grass of
Epanomi area – Thessaloniki – Greece».**

DANTSI CHRISTINA
PAPAGEORGIU ALEXANDROS

VOLOS, 2019

«Περιεχόμενο Κοβαλτίου, Χρωμίου και Νικελίου στην *CymodoceaNodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870) και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα, σε θαλάσσια λιβάδια της Επανομής Θεσσαλονίκης».

Εξεταστική Επιτροπή :

- 1. Κωνσταντίνος Σκόρδας,** Επίκουρος Καθηγητής Π.Θ., Περιβαλλοντική Γεωχημεία, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, ***Επιβλέπων.***
- 2. Αθανάσιος Εξαδάκτυλος,** Καθηγητής, Γενετική Υδρόβιων Ζωϊκών Οργανισμών, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, ***Μέλος.***
- 3. Νικόλαος Νεοφύτου,** Επίκουρος Καθηγητής Π.Θ., Υδατοκαλλιέργειες και Περιβάλλον, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, ***Μέλος.***

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στην παρούσα εργασία αισθανόμαστε την ανάγκη να ευχαριστήσουμε θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μας Κωνσταντίνο Σκόρδα καθώς και τους Αθανάσιο Εξαδάκτυλο και Νικόλαο Νεοφύτου για όλη την βοήθεια, καθοδήγηση και τις χρήσιμες συμβουλές που μας προσέφεραν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, ευχαριστούμε θερμά τους γονείς μας, για όλη την ηθική και υλική υποστήριξη που μας προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρουσία των βαρέων μετάλλων είναι απαραίτητη για τα έμβια όντα. Σε υψηλές τιμές συγκέντρωσης τους όμως στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα μπορεί να αποβεί θανατηφόρα. Οι αλόγιστοι ανθρωπογενής ρύποι έχουν κάνει αυτό το φαινόμενο πιο συχνό με αποτέλεσμα την αναγκαιότητα μελέτης των βαρέων μετάλλων, καθώς και των τρόπων απορρύπανσης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία υπολογίστηκαν τα επίπεδα συγκεντρώσεων του Κοβάλτιου (Co), του Χρωμίου (Cr) και Νικελίου (Ni) στο φανερόγαμο φύκος του είδους *Cymodocea nodosa* (Ucria, Ascherson, 1870), σε επιφανειακά ιζήματα και σε θαλάσσια λιβάδια της περιοχής της Επανομής Θεσσαλονίκης.

Σκοπός ήταν ο προσδιορισμός και η αξιολόγηση του ποσοστού των βαρέων μετάλλων, ώστε να αντιληφθούμε την πιθανή ρύπανση της περιοχής, καθώς οι οργανισμοί αυτοί και τα ιζήματα κατακρατούν τα βαρέα μέταλλα και είναι άριστοι βιοδείκτες.

Έπειτα από αναλύσεις των δειγμάτων με την μέθοδο της φασματομετρίας μάζας με επαγωγική σύζευξη πλάσματος ως πηγή ιονισμού (ICP – MS) και σύγκριση των αποτελεσμάτων τους με τα αντίστοιχα βαρέα μέταλλα της περιοχής του Πτελεού Μαγνησίας και της Γλύφας Φθιώτιδας προέκυψε πως τα δείγματα φύκους των περιοχών αυτών είχαν μικρές σχετικά διαφορές στα περιεχόμενα των βαρέων μετάλλων, αντιθέτως όμως στα ιζήματα υπήρχαν κάποιες σημαντικές διαφορές, γεγονός το οποίο οφείλεται στην γρήγορη προσρόφηση που υπήρχε στο συγκεκριμένο οικοσύστημα.

Συμπερασματικά τα επίπεδα των τριών ανελυθέντων μετάλλων κρίθηκαν μη επικίνδυνα για την περιοχή της Επανομής, καθώς το Κοβάλτιο και το Νικέλιο κυμαίνονταν σε αναλογίες εντός των πρότυπων ορίων, ενώ το Χρώμιο ξεπέρασε τα κριτήρια PEL – TEL και SEL – LEL στα ιζήματα, με αποτέλεσμα να κριθεί ως επιβαρυνόμενο.

Λέξεις κλειδιά: θαλάσσια φανερόγαμα, βαρέα μέταλλα, φασματομετρία μάζας.

«Η θάλασσα είναι ο παγκόσμιος υπόνομος»

Ζαν-Υβ Κουστό, 1910-1997, Γάλλος ωκεανογράφος

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

| | |
|--|----|
| 1.1 Γενικά..... | 1 |
| 1.2 Υδάτινοι πόροι..... | 2 |
| 1.2.1. Πηγές ρύπανσης του ωκεάνιου περιβάλλοντος..... | 4 |
| 1.2.2. Επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στα φυτά..... | 4 |
| 1.2.3. Ιζήματα..... | 5 |
| 1.2.3.1. Βαρέα μέταλλα στα θαλάσσια ιζήματα..... | 6 |
| 1.2.4. Η ρύπανση στον Θερμαϊκό κόλπο..... | 7 |
| 1.3. Βαρέα Μέταλλα..... | 7 |
| 1.3.1. Βιοχημικός ρόλος βαρέων μετάλλων..... | 7 |
| 1.3.2. Παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση των μετάλλων..... | 11 |
| 1.3.3. Κοβάλτιο(Co)..... | 11 |
| 1.3.3.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες του Κοβαλτίου..... | 11 |
| 1.3.3.2. Η γεωχημεία του Κοβαλτίου..... | 13 |
| 1.3.4. Χρώμιο(Cr)..... | 13 |
| 1.3.4.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες του Χρωμίου..... | 13 |
| 1.3.4.2. Η γεωχημεία του Χρωμίου..... | 15 |
| 1.3.5. Νικέλιο(Ni)..... | 16 |
| 1.3.5.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες του Νικελίου..... | 16 |
| 1.3.5.2. Η γεωχημεία του Νικελίου..... | 17 |
| 1.4. Θαλάσσια Φανερόγραμμα | 18 |

| | |
|--|-----------|
| 1.4.1. Γενικά..... | 18 |
| 1.4.2. <i>Cymodocea nodosa</i> (Ucria)..... | 19 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ..... | 22 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ..... | 22 |
| 3.1. Περιοχή έρευνας..... | 22 |
| 3.2. Δειγματοληψία..... | 23 |
| 3.3. Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων..... | 24 |
| 3.4. Ατομική απορρόφηση..... | 25 |
| 3.5. Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FAAS)..... | 28 |
| 3.5.1. Παρεμποδίσεις στην FAAS..... | 29 |
| 3.6. Ατομική απορρόφηση σε φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace AAS, GFAAS)..... | 30 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙΙ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ | 35 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ V. ΣΥΖΗΤΗΣΗ..... | 37 |
| 5.1. Σχολιασμος περιβαλλοντικης επιβαρυνσης ιζηματων στην περιοχη της Επανομής Θεσσαλονίκης..... | 38 |
| 5.2. Σύγκριση ιζημάτων με άλλες περιοχές της Ελλάδας..... | 44 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI . ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 52 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... | 53 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII. ABSTRACT..... | 59 |

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Το περιβάλλον αποτελεί το φυσικό και βιολογικό πλαίσιο του ανθρώπου από το οποίο εξαρτάται άμεσα. Ωστόσο, παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στο περιβάλλον από ανθρωπογενείς επεμβάσεις, πολλές από τις οποίες είναι ωφέλιμες, ενώ άλλες είναι καταστρεπτικές, όπως π.χ. η ρύπανση του περιβάλλοντος.

Ως ρύπανση του περιβάλλοντος αναφέρεται η άμεση ή έμμεση εκπομπή ουσιών, θορύβου ή άλλης μορφής ενέργειας σε ποσότητες, συγκέντρωση ή διάρκεια, που μπορεί να προκαλέσει βλάβη στην υγεία του ανθρώπου, υλικές ζημιές, δυσμενή επίδραση σε άλλους ζωντανούς οργανισμούς και γενικότερα στα οικοσυστήματα (Κουϊμτζής & Μάτης, 1993). Γενικά, η ρύπανση αποτελεί την «ενέργεια» που μπορεί να καταστήσει το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επωφελείς χρήσεις για τις οποίες προορίζεται. Ο όρος «ρύπανση του περιβάλλοντος» χρησιμοποιείται συνήθως για την περίπτωση της ατμόσφαιρας, των υδάτινων πόρων (λίμνες, ποτάμια, θάλασσες) και του εδάφους.

Τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται από τους πλέον επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος, επειδή αυτά και οι ενώσεις τους, σε αντίθεση με τις οργανικές τοξικές ουσίες, δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν ή συσσωρεύονται στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επίσης, εισέρχονται με απλό τρόπο σε μικρούς ή μεγάλους βιο-γεωχημικούς κύκλους. Ο όρος «βαρέα μέταλλα» περιλαμβάνει μια μεγάλη ομάδα μεταλλικών και μεταλλοειδών κατιόντων που παρουσιάζουν βιολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον.

Τα βαρέα μέταλλα σχετίζονται με πλήθος ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. Η χρήση τους στην χημική βιομηχανία όπως βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, φωτογραφικών υλικών, ηλεκτρονικού υλικού, παρασιτοκτόνων, συσσωρευτών, πυρομαχικών και μεταλλουργείων, χρησιμοποιούν σε διάφορες ποσότητες ενώσεις που περιέχουν βαρέα μέταλλα είτε ως πρώτη ύλη είτε ως καταλύτες. Επίσης, άλλες σημαντικές πηγές ρύπανσης προέρχονται από γεωργικές εργασίες όπως τη χρήση λιπασμάτων, παρασιτοκτόνων κ.α. καθώς και μέσω φυσικών διεργασιών όπως είναι η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων.

Τα βαρέα μέταλλα ανήκουν στην κατηγορία των ιχνοστοιχείων, δηλαδή των στοιχείων που υπάρχουν στα φυσικά συστήματα σε μικρές σχετικά συγκεντρώσεις. Σημειώνεται, ότι αρκετά από αυτά, π.χ. ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το κοβάλτιο θεωρούνται απολύτως απαραίτητα σε μικρές ποσότητες για τη λειτουργία των ζωντανών οργανισμών.

Μεταφέρονται στην τροφή του ανθρώπου από το έδαφος, μέσω των φυτών και των ζώων. Διακινούνται στον οργανισμό με την κυκλοφορία του αίματος και εισέρχονται στα κύτταρα. Τα βαρέα μέταλλα είναι ιδιαίτερα τοξικά για τα θερμόαιμα ζώα καθώς είναι δυνατόν να προκαλέσουν δηλητηριάσεις, συνήθως χρόνιες, λόγω της αθροιστικής τους δράσης. Επίσης προξενούν γενετικές ανωμαλίες, δρουν στο ανοσοποιητικό και ενδοκρινολογικό σύστημα και προσβάλλουν τα νευρικά κύτταρα. Δηλητηριάσεις από τοξικές ουσίες, όπως μόλυβδο ή χαλκό, μπορεί να προκαλέσουν νοητική καθυστέρηση. Επιπλέον, τοξικές ουσίες όπως ο μόλυβδος και ο υδράργυρος μπορεί να προκαλέσουν οργανικά ψυχοσύνδρομα, δηλαδή ψυχοπαθολογικές καταστάσεις που συνδέονται με οργανικές διαταραχές του εγκεφάλου και καρκινογενέσεις (Παπαδημητρίου, 2005).

1.2. Υδάτινοι Πόροι

1.2.1. Πηγές ρύπανσης του ωκεάνιου περιβάλλοντος

Η θαλάσσια ρύπανση ορίζεται ως η εισροή ουσιών άμεσα ή έμμεσα από τις ανθρώπινες δραστηριότητες στο θαλάσσιο περιβάλλον με αποτέλεσμα δυσμενείς επιπτώσεις στους ζώντες οργανισμούς, παρεμπόδιση των δραστηριοτήτων τους και αλλοίωση της ποιότητας του νερού.

Η τοξικότητα των μετάλλων στα φυσικά νερά αποδίδεται στο συνδυασμό της διαλυτότητας, βιοδιαθεσιμότητας καθώς και στον τρόπο και την κινητική της πρόσληψης τους από κάθε οργανισμό (βιοσυσώρευση). Ο έλεγχος των εκπομπών των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον είναι αναγκαίος. Κάτι τέτοιο είναι απαραίτητο να γίνει στην πηγή εκπομπής, δηλαδή πολύ πριν οι ρύποι «εισβάλλουν» στο οικοσύστημα.

Η παρακολούθηση της πορείας των μεταλλικών στοιχείων μετά την εισαγωγή τους στο οικοσύστημα γίνεται ιδιαίτερα δύσκολη, καθώς μετακινούνται από τον έναν

κρίκο του τροφικού πλέγματος στον άλλο και συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς με τελική κατάληξη τον άνθρωπο, ο οποίος βρίσκεται στην κορυφή του τροφικού πλέγματος. Έτσι, ο κίνδυνος πολλαπλασιάζεται και ο άνθρωπος τελικά τείνει να δεχτεί την τοξικότητα από πολλές πηγές και σε αυξημένες συγκεντρώσεις (Λουκίδου, 2003).

Οι κύριες πηγές ρύπανσης των ανοικτών ωκεανών προέρχονται από την ατμόσφαιρα και τα πλοία, σε αντίθεση με τις παράκτιες ζώνες όπου βρίσκονται σε μεγάλο κίνδυνο λόγω των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων.

Διακρίνονται σε 2 κατηγορίες:

- Φυσικές πηγές: η διάβρωση των ακτών από τα ποτάμια και τις θάλασσες, τα ιζήματα που απελευθερώνουν βαρέα μέταλλα με χημικές διεργασίες, και η σκόνη που μεταφέρεται με τον άνεμο και περιέχει βαρέα μέταλλα σε σωματιδιακή μορφή.
- Τεχνητές πηγές: ανθρώπινες δραστηριότητες όπως βιομηχανία (δυλιστήρια πετρελαίου, χαλυβουργία, πετροχημικά εργοστάσια, παραγωγή λιπασμάτων κ.α.), αστικά απόβλητα (κατεργασμένα ή ακατέργαστα).

Η ρύπανση του περιβάλλοντος εξαρτάται από παράγοντες που καθορίζουν την συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο νερό, όπως η διάλυση, η διασπορά, η καταβύθιση, η προσρόφιση και η απορρόφιση.

Ως ρύπανση των υδάτων θεωρείται η παρουσία σε αυτά επιβλαβών ουσιών προερχόμενων από το αποχετευτικό δίκτυο, από βιομηχανικά απόβλητα και απορροές όμβριων υδάτων σε επαρκείς συγκεντρώσεις που καθιστούν τα ύδατα ακατάλληλα ανάλογα με την εκάστοτε χρήση τους. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι, τα βαρέα (τοξικά) μέταλλα θεωρούνται από τους πλέον επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος και ειδικότερα του νερού. Η τοξικότητα των μετάλλων στα φυσικά νερά αποδίδεται στο συνδυασμό της διαλυτότητας, βιοδιαθεσιμότητας και στον τρόπο και την κινητική της πρόσληψης τους από κάθε οργανισμό (βιοσυσσώρευση). Συγκεκριμένα σε θαλάσσια περιβάλλοντα έχουν την ικανότητα να συσσωρεύονται εκλεκτικά σε ορισμένους θαλάσσιους οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας και να σχηματίζουν οργανομεταλλικές ενώσεις που παρουσιάζουν συνήθως αυξημένη τοξικότητα. Η παρουσία άλλων ρύπων π.χ. απορρυπαντικών αυξάνει την τοξικότητά τους και βοηθά στην πρόσληψή τους από τους οργανισμούς (Λουκίδου, 2003).

1.2.2. Επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στα φυτά

Τα μικροθρεπτικά, είναι απαραίτητα στοιχεία για την ανάπτυξη των φυτών, διότι παίζουν ιδιαίτερο ρόλο στη λειτουργία των φυτικών κυττάρων. Τα στοιχεία αυτά είναι : Co, Cu, Fe, Mn, Mo, και Ni τα οποία ενεργούν τοξικά , μόνο όταν η περιεκτικότητά τους υπερβαίνει την οριακή τους τιμή. Στην περίπτωση αυτή θεωρούνται «βαρέα μέταλλα». Τα μικροθρεπτικά είναι απαραίτητα και ουσιώδη για την ανάπτυξη των φυτών, διότι συμμετέχουν στην φωτοσύνθεση, στη σύνθεση των πυρινικών οξέων των δευτερευόντων μεταβολιτών, των υδατανθράκων, λιπών, στην ανθεκτικότητα των φυτών στα στρες και τελικά στην ανάπτυξη των φυτών.

Σύμφωνα με έρευνες, τα βαρέα μέταλλα επιδρούν δυσμενώς στις εξής φυσιολογικές λειτουργίες των φυτών και προκαλούν μείωση των κάτωθι χαρακτηριστικών του φυτού:

- Της παραγωγής χλωροφύλλης
- Της παραγωγής καροτινίων
- Της προλίνης (John et al., 2009)
- Της φυλλικής επιφάνειας
- Της φωτοσύνθεσης (Upadhyay and Panda 2009)
- Της αναπνοής (Upadhyay and Panda 2009)
- Της μεταβολικής δραστηριότητας (John et al., 2009)
- Του μεταβολισμού των κυττάρων

Επίσης, σχετικά με την τοξικότητα θα πρέπει να σημειωθούν τα εξής. Τα βαρέα μέταλλα δεν είναι κατ' αρχήν τοξικά από μόνα τους. Καθίστανται τοξικά, όταν η συγκέντρωσή τους σε ζώντα οργανισμό υπερβαίνει κάποια τιμή ή ένα επιτρεπτό όριο ή «κατώφλιο». Επομένως, εκείνο που έχει σημασία στη τοξικότητα των μετάλλων είναι η «δόση» και ειδικότερα η ποσοτική σχέση «δόσης – ανταπόκρισης». Όσον αφορά ειδικότερα στις περιπτώσεις βαρέων μετάλλων στα φυτά, αυτές κατά τον Sharma and Agrawal (2005), περιλαμβάνουν επιδράσεις δυσμενείς στους δείκτες της φυσιολογικής λειτουργίας των φυτών (Fodor, 2002). Για παράδειγμα, η υψηλή συγκέντρωση του Ni προκαλεί χλώρωση των φύλλων, επηρεάζει δυσμενώς την υδατική ισοροπία στο φυτό και περιορίζει το άνοιγμα των στοματίων (Clemens, 2006).

1.2.3. Ιζήματα

Τα ιζήματα είναι ανόργανοι και οργανικοί κόκκοι διαφόρων μεγεθών, οι οποίοι καθιζάνουν διαμέσου της υδάτινης στήλης και αποτίθενται στον ωκεάνειο πυθμένα, σχηματίζοντας ένα «κάλυμμα» στο πέρασμα του γεωλογικού χρόνου.

Οι κόκκοι των ιζημάτων μπορεί να προέρχονται απο:

- Την αποσάθρωση και διάβρωση των πετρωμάτων της χέρσου (με την ελλαδα να εχει σχετικα μεγαλο ποσοστο διαβρωσης, περιπου 26%.
- Την δραστηριότητα των θαλάσσιων οργανισμών.
- Τις ηφαιστειακές εκρήξεις.
- Τις χημικές διεργασίες που αναπτύσσονται στο ωκεάνειο περιβάλλον.
- Το διαστημα.

Η ταξινόμηση των θαλάσσιων ιζημάτων, με βάση τη σύνθεσή τους, εξετάζει τις διαφορές στο ορυκτολογικό περιεχόμενο, τη χημική σύνθεση ή αν πρόκειται για βιογενή ιζήματα, το πιο άφθονο βιολογικό συστατικό και υπάρχουν οι εξής :

Ηπειρωτικά ιζήματα (τουρβιδίτες, αβυσσικοί άργιλοι, ηφαιστειογενή): Προκύπτουν από τη διάβρωση/αποσάθρωση των πετρωμάτων της χέρσου ή λόγω υποθαλάσσιας ηφαιστειακής δραστηριότητας. Μεταφέρονται με το νερό της βροχής ή των ποταμών ή ακόμη και μέσω των παγετώνων στον θαλάσσιο χώρο, όπου και αποτίθενται.

Βιογενή ιζήματα (διατομίτες, βιογενείς ασβεστόλιθοι, ραδιολαρίτες (Σύνδεσμος 15, βιβλιογραφία), τρηματοφόρα): Προέρχονται από βιολογικές διεργασίες, όπως η ανάπτυξη του σκελετικού υλικού θαλάσσιων οργανισμών. Μόνο ένα μικρό κλάσμα του βιογενών ιζημάτων είναι πραγματική οργανική ύλη. Τα περισσότερα βιογενή ιζήματα προκύπτουν από βιολογικά παραγόμενο ανόργανο υλικό, συμπεριλαμβανομένων σκελετικών υπολειμμάτων μικροσκοπικών μονοκυτταρικών οργανισμών και μακροσκοπικών πολυκυτταρικών οργανισμών.

Υδρογενή ιζήματα (π.χ. μαγγάνιο, υδροθερμικά ιζήματα): Αποτελούν ανόργανα ιζήματα που δημιουργούνται κατά την καθίζηση ορυκτών που βρίσκονται στο θαλασσινό νερό.

Κοσμογενή ιζήματα: Ανόργανα ιζήματα που προκύπτουν κατά τη συσσώρευση των υλικών από το Διάστημα. Υπάρχουν δύο κατηγορίες κοσμογενών ιζημάτων: τα «κοσμικά σφαιρίδια» που δημιουργούνται όταν διαπλανητική σκόνη μεγέθους κόκκου άμμου τήκεται καθώς εισέρχεται στην ατμόσφαιρα της Γης με ταχύτητα περίπου 12 Km/sec, και αποθέσεις από υλικό που προέρχεται από εκρήξεις αστεροειδών ή κομητών, οι οποίοι εισέρχονται στην ατμόσφαιρα της Γης με ταχύτητα που κυμαίνεται από 15 έως 60 Km/sec.

Η περιγραφική ταξινόμηση γίνεται σύμφωνα με μέγεθος των κόκκων:

- **Ογκόλιθοι** με διάμετρο μεγαλύτερη από 25 cm.
- **Κροκάλες** με διάμετρο από 6,4 έως 25 cm.
- **Βότσαλα** με διάμετρο από 4 mm έως 6,4 cm.
- **Ψηφίδες** με διάμετρο από 2 mm έως 4 mm.
- **Άμμος** με διάμετρο από 1/16 mm έως 2 mm.
- **Ιλύς** με διάμετρο από 1/256 mm έως 1/16 mm.
- **Άργιλος** με διάμετρο από 1/4.096 mm έως 1/256 mm (< 0,004)
- **Κολλοειδή** με διάμετρο μικρότερη από 1/4.096 mm.

Παρουσιάζουν μεγάλο εύρος στη διάμετρο τους, από **κροκάλες** (250-60 mm), **χαλίκια** (32-4 mm), **άμμος** (2-0,1 mm), **ιλύς** (0,03-0,004 mm) και **άργιλος** (0,002-0,0002 mm). Η κίνηση των κόκκων των φερτών υλικών στον θαλάσσιο χώρο γίνεται με αιώρηση στην υδάτινη στήλη, χωρίς απαραίτητη επαφή με τον πυθμένα.

1.2.3.1. Βαρέα μέταλλα στα θαλάσσια ιζήματα

Τα ιζήματα αποτελούν χαρακτηριστικό δείκτη του βαθμού ρύπανσης μιας περιοχής, καθώς είναι ο τελικός αποδέκτης όλων των στοιχείων. Τα θαλάσσια ιζήματα χωρίζονται σε 2 κατηγορίες, τα γηγενή και τα πελαγικά.

Οι χημικές μορφές με τις οποίες τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στα θαλάσσια ιζήματα διακρίνονται σε 4 κατηγορίες:

1. Προσροφημένα στην επιφάνεια των σωματιδίων
2. Ενωμένα με οξείδια – υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου, λόγω συγκαταβύθισης.

3. Ενωμένα με οργανική υλη και θειούχες ενώσεις, λόγω συμπλοκοποίησης και εγκλωβισμού.
4. Ενωμένα με το κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών που αποτελούν τον πυρήνα των σωματιδίων και προέρχονται από την αποσάθρωση των ηπειρών.

1.2.4. Η Ρύπανση στον Θερμαϊκό κόλπο

Η γρήγορη ανάπτυξη της Θεσσαλονίκης συσώρευσε πολυποίκιλα προβλήματα. Ο Θερμαϊκός έχει ολική περίμετρο περίπου 70 km και αποτελείται από 2 λεκάνες, τον εσωτερικό και τον κεντρικό κόλπο της Θεσσαλονίκης. Με πληθυσμό άνω των 1.000.000 κατοίκους και έντονη βιομηχανική δραστηριότητα κατά μήκος του κόλπου, η οποία αν και σταμάτησε το γεγονός πως ο κόλπος χρησιμοποιήθηκε ως τελικός αποδέκτης των υγρών απόβλητων με καθημερινά να δέχεται περίπου 150.000 m³ υγρά απόβλητα έχει κάνει ανεπανόρθωτη ζημιά στον εσωτερικό κόλπο, ευτυχώς όχι όμως και στον κεντρικό.

1.3. Βαρέα μέταλλα

1.3.1. Βιοχημικός ρόλος βαρέων μετάλλων

Τα βαρέα μέταλλα ορίζονται ως μια μεγάλη ομάδα μεταλλικών και μεταλλοειδών κατιόντων, που έχουν βιομηχανικό και βιολογικό ενδιαφέρον (Singh et al., 2011). Χαρακτηριστικό τους αποτελεί η ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη των 5 ή 6 gcm⁻³ (Wild, 1995). Από τα 70 περίπου μέταλλα που χαρακτηρίζονται ως βαρέα, αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα 20 από αυτά, τα οποία είναι απαραίτητα θρεπτικά για τα έμβια όντα όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να καταστούν επικίνδυνα.

Η επικινδυνότητα των βαρέων μετάλλων ενός συστήματος εξαρτάται από:

- α) το είδος των μετάλλων, καθώς ορισμένα μέταλλα είναι τοξικά ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις,

β) την τάση ορισμένων μετάλλων να μετατρέπονται υπό ορισμένες συνθήκες από χαμηλής τοξικότητας σε υψηλής τοξικότητας,

γ) τη διάρκεια της τοξικής επίδρασης τους στο περιβάλλον,

δ) την τάση τους να βιοσυσσωρεύονται και να βιομεταφέρονται θέτοντας δυνητικά σε κίνδυνο τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον (Wang & Chen, 2006).

Κρίσιμα βαρέα μέταλλα για το περιβάλλον και τον άνθρωπο είναι το Αρσενικό (As), το Κάδμιο (Cd), ο Υδράργυρος (Hg), το Μόλυβδαίνιο (Mo), το Θάλλιο (Tl) και το Ουράνιο (U) (Alloway, 1995).

Κυριότερες πηγές βαρέων μετάλλων είναι οι εξής:

- Η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων
- Η χρήση λιπασμάτων, εντομοκτόνων, παρασιτοκτόνων κ.α.
- Η γεωχημεία του φλοιού της γης
- Η ηφαιστειακή δραστηριότητα
- Βιομηχανικές, όπως μεταλλευτικές και μεταλλουργικές (χυτήρια)
- Η παραγωγή και χρήση ενώσεων και υλικών που περιέχουν τα βαρέα μέταλλα
- Η καύση, καυσίμων που έχουν ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων ενώσεων μολύβδου στην ατμόσφαιρα που εν συνεχεία μέσω των νερών της βροχής οδηγούνται στα ποτάμια ή κατευθείαν στην θάλασσα
- Η έκλυση αποβλήτων
- Οι αστικές απορροές, όπου περιέχουν επίσης κάποιες ποσότητες βαρέων μετάλλων ως αποτέλεσμα κατανάλωσης διαφόρων βιομηχανικών προϊόντων που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων, από την χρήση ορισμένων τύπων απορρυπαντικών κλπ.
- Η καύση απορριμμάτων όπου αποτελεί σημαντικό παράγοντα εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας σε σωματίδια που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων και στη συνέχεια καταλήγουν με τα νερά της βροχής στην θάλασσα.

Η είσοδος των βαρέων μετάλλων στον οργανισμό μπορεί να γίνει είτε άμεσα από το περιβάλλον, είτε μέσω της τροφής (Ανδρέου & Κρουσταλά, 2010). Σε βενθικούς οργανισμούς η γεωχημεία των ιζημάτων παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στη συσσώρευση μετάλλων στους ιστούς τους, λόγω των διατροφικών συνηθειών τους (Mitra, Barua, Zaman & Banerjee, 2012).

Για λόγους ασφαλείας έχουν οριστεί κάποια μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, τα οποία αν ξεπεραστούν μπορούν να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία των ζώντων οργανισμών. Τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα, όπως έχουν οριστεί από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α., παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1.1** (EPA, 2006). Αν η συγκέντρωση των μετάλλων στο νερό υπερβεί τα ανώτερα επιτρεπτά όρια αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης.

| ΜΕΤΑΛΛΑ | MCL(mg/l) |
|------------|-----------|
| Αντιμόνιο | 0,006 |
| Αρσενικό | 0,010 |
| Βάριο | 2 |
| Βηρύλλιο | 0,004 |
| Κάδμιο | 0,005 |
| Χρώμιο | 0,1 |
| Χαλκός | 1,3 |
| Μόλυβδος | 0,0015 |
| Υδράργυρος | 0,002 |
| Σελήνιο | 0,05 |
| Θάλλιο | 0,002 |

Πίνακας 1: Μέγιστα Επίπεδα Ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα (Πηγή: EPA)

Η έννοια των στοιχείων της ομάδας των βαρέων μετάλλων είναι αμφισβητούμενη, καθώς λαμβάνεται υπόψη μόνο η ατομική μάζα του μετάλλου, η οποία πρέπει να είναι $> 5\text{g/cm}^3$ και μόνο τα τελευταία 30 χρόνια έχουν

χαρακτηριστεί ως «τοξικά» με δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον (Adriano, 2001).

Βαρέα μέταλλα είναι τα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του Σιδήρου, όπως ο Μόλυβδος, το Χρώμιο, το Νικέλιο, ο Υδράργυρος, Βανάδιο κ.α.

Τα βαρέα μέταλλα καθίστανται τοξικά όταν δεν μεταβολίζονται από τον οργανισμό μας με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στους ιστούς δημιουργώντας σοβαρά προβλήματα στον εκάστου οργανισμό. Δεν ανοικοδομούνται με φυσικές διεργασίες στα νερά, με αποτέλεσμα να παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον.

Τα μέταλλα αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανική παραγωγή λόγω των ιδιοτήτων τους και εισέρχονται στο οικολογικό περιβάλλον, κυρίως μέσω των παραπροϊόντων που παράγονται κατά την επεξεργασία των ορυκτών και την παραγωγή των βιομηχανικών προϊόντων.

Είναι σαφές πως τα βαρέα μέταλλα σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλούν βλαβερές επιπτώσεις για την υγεία, όμως δεν πρέπει να αγνοείται και η έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις (σιωπηλή δηλητηρίαση, silent metal poisoning), καθώς μακροχρόνια δημιουργεί εξίσου σημαντικές ανωμαλίες (Nriagu 1988). Αρχικά συσσωρεύονται στο έδαφος σε βαθμό που εξαρτάται από τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά του, όταν υπερβεί κάποιες οριακές τιμές δημιουργείται ένα τοξικό περιβάλλον, το οποίο έχει ως βάση την πρόσληψη τους από τα φυτά, συσσωρεύονται στα διάφορα μέρη τους και στην συνέχεια μεταφέρονται μέσω της βιολογικής τροφικής αλυσίδας.

Ακόμα, σύμφωνα με ορισμένες έρευνες εάν χορηγηθούν κάποιοι συνδυασμοί βαρέων μετάλλων σε έναν οργανισμό έχει παρατηρηθεί η αύξηση της τοξικότητας τους (Ni+Zn, Cu+Zn, Cu+Cb).

Το Χρώμιο προκαλεί αλλεργική δερματίτιδα και καρκίνο του αναπνευστικού. Το Νικέλιο επιδρά στις ρινικές κοιλότητες, στους πνεύμονες και το δέρμα. Το Κοβάλτιο προκαλεί ανορεξία και αναιμία, ενώ το Σελήνιο προσβάλλει το ήπαρ και προκαλεί παθήσεις των μυών.

1.3.2. Παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση των μετάλλων

Η προσρόφηση των μετάλλων επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους. Οι παράμετροι αυτοί σχετίζονται με το υπό προσρόφηση μέταλλο, τον προσροφητή και την υγρή φάση στην οποία περιέχονται. Ακόμα το είδος του μελετούμενου μετάλλου, η συγκέντρωση του μετάλλου, η σύσταση του διαλύματος, το pH του διαλύματος, η ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων κ.α. είναι κάποιοι από τους παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση. Για την αξιολόγηση των παραγόντων αυτών έχουν διεξαχθεί διάφορες έρευνες που αποσκοπούν στην ευρεία βιομηχανική εφαρμογή των ορυκτών για τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων.

Το είδος του μετάλλου παίζει μεγάλο ρόλο στην προσρόφηση του από ένα ορυκτό. Η εκλεκτικότητα που παρουσιάζει το ορυκτό στη δέσμευση των μετάλλων εξαρτάται από τις ιδιότητες του κάθε μετάλλου. Οι ιδιότητες του μετάλλου που επηρεάζουν την προσρόφηση περιλαμβάνουν τη δυνατότητα πόλωσης, το δυναμικό ιονισμού, την ηλεκτραρνητικότητα, την ηλεκτρονιακή συγγένεια, την ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης, την ενθαλπία ενυδάτωσης, τις σταθερές υδρόλυσης, την ιοντική ακτίνα και την ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος (Zhou & Haynes, 2010)

1.3.3. Κοβάλτιο (Co)

1.3.3.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες του Κοβαλτίου

Το Κοβάλτιο είναι ένα σκληρό μέταλλο αργυρόλευκου χρώματος. Συστατικό πολλών ορυκτών, κραμάτων και πυριμάχων στοιχείων. Θεωρείται απολύτως απαραίτητο σε μικρές ποσότητες για τη λειτουργία των ζωντανών οργανισμών.

Είναι ελατό και όλκιμο και συναντάται με τις εξής αλλοτροπικές μορφές:

1. Την εξαγωνική δομή με μέγιστη πυκνότητα σταθερή σε θερμοκρασία 417°C.
2. Την εδροκεντρική κυβική μορφή μέγιστης πυκνότητας, που είναι επίσης σταθερή, αλλά σε υψηλότερη θερμοκρασία. Πρόκειται για σιδηρομαγνητικό στοιχείο όπως ο Fe και το Ni σε κανονική θερμοκρασία. Το κοβάλτιο αναφλέγεται ευχερώς, όταν ευρίσκεται υπό τη λεπτοκοκκοποιημένη μορφή. Αντίθετα υπό συμπαγή μεταλλική μορφή είναι αδρανές και δεν επηρεάζεται από την παρουσία του οξυγόνου και γενικότερα του ατμοσφαιρικού αέρα σε

θερμοκρασία < 300 °C, πάνω απο την οποία σχηματίζει CoO . Διαλύεται σε αραιά διαλύματα ανόργανων οξέων , αλλά με βραδείς ρυθμούς.

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του κοβαλτίου είναι οι εξής:

- Ατομικός αριθμός: 27
- Μάζα: 53.9332 g/mol
- Πυκνότητα: 8.9 g/cm³
- Σημείο τήξεως: 1495.0 °C
- Σημείο ζέσεως: 2870.0 °C
- Κατάσταση οξειδωσης: 5, 4, 2, 1 και -1
- Ηλεκτραρνητικότητα: 1.30
- Ειδική θερμότητα: 0.568 J/molK
- Ηλεκτρονική δομή: εξαγωνική
- Θερμότητα συντήξεως: 10,06 KJ/mol

Απαντάται στη φύση συνήθως σε συνδυασμό με τα As, Fe, Ni και Cu. Με το Αρσενικό σχηματίζει το ορυκτό Κοβαλτίτη (CoasS) (cobaltite), που αποτελεί μία από τις πηγές του Κοβαλτίου. Γενικά το μέταλλο αυτό βρίσκεται ως συστατικό στοιχείο πολλών ορυκτών και απαντάται ευρέως στο φυσικό περιβάλλον. Οι φυσικές πηγές του Co είναι τα πετρώματα, τα ορυκτά, το έδαφος, τα νερά και σε μικρότερο ποσοστό τα φυτά.

Ελεύθερο Co στην φύση δεν υπάρχει, όμως περιέχεται σε μικρές ή μεγαλύτερες ποσότητες στις φυσικές ενώσεις, οι οποίες είναι πολλές και βρίσκεται συνήθως ως συστατικό διάφορων ορυκτών, όπως Fe, Ni και As. Ακόμα υπάρχει σε πολύ μεγάλο ποσοστό (100 – 200 mg/kg) στα υπερβασικά πετρώματα (Δουνιτες, περιδοτίτες, πυρόξενοι) και στα αργιλικά ιζήματα (14 – 20) (Kabata – Pendias and Pendias, 1992).

1.3.3.2. Η γεωχημεία του Κοβαλτίου

Σύμφωνα με τους Kabata – Pendias and Pendias (1992), ο γεωχημικός κύκλος του Co μοιάζει αρκετά με εκείνον του Fe και του Mn. Επισημαίνεται ότι η τύχη του Co κατά την αποσάθρωση των πετρωμάτων και η κατανομή του στα ιζήματα και στο εδαφικό προφίλ καθορίζεται από τη φάση του σχηματισμού των οξειδίων του Mn. Όμως η υψηλή προσρόφηση του στα οξείδια του Mn, και στα ορυκτά της αργίλου δεν επιτρέπει στο μέταλλο αυτό να δημιουργεί διαλυτή φάση, δηλαδή είναι δυσδιάλυτο (Kabata – Pendias and Pendias, 1992).

Η στενή σχέση του Co με το Fe οφείλεται στο γεγονός ότι το Co^{2+} έχει περίπου την ίδια ιοντική ακτίνα και το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο με το Fe^{2+} , κατά συνέπεια το Co εισέρχεται στα κρυσταλλικά πλέγματα των ορυκτών του Fe και κατ'ακολουθία δεσμεύεται. Δεδομένου δε του γεγονότος ότι η ιοντική ακτίνα του Co είναι περίπου ίση με εκείνη του Mg^{2+} ($r = 0,66\text{\AA}$), παρατηρείται μία απομάκρυνση του Co από το μάγμα προς το κρυσταλλικό πλέγμα του Ολιβίνη $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ (Θεοδωρίκας, 2005).

Όσον αφορά την διαλυτότητα και τη διαθεσιμότητα του Co στο έδαφος, αναφέρεται ότι τα οξείδια του Fe έχουν ιδιαίτερη χημική συγγένεια και επιλεκτικά προσροφούν το Co. Το γεγονός αυτό έχει παρατηρηθεί σε πολλά εδάφη και έχει αποδειχτεί ότι σχετίζεται με την κατανομή του Co στο εδαφικό προφίλ. Σε εδάφη πλούσια σε ορυκτά του Mn, η σχέση του Co με το Mn επικρατεί σε βάρος των άλλων παραγόντων που ρυθμίζουν την κατανομή του Co.

1.3.4. Χρωμιο (Cr)

1.3.4.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες του Χρωμίου

Το Χρώμιο είναι το 7^ο σε αφθονία στοιχείο στην γη. Χημικό στοιχείο με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης και οι ενώσεις του είναι συνήθως τοξικές. Χρησιμοποιείται ευρέως σε κλάδους της μεταλλουργίας, στην ηλεκτρόλυση, στην παραγωγή χρωμάτων και χρωστικών, στην βυρσοδεψία, στην συντήρηση ξύλου, στην παραγωγή χημικών προϊόντων και στην παραγωγή χαρτοπολτού και χαρτιού. Αυτές οι

βιομηχανίες διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρολό στην ρύπανση από Χρώμιο, με δυσμενή αποτελέσματα για τα βιολογικά είδη παγκοσμίως (Nath et al., 2008, Ghani, 2011).

Η ονομασία Χρώμιο πρόεκυψε λόγω των εγχρώμων χημικών ενώσεων του μετάλλου αυτού. Πρόκειται για ένα στιλπνό, εύθραστο, σκληρό μέταλλο, αργυροφαιού χρώματος, που έχει την δυνατότητα να στιλβώνεται πολύ έντονα. Δεν οξειδώνεται στον αέρα, ενώ θερμαινόμενο παράγει χρωμικά οξείδια. Παρουσία O_2 το Cr είναι ασταθές και παράγει μία λεπτή στρώση οξειδίου, η οποία είναι αδιαπέραστη στο οξυγόνο, που προστατεύει το κατωθεν αυτής ευρισκόμενο μέταλλο του Χρωμίου.

Το Χρώμιο, λόγω της ανθεκτικότητας που παρουσιάζει στην οξείδωση, χρησιμοποιείται ευρέως στην επιχρωμίωση, στην δημιουργία δηλαδή προστατευτικών επικαλύψεων διάφορων μεταλλικών προϊόντων για την εξασφάλιση αντοχής στην οξείδωση και στα διάφορα αντιδραστήρια (χημικές ουσίες) με τις οποίες μπορούν να έρθουν σε επαφή τα επιχρωμιωμένα αντικείμενα. Ακόμα χρησιμοποιείται στα κράματα για την δημιουργία σκληρότητας στα διάφορα μέταλλα, στην πολεμική βιομηχανία, στην μεταλλουργία για την παραγωγή σιδηροκραμάτων (Χάλυβας), στην βυρσοδεψία, στην υφαντουργία, στην συντήρηση ξύλων (κολόνες ηλεκτρικών δικτύων), στην παραγωγή χρωμάτων, στην κατεργασία του μεταξιού κ.α. Με το 99% των παγκόσμιων αποθεμάτων του να βρίσκονται στην Νότια Αφρική (MEC, 2013).

Η συμπεριφορά του Χρωμίου στα εδάφη εξαρτάται έντονα από το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Συνηθισμένα ιόντα τρισθενούς και εξασθενούς Χρωμίου είναι τα $Cr(OH)_2^+$, CrO_3^{3-} , CrO_4^{2-} . Όταν έχουμε αλκαλικό περιβάλλον στα εδάφη ευνοείται η κινητικότητα του Cr^{6+} , το οποίο να σημειωθεί είναι και έντονα τοξικό. Η διάμεση τιμή του Χρωμίου στα εδάφη που δίνεται είναι στα 43 ppm. Το μόνο στερεό στοιχείο που μπορεί, όταν βρίσκεται στη φύση σαν στοιχείο και όχι σε ενώσεις, να μην έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου (ή χαμηλότερη). Βέβαια, πάνω από τους $38^\circ C$ έρχεται σε παραμαγνητική κατάσταση.

Κυρία πηγή επικίνδυνου Χρωμίου (VI) είναι η βιομηχανική δραστηριότητα του ανθρώπου και διήθηση των εκπλυνομένων υδάτων, που προέρχονται από χωματερές στις οποίες εναποτίθενται στερεά απόβλητα και ιλύς από Κέντρα Επεξεργασίας Λυμάτων (ΚΕΛ). Το Cr (VI) είναι πιο επικίνδυνο από το Cr (III),

καθώς το πρώτο εισέρχεται στα κύτταρα πιο εύκολα από το δεύτερο και τελικά ανάγεται σε Cr (III).

Σε υδατικά περιβάλλοντα και υπό την επίδραση χαμηλού οξειδωαναγωγικού δυναμικού (Eh), τα κύρια είδη Χρωμίου που επικρατούν είναι το Cr^{+3} και το CrOH^{+2} (Richard and Bourgh, 1991). Επίσης κάτω από κανονικές συνθήκες, το σύστημα «Χρώμιο – Νερό – Οξυγόνο» εμφανίζει μια ζώνη σταθερότητας σε ένα μεγάλο εύρος pH και Eh υπόαναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες.

Οι ενώσεις του Χρωμίου μπορούν να προκαλέσουν βλάβη του DNA με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, προκαλώντας χρωμοσωματικές ανωμαλίες, μεταβολές στις διαδικασίες αντιγραφής και μεταγραφής του DNA (O' Brien, 2001, Maeng et al., 2004, Junaid et al., 2016)

- Ατομικός αριθμός: 24
- Ατομική μάζα: $51,996 \text{ mol}^{-1}$
- Ηλεκτραρνητικότητα: 1.6
- Πυκνότητα: $7,19 \text{ g.cm}^{-3}$ (20°C)
- Σημείο τήξης: 1907°C
- Σημείο ζέσης: 2672°C
- Ακτίνα Van der Waals: 0,217nm
- Ιοντική ακτίνα: 0,061 nm (+3), 0,44nm (+6)
- Ισότοπα: Cr-50(4,31%), Cr-52(*3,762%), Cr-53 (9,58%), Cr-54 (2,38%)
- Ραδιενεργά ισότοπα: Cr-43, Cr-55
- Ενέργεια ιονισμού: $651,1 \text{ k.j.mol}^{-1}$
- Τυπικό δυναμικό: $-0,71\text{V}$ (Cr^{3+}/Cr)

1.3.4.2. Η γεωχημεία του Χρωμίου

Η προέλευση του χρωμίου στο έδαφος είναι φυσική και ανθρωπογενής. Αμφότερες συμβάλλουν στο έδαφος με σημαντικές ποσότητες Χρωμίου, με την ανθρωπογενή προέλευση να υπερτερεί έναντι της φυσικής και πολλές φορές να

δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα ρύπανσης τόσο του εδάφους όσο και της ατμόσφαιρας, καθώς και των επιφανειακών νερών.

Το Χρώμιο προέρχεται στο έδαφος ως αποτέλεσμα της χημικής, φυσικής αποσάθρωσης των πετρωμάτων και ορυκτών που παρέχουν χρωμικό οξύ. Η περιεκτικότητα του Cr στα διάφορα πετρώματα ποικίλει, με την υψηλότερη τιμή να έχουν τα βασικά (mafic rocks) που κυμαίνεται από 170 – 200 mg/kg, τα υπερβασικά (ultramafic rocks) από 1600 – 3400 mg/kg. Τα πυριγενή πετρώματα έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 5 – 12 mg/kg (Kabata – Pendias and Pendias, 1992).

Η συγκέντρωση του φλοιού της γης σε Cr είναι 100 – 126 mg/kg, με μέσο εύρος 54 – 70 mg/kg (Sparks, 2003 & Sposito, 2008).

1.3.5. Νικέλιο (Ni)

1.3.5.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες του Νικελίου

Το Νικέλιο είναι ανθεκτικό στην οξείδωση και στην διάβρωση, γνωστό στον άνθρωπο για τα βασικά αυτά χαρακτηριστικά του από την αρχαιότητα. Συμβολίζεται με το σύμβολο Ni , το οποίο προέρχεται από την λατινική λέξη Niccolum. Πρόκειται για ένα αργυρόλευκο, ανθεκτικό και υψηλής σκληρότητας μέταλλο, ελατό, όλκιμο με εκτεταμένες εφαρμογές. ανθεκτικότερο του σιδήρου και αμετάβλητο στον αέρα ως συμπαγές. Στη χημεία χρησιμοποιείται ως καταλύτης για την παραγωγή ειδικών κραμάτων Νικελίου. Χαρακτηριστική είναι, επίσης, και η επινικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση.

Για την ατομική του δομή γνωρίζουμε ότι έχει ατομική ακτίνα 1,62 Å , ατομικό όγκο 6,59 cm³/mole η κρυσταλλική δομή του είναι κυβοειδής και η ηλεκτρονική δομή του είναι 1S² 2S²p⁶ 3S²p⁶d⁸ 4S² με αριθμό ηλεκτρονίων ανά επίπεδο 2, 8, 16, 2.

- Ηλεκτρονιασθένου: 3d⁸ 4S²
- Ηλεκτροχημικό ισοδύναμο: 1,0598/amp-hr
- Ηλεκτραρνητικότητα: 1,91(Pauling), 1,75 (AllrodRochow)
- Θερμότητα σύντηξης: 17,47 Kj/mole
- Ασυμβατότητα: με ισχυρά οξέα, θείο, σελήνιο, Νιτρικό Κάλιο και καύσιμα.

- Ηλεκτροδυναμικό σθένους: (-Ev):42
- Ατομική μάζα (μέση): 58,6934
- Σημείο ζέσης: 3000°K ή 2732°C ή 4950°F
- Πυκνότητα: 8,9g/cm³≅ 300°K
- ΗλεκτρικήΑγωγιμότητα: 0,143 10⁶/cm
- ΘερμικήΑγωγιμότητα: 0,907 W/cmK
- Ενθαλπία Ατομοποίησης: 422,6 kJ/mole 25°C
- Ενθαλπία Σύντηξης: 17,57 kJ/mole
- Ενθαλπία Εξαέρωσης: 371,8 kJ/mole
- Κλίμακα σκληρότητας Brinell: 700MNm⁻²
- Κλίμακα σκληρότητας Mohs: 4
- Κλίμακα σκληρότητας Vickers: 638MNm⁻²
- Εξαέρωσης: 370,4kJ/mole
- Σημείο τήξεως: 1726°K ή1453°C ή 2647°F
- Ειδική θερμότητα: 0,44kJ/gK
- Πίεση εξαέρωσης: 237Pa 1453°C

1.3.5.2. Η Γεωχημεία του Νικελίου

Από γεωχημικής απόψεως το Ni είναι σιδηρόφυλο και γι' αυτό ενώνεται εύκολα με το Fe. Μικρές όμως ποσότητες Ni προσφέρονται στα κολλοειδή διαλύματα του Fe. Επίσης έχει την τάση να ενώνεται με το S. Γενικά στα χερσαία συστήματα το Ni απαντάται υπό την μορφή σουλφιδίων (sulfides) και αρσενιδίων (arsenides). Επίσης, πιστεύεται ότι το Ni μπορεί να εκχυλίζεται από αυτές τις ενώσεις (Norrish, 1975).

Το Ni στα αραιά όξινα διαλύματα είναι πολύ ευδιάλυτο, περισσότερο από το Fe, Mn και το Co. Κάτω από όξινες συνθήκες σχηματίζει όξινα ανθρακικό Νικέλιο (Ni(HCO₃)₂), απομακρυνόμενο προς τα μεγαλύτερα βάθη του εδάφους σε περιοχές ουδέτερες ή ελαφρώς αλκαλικές (pH 7 ή pH > 7). Σε ουδέτερες συνθήκες ή ελαφρώς

αλκαλικές το Ni μπορεί να αποβάλλεται. Αυτό επιτυγχάνεται σε pH: 6,6 και το μεγαλύτερο ποσοστό αυτού αντικαθιστά το Mg στη κρυσταλλική δομή των ορυκτών του μιτρικού πετρώματος ή και σε ορυκτά όπως ο μονμοριλλονίτης, χλωρίτης κ.τ.λ., ενεργώντας ως υποκαταστάτης του εν λόγω στοιχείου (Θεοδωρίκας, 2005).

Όσον αφορά στις φυσικές πηγές του Νικελίου, αυτές σχετίζονται κυρίως με την αποσάθρωση των πετρωμάτων και των ορυκτών. Μεγάλη συνέπεια των ποικίλων δραστηριοτήτων του ανθρώπου (βιομηχανικών, κατασκευαστικών, γεωργικών αποβλήτων κ.λ.π.) συμβάλλουν στη συσσώρευση του Ni στο έδαφος και τελικά στη ρύπανση του. Μεταξύ αυτών των πηγών σημαντική θέση κατέχουν οι γεωργικές εισροές, οι ατμοσφαιρικές εκπομπές Νικελίου, η επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και η εφαρμογή της ιλύος (λυματολάσπης), αμφότερα προϊόντα της επεξεργασίας των λυμάτων στα κέντρα επεξεργασίας.

1.4. Θαλάσσια φανερόγραμμα

1.4.1. Γενικά

Τα θαλάσσια φανερόγραμμα είναι θαλάσσια ανθοφόρα φυτά που σχηματίζουν φυσικές κατασκευές οι οποίες εξασφαλίζουν μεγάλη βιοποικιλότητα, βιομάζα, πρωτογενή και δευτερογενή παραγωγή (Duarte & Chiscano, 1999, Duffy, 2006). Κατέχουν σημαντικό ρόλο στην τροφική αλυσίδα καθώς αποτελούν πηγή τροφής και περιοχές φωτοκίας και για πολλά είδη.

Τα φανερόγραμμα κατέχουν σημαντικό ρόλο στα οικοσυστήματα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να διαγνωσθούν ή να προβλεφθούν, αρνητικές επιδράσεις από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες και τις φυσικές διεργασίες. Επίσης οι βιοχημικές αντιδράσεις και οι μηχανισμοί προσαρμογής ή η θνησιμότητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της ποιότητας του οικοσυστήματος (Ferrat et al., 2003).

Οι οργανισμοί αυτοί είναι ευαίσθητοι σε περιβαλλοντικές αλλαγές, καθώς βρίσκονται στα πρώτα στάδια της τροφικής αλυσίδας, και αντιδρούν γρηγορότερα στην παρουσία ρύπων απ' ό τι αντιδρούν οργανισμοί ανώτερων επιπέδων της τροφικής αλυσίδας (Lovett Doust et al., 1994).

Στην Μεσόγειο αναπτύσσονται τα παρακάτω είδη θαλάσσιων αγγειόσπερμων:

- *Zostera marina*
- *Zosteranoltii*
- *Halophila stipulacea*
- *Ruppia cirrhosa*
- *Ruppia maritima*
- *Posidonia oceanica*, και
- *Cymodocea nodosa*

1.4.2. *Cymodocea nodosa* (Ucria)

Classification:

Empire: Eukaryota

Kingdom: Plantae

Phylum: Tracheophyta

Subphylum: Euphyllophytina

Infraphylum: Spermatophytae

Superclass: Angiospermae

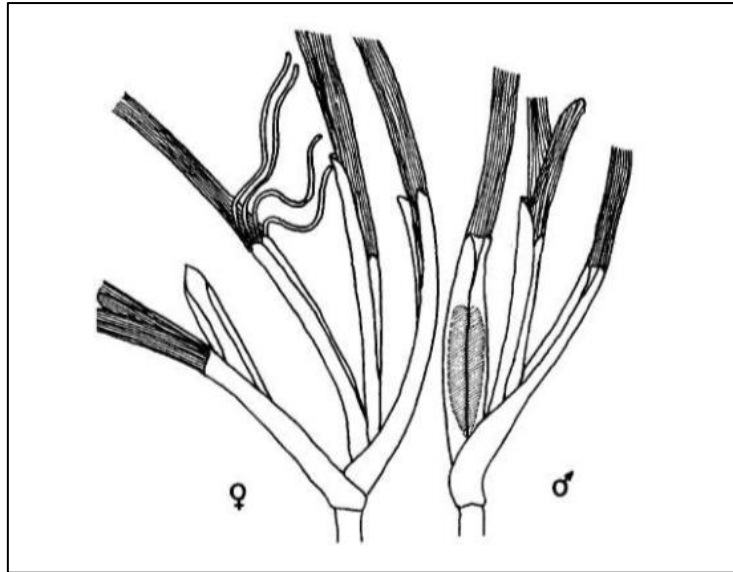
Class: Monocots

Order: Alismatales

Family: Cymodoceaceae

Genus: *Cymodocea*

Το φύκος *C.nodosa* συνυπάρχει σε λιβάδια με άλλα θαλάσσια φανερόγαμα, όπως την *Zostera noltii* και την *Posidonia oceanica*. Χρησιμοποιείται ως βιοδείκτης ρύπανσης θαλάσσιων περιβαλλόντων και τοξικότητας μετάλλων καθώς αποτελεί σημαντικό πρωτογενή παραγωγό, συμμετέχει στην οξυγόνωση των παράκτιων οικοσυστημάτων μέσω των συστημάτων ριζών – ριζωμάτων και με αυτό τον τρόπο συμβάλλει στην επιβίωση άλλων θαλάσσιων οργανισμών. αποτελείται από βλαστούς που φέρουν δύο έως πέντε φύλλα. Τα φύλλα έχουν πλάτος 2 - 4 mm και μήκος 10 - 45 cm.



Εικόνα 1: Άνθη του είδους *C. nodosa*. Αριστερά το θηλυκό άνθος και δεξιά το αρσενικό άνθος.

Ακόμα παρέχει θέσεις φωλεοποίησης για υδρόβιους οργανισμούς. Κατά την άνοιξη, στα φύλλα της προσκολλώνται επιφυτικοί οργανισμοί, όπως ασβεστοφύκη και αποτελεί τροφή για πλήθος χερσαίων και υδρόβιων οργανισμών. Το φυκος της *C.nodosa* ανθοφορεί με μεγαλύτερη ταχύτητα από τον Απρίλιο έως τον Μάιο και πιο αργά από τον Οκτώβριο έως τον Μάρτιο (Caye and Meinesz, 1985). με αποτέλεσμα η βιομάζα του σε φύλλα να αυξάνεται από τον Μάρτιο μέχρι τον Ιούλιο, ενώ η αύξηση των κατώτερων τμημάτων συνεχίζεται μέχρι τον Οκτώβριο (Perez and Camp 1986). Με την αύξηση της ηλικίας σχηματίζονται περισσότερες δεσμευτικές θέσεις για ορισμένα βαρέα μέταλλα (Malea, 1994, Malea et al., 1994). Το είδος αυτό ευδοκιμεί στην Μεσόγειο Θάλασσα, από τις Κανάριες Νήσους έως την Βόρειο Αφρική. Δεν εξαπλώνεται βορειότερα από τις νότιες ακτές της Πορτογαλίας και εμφανίζεται σε ρηχές ακτές έως 50 – 60 cm βάθος (Borum & Greve, 2004).



Εικόνα 2: Γεωγραφική εξάπλωση του *C. nodosa*.

Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων προσδιορίζονται στα φύλλα, τον μίσχο και τα ριζώματα του φίκου, το *C. nodosa* μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιοδείκτης για την ύπαρξη ρύπανσης στο νερό από βαρέα μέταλλα όπως Cr, Cu, Ni, Al, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb και Zn (Catsiki & Panayotidis, 1993, Malea, 1993; Malea & Haritonidis, 1995).



Εικόνα 3: Λιβάδι *Cymodocea nodosa*.

II. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο σκοπός της προπτυχιακής διπλωματικής εργασίας μας είναι η ανίχνευση, ο προσδιορισμός, η εκτίμηση και η πιθανή επιβάρυνση από τα χημικά στοιχεία του Κοβαλτίου, του Χρωμίου και του Νικελίου στο φύκος της *C. nodosa* και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα σε θαλασσιά λιβάδια της περιοχής της Επανομής Θεσσαλονίκης. Με σκοπό τα αποτελέσματα να συγκριθούν με άλλες σχετικές έρευνες και να προκύψει ένα συμπέρασμα ?

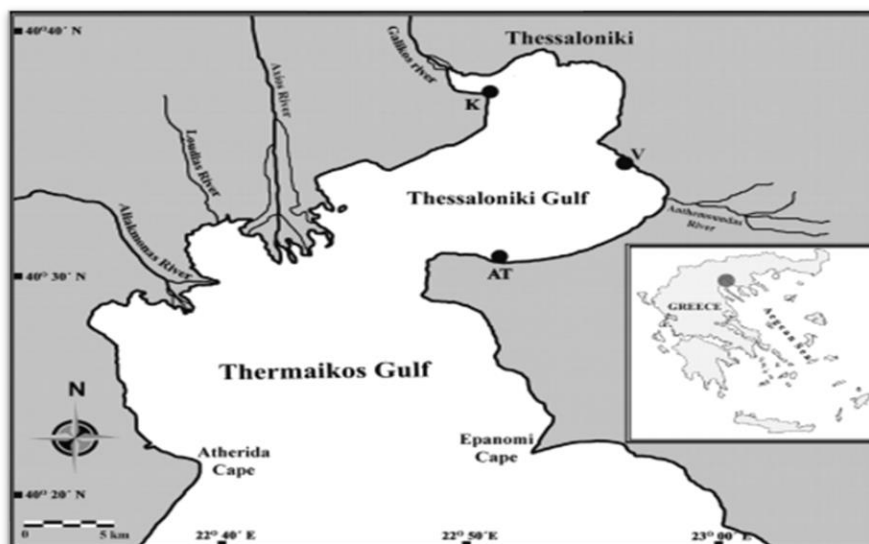
III. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1. Περιοχή έρευνας

Η περιοχή της Επανομής βρίσκεται στα νοτιοανατολικά σε απόσταση 30 km από το κέντρο της πόλης της Θεσσαλονίκης. Έχει έκταση 91.541 στρέμματα και ο μόνιμος πληθυσμός της σύμφωνα με την απογραφή του 2011 είναι 8.979 κάτοικοι. Η έκταση των ακτών της φτάνει τα 40 km, ενώ το ακρωτήριο της αποτελεί το γεωγραφικό όριο του Θερμαϊκού κόλπου.

Η περιοχή της Επανομής έχει οικισμούς που κατοικήθηκαν από τα νεολιθικά χρόνια. Ακόμα στην περιοχή έχουν βρεθεί πολλά αρχαιολογικά ευρήματα κυρίως από τα παλαιοχριστιανικά και τα πρωτοχριστιανικά χρόνια.

Η Επανομή είναι περιοχή υψηλής οικολογικής σημασίας αφού στην περιοχή "Φανάρι" υπάρχει ένας υδροβιότοπος έκτασης 5.500 στρεμμάτων που λειτουργεί ως καταφύγιο αποδημητικών πουλιών και άλλων θηραμάτων και είναι πλούσιος σε χλωρίδα και πανίδα. Ο υδροβιότοπος της Επανομής είναι ενταγμένος στο πρόγραμμα "Natura 2000" της Ευρωπαϊκής Ένωσης.



Εικόνα 4: Χάρτης της περιοχής του Θερμαϊκού κόλπου (ευρύτερης περιοχής) όπου φαίνεται και η περιοχή της Επανομής (μελέτη και δειγματοληψία).

3.2. Δειγματοληψία

Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου καθορίζεται από:

- Τα χαρακτηριστικά του δείγματος (νερά, ιζήματα, φυτά κ. α).
- Τα μέταλλα που πρόκειται να προσδιοριστούν.
- Την απαιτούμενη ευαισθησία και ακρίβεια
- Την αναγκαιότητα για ταυτόχρονο προσδιορισμό και άλλων στοιχείων
- Τις πιθανές παρεμποδίσεις.
- Τον υπάρχοντα εργαστηριακό εξοπλισμό.

Πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες σε θαλάσσια λιβάδια φανερόγαμων της περιοχής της Επανομής Θεσσαλονίκης αλλά και σε επιφανειακά ιζήματα της ευρύτερης περιοχής.

Συλλέχτηκαν εννέα (9) δείγματα επιφανειακού ιζήματος και εννέα (9) του φανερόγαμου *C. nodosa* (Ucria, Ascherson 1870) με αυτόνομη κατάδυση σε βάθος 3 έως 10 μέτρα, κατά την περίοδο Μαΐου – Ιουλίου του 2016.

Τα δείγματα της *C. nodosa* συλλέχθηκαν επίσης από εννέα (9) διαφορετικά σημεία της Επανομής. Αρχικά απομακρύνθηκαν τα επίφυτα, πλύθηκαν με

αποσταγμένο νερό εις τριπλούν, εν συνεχεία ξηράνθηκαν, ομογενοποιήθηκαν και αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή βάζα (Issac & Kerber, 1971).

Ύστερα τοποθετήθηκαν σε ειδικές πλαστικές αριθμημένες σακούλες και ξηράνθηκαν στους 35°C για 48h και έπειτα θρυμματίστηκαν με γουδί. Κοσκινίστηκαν σε κόσκινο των 2μm και 63 μm. Η διαλυτοποίηση των δειγμάτων έγινε με την χρήση μίγματος των οξέων HClO₄ – HNO₃ – HCl – HF, ώστε να ανιχνευτούν και να αναλυθούν τα στοιχεία του Κοβαλτίου, του Χρωμίου και του Νικελίου.

Η ανάλυση των δειγμάτων για τον προσδιορισμό της ποσότητας των τριών βαρέων μετάλλων (Co, Cr, Ni), έγινε σε πιστοποιημένα εργαστήρια στον Καναδά (ACME Analytical Laboratories LTD) με την μέθοδο της φασματομετρίας μάζας με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP – MS), μέθοδος η οποία ανιχνεύει μέταλλα και μη – μέταλλα σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Επίσης η ICP – MS έχει μεγαλύτερη ταχύτητα, ακρίβεια και ευαισθησία από την φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης.

Η ποιότητα της αναλυτικής διαδικασίας εξασφαλίστηκε με την χρήση εσωτερικών προτύπων (ISO 9001). Ακόμα τα δείγματα ιζήματος και φανερόγαμου αναλύθηκαν με την μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) και την τεχνική φλόγας (FAAS) για τα ιζήματα και με φούρνο γραφίτη για την *C. nodosa* στο Εργαστήριο Γεωχημείας του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

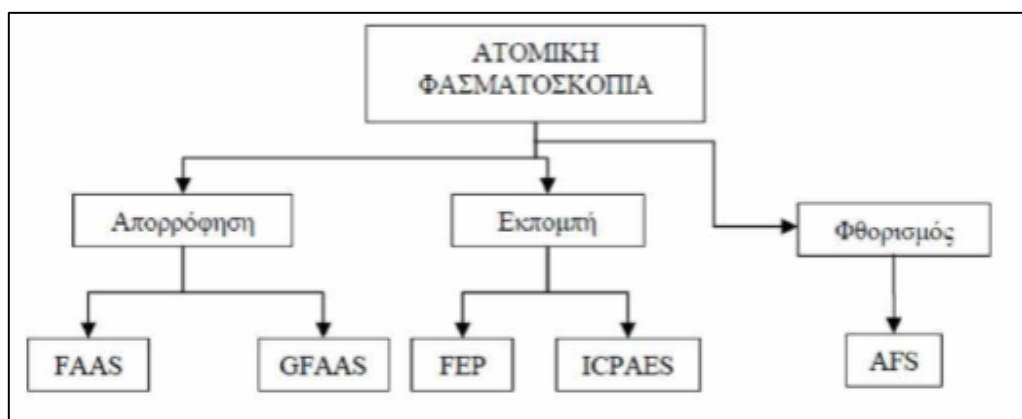
3.3. Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων

Οι μέθοδοι ανάλυσης των βαρέων μετάλλων διακρίνονται σε μεθόδους του ενός στοιχείου και μεθόδους πολυστοιχείων.

Για τον προσδιορισμό και την ανίχνευση των βαρέων μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Atomic Absorption Spectrometry, AAS) για τα δείγματα του επιφανειακού ιζήματος και με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace AAS, GFAAS) για το φανερόγαμο *C. nodosa*. Η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης είναι μια τεχνική προσδιορισμού στοιχείων βασιζόμενη στα ατομικά φάσματα των εκάστοτε στοιχείων. Η μέθοδος αυτή είναι

εξαιρετικά διαδεδομένη, καθώς μπορεί να μετρήσει ακόμα και πολύ μικρά περιεχόμενα χημικών στοιχείων στα δείγματα. Το μέγεθος του δείγματος που απαιτείται είναι πολύ μικρό (τυπικά γύρω στα 10 mg) και ο τελικός διαχωρισμός του δεν προκαλεί μεγάλα προβλήματα. Η πιο συνηθισμένη διαδικασία είναι η προετοιμασία των δειγμάτων σε υδατικά διαλύματα.

Ανάλογα με τον τρόπο αλληλεπίδρασης των ατόμων στο φως οι τεχνικές AS κατηγοριοποιούνται σε απορρόφησης, εκπομπής και φθορισμού (Εικόνα 2.2)



Εικόνα 5: Τεχνικές ατομικής φασματοσκοπίας.

3.4. Ατομική απορρόφηση (AAS-AES)

Η ατομική απορρόφηση αφορά την πολυχρωματική ακτινοβολία υπεριώδους ή ορατού φάσματος, η οποία όταν περάσει από υλικό που περιέχει άτομα σε αέρια κατάσταση, κάποιες συχνότητες απορρίπτονται και κάποιες απορροφούνται. Όταν ο αριθμός των ατόμων που συμμετέχουν στο "νέφος" αυξάνει, αυξάνει και το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται από αυτό. Με αυτόν τον τρόπο μετρώντας την αναρροφούμενη ακτινοβολία γίνεται ποσοτικός προσδιορισμός του περιεχομένου του στοιχείου που μελετάται. 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).

Η όλη διαδικασία είναι αποτέλεσμα της ιδιότητας των ατόμων να χρησιμοποιούν τις ενέργειες αυτές για να "διεγερθούν" για να μεταφέρουν δηλαδή ένα ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας σε άλλη στοιβάδα πιο μακριά από τον πυρήνα (όχι για ιονισμό).

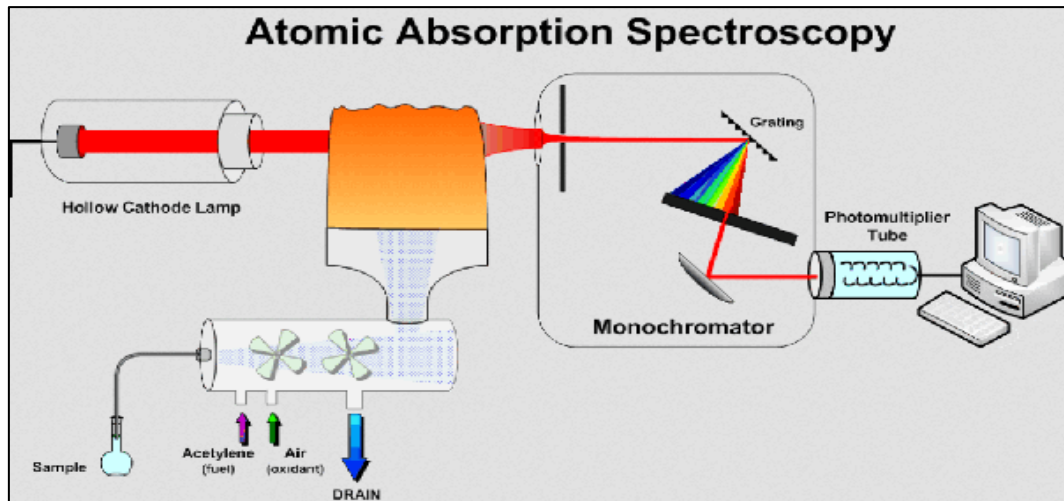
Στο δείγμα διοχετεύεται θερμική ενέργεια, η οποία διασπά τις ενώσεις σε ελεύθερα άτομα και έτσι δημιουργείται το «νέφος», το οποίο απαιτείται για τις μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης. Τα άτομα του στοιχείου που πρόκειται να μετρηθούν παραμένουν στη θεμελιώδη κατάσταση και έτσι έχουν την δυνατότητα να απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος προερχόμενο από μια πηγή.

Κάποιο μέρος απορροφάται από τα άτομα, ενώ κάποιο άλλο κατευθύνεται στον ανιχνευτή, όπου και τελικά μετρείται το ποσό του. Η απορρόφηση (A), η ποσότητα που μετρείται στην AAS, υπακούει στον νόμο Beer και εκφράζεται με την εξής σχέση:

$$A = -\log T = -\log (I / I_0) = 0.434k_v b = k' * b * N_0 = k'' * c \quad (\text{Τύπος 1})$$

Όπου:

- **A** : η ατομική απορρόφηση.
- **k_v**: συντελεστής ανάλογος του αριθμού ατόμων ανα μονάδα όγκου.
- **I₀** : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας το 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 διαδρομής.
- **N₀** : ο αριθμός των ατόμων στην θεμελιώδη κατάσταση.
- **C** : η συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου.



Εικόνα 6 : Διάταξη ατομικής απορρόφησης (Atomic absorption spectroscopy - AAS).

Μια συσκευή ατομικής απορρόφησης αποτελείται από:

- **Πηγή ακτινοβολίας**, η οποία εκπέμπει ατομικό φάσμα ενός ή περισσοτέρων συγκεκριμένων στοιχείων.
- **Θάλαμος δείγματος / Ατομοποιητής (φούρνος γραφίτη ή φλόγα)**, η φλόγα ($1700 - 3150 \text{ }^\circ\text{C}$) είναι ένα μίγμα αερίων που δημιουργείται στον καυστήρα, μέσα στην οποία διοχετεύεται το δείγμα μέσω ενός συστήματος αναρρόφησης, εκνεφώνεται (ατομοποιείται) και απορροφά την διερχόμενη από αυτήν δέσμη φωτός, είτε ο ηλεκτρονικά θερμαινόμενος **φούρνος γραφίτη** ($1200 - 3000 \text{ }^\circ\text{C}$), στον οποίο εισάγεται το δείγμα, αποτεφρώνεται και στην συνέχεια ατμοποιείται υπό συγκεκριμένες για κάθε στοιχείο συνθήκες. Η ατομοποίηση εξαρτάται από τη θερμοκρασία (T) και το χημικό περιβάλλον της φλόγας.
- **Επιλογέας μήκους κύματος / Μονοχρωμάτορας**, ο οποίος διαχωρίζει το χαρακτηριστικό μήκος κύματος του στοιχείου που μελετάται από τα υπόλοιπα μήκη κύματος.
- **Ανιχνευτής**, ο οποίος παράγει ρεύμα ανάλογο της έντασης της ακτινοβολίας που δέχεται.
- **Ενισχυτής σήματος**, ενισχύει και επεξεργάζεται το σήμα και στέλνει τα αποτελέσματα σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 1996).

- **Καταγραφέας**, ο ηλεκτρονικός υπολογιστής όπου γίνεται η καταγραφή των αποτελεσμάτων.

3.5. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS)

Η Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS) είναι ένας απλός φτηνός και εύχρηστος ατομοποιητής, που δημιουργεί ένα σταθερό περιβάλλον για την ατομική απορρόφηση. Τα περισσότερα φασματόμετρα φλόγας χρησιμοποιούν έναν καυστήρα προαναμειξης, μέσα στον οποίο το καύσιμο, το δείγμα και το οξειδωτικοαναμιγνυονται πριν εισαχθούν στην φλόγα. Το διάλυμα του μείγματος εισέρχεται στον εκνεφωτή μέσω της γρήγορης ροής οξειδωτικού (συνήθως αέρα).

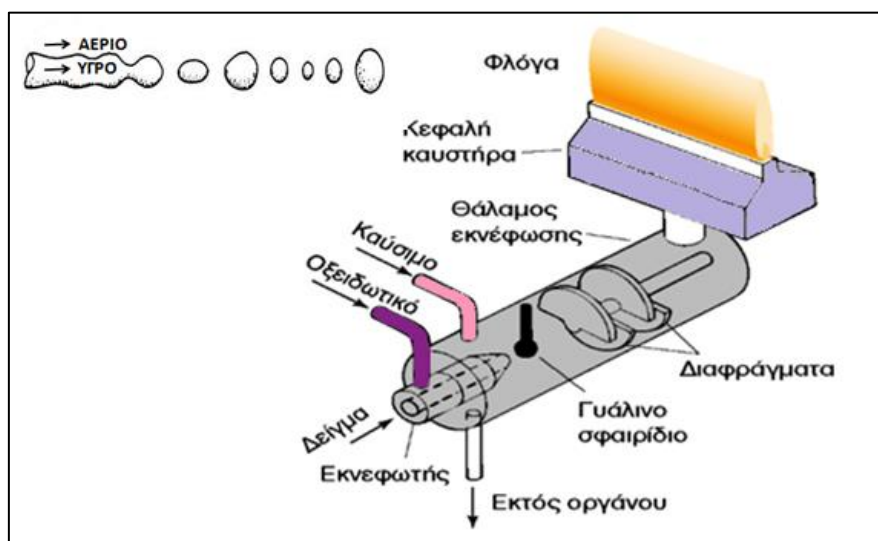
Υπάρχουν 3 τύποι φλόγας στην **FAAS** :

Φλόγα ακετυλενίου – Αέρα: η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη φλόγα, δεν απορροφά πάνω από τα 230 nm, όμως σχηματίζονται δύστηκτα οξείδια για 30 στοιχεία

Φλόγα ακετυλενίου – Υποξειδίου του αζώτου: Υψηλότερη θερμοκρασία, χρησιμοποιείται με αναγωγικό περιβάλλον, δεν σχηματίζονται οξείδια όμως πολλά στοιχεία ιονίζονται και η εκπομπή είναι ισχυρή σε πολλές περιοχές (335, 350 – 390 nm)

Φλόγα υδρογόνου – Αέρα: υψηλότερη ευαισθησία για αλκάλια και κασσίτερο, υψηλή διαπερατότητα μέχρι τα 200 nm), όμως έχει χαμηλότερη θερμοκρασία, υψηλή ταχύτητα καύσης και παρεμποδίσσεις

Συνήθως χρησιμοποιείται ο πρώτος τύπος φλόγας (Φλόγα ακετυλενίου – αέρας), με θερμοκρασίες 2400 – 2700 K. Η θερμοκρασία της φλόγας εξαρτάται από το σημείο ζέσης του έκαστου στοιχείου για να γίνει η ατομοποίηση. Εάν απαιτείται θερμότερη φλόγα λόγο μεγάλου σημείουζέσης του στοιχείου, τότεχρησιμοποιείται το ακετυλένιο με το 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).



Εικόνα 7: Ατομοποίηση φλόγας

3.5.1. Παρεμποδίσεις στην FAAS

Φυσικές : Αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων του διαλύματος (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα), άλατα ή οργανικοί διαλυτές, μεταβολή στην ταχύτητα εκνέφωσης και στην διάμετρο των σωματιδίων του αερολύματος

Χημικές : Σχηματισμός ενώσεων χαμηλής πτητικότητας : υψηλότερη της φλόγας. Αντιδραστήρια αποδέσμευσης (κατιόντα που αντιδρούν εκλεκτικά με τον παρεμποδιστή). Προστατευτικά αντιδραστήρια (σχηματίζουν σταθερά και πτητικά προϊόντα με τον αναλυτή)

Αντιστρεπτές ισορροπίες διάστασης

Παρεμποδίσεις ιοντισμού (αλκάλια και αλκαλικές γαίες)

3.6. Ατομική απορρόφηση σε φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace AAS, GFAAS)

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης από φούρνο γραφίτη (GFAAS) είναι ένας τύπος φασματομετρίας που χρησιμοποιεί επικαλυμμένο με γραφίτη φούρνο για την εξάτμιση του δείγματος.

Τα δείγματα αποτίθενται σε ένα μικρό γραφίτη ή σωλήνα γραφίτη με επικάλυψη πυρολυτικού άνθρακα, ο οποίος στη συνέχεια θερμαίνεται για να εξατμισθεί και να ατμοποιηθεί το αναλυτικό στοιχείο. Ο γραφίτης όμως είναι καθαρός άνθρακας, ο οποίος ως αδρανές υλικό δεν επιδρά στις μετρήσεις. Όμως παρουσία οξυγόνου καίγεται και καταστρέφεται, οπότε για την προστασία του γραφίτη όλη η κεφαλή του καυστήρα βρίσκεται σε ατμόσφαιρα ευγενούς αερίου (Αργό, Ar). Τα άτομα απορροφούν το υπεριώδες ή το ορατό φως και κάνουν μεταβάσεις σε υψηλότερα επίπεδα ηλεκτρονικής ενέργειας.

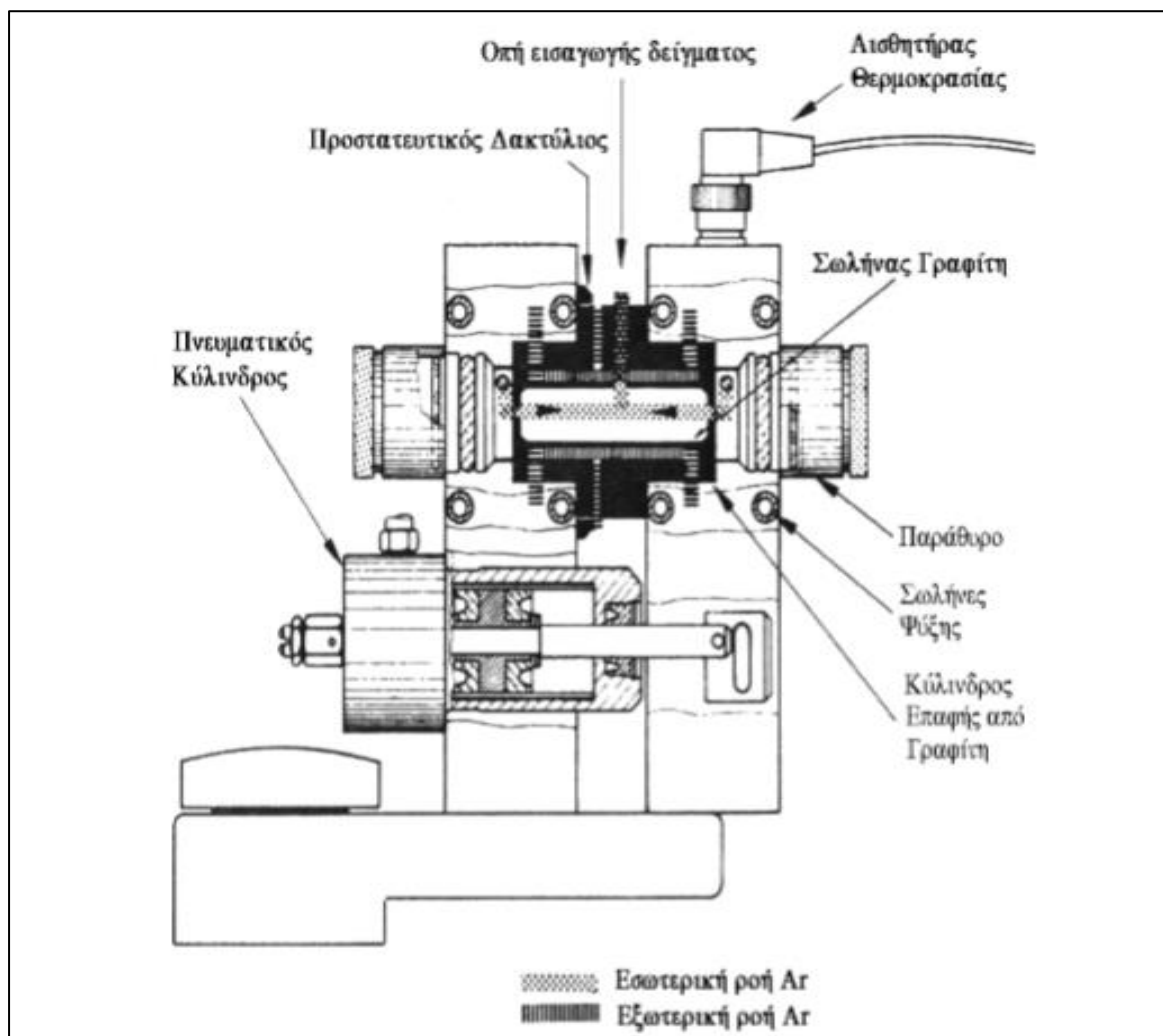
Ο φούρνος γραφίτη (GFAAS) άρχισε να χρησιμοποιείται διότι σε αντίθεση με την φλόγα έχει τεράστια βελτίωση στα όρια ανίχνευσης, τις επιδόσεις, την ευαισθησία και έχει μικρότερο δυναμικό εύρος. Αυτό καθιστά αναγκαία την αραίωση των υδατικών δειγμάτων στο δυναμικό εύρος της συγκεκριμένης αναλυόμενης ουσίας.

Κατά την καύση αναπτύσσονται θερμοκρασίες 40 – 3000 C⁰ με μέγιστη ταχύτητα ανόδου 2000 C⁰ / sec. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης ενός δείγματος είναι λίγο μεγαλύτερος από εκείνον της φλόγας.

Ένα απλό συγκρότημα καθρεφτών χρησιμοποιείται για να βλέπουμε μέσα στο σωλήνα του κλιβάνου γραφίτη κατά τη διάρκεια των διαφόρων σταδίων για να βοηθήσει στην ανάπτυξη μεθόδων. Μερικοί κατασκευαστές προσφέρουν πλέον συστήματα GFAAS εξοπλισμένα με κάμερα CCD, η οποία συνεχώς καταγράφει εικόνες των γεγονότων που λαμβάνουν χώρα μέσα στο σωλήνα.

Εξαρτήματα συστήματος:

- **Πηγή φωτός (λαμπτήρα)**, που εκπέμπει ακτινοβολία γραμμής συντονισμού
- **Θάλαμος ψεκασμού (σωλήνας γραφίτη)**, στον οποίο το δείγμα εξατμίζεται
- **Μονόχρωμα**, για την επιλογή μόνο ενός από τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος(ορατά ή υπεριώδη) του ενδιαφέροντος στοιχείου
- **Ανιχνευτές φωτός**, χρήσιμοι σε εφαρμογές χαμηλής έντασης, που μετράνε την ποσότητα απορρόφησης
- **Σύστημα επεξεργασίας σημάτων – υπολογιστή** (καταγραφέας ταινιών γραφικών, ψηφιακή οθόνη, μετρητής ή εκτυπωτής)



Εικόνα 8: Διάταξη ενός φούρνου γραφίτη.

Το GFAAS τυπικά περιλαμβάνει τουλάχιστον τέσσερα στάδια:

1. **Ξήρανση**, όπου το δείγμα τοποθετείτε στον φούρνο του γραφίτη, ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης, στην προκείμενη περίπτωση το νερό. Η διαδικασία αυτή είναι αργή και ομοιόμορφη, ώστε να μην εκτιναχτεί το δείγμα εκτός του χώρου του φούρνου. Εξαρτάται από τον όγκο του δείγματος και τον διαλυτή. Οι θερμοκρασίες μέσα στον φούρνο κυμαίνονται από 100 – 120 C⁰.
2. **Πυρόλυση**, όπου σκοπός είναι η εξαέρωση των ανόργανων και οργανικών συστατικών και ο διαχωρισμός του προσδιοριζόμενου στοιχείου από τα υπόλοιπα. Εξαρτάται από την πτητικότητα του αναλυτή και γίνεται για την απομάκρυνση των παρεμβαλλόμενων ουσιών στην μήτρα. Δεν πραγματοποιείτε σε μεγάλες θερμοκρασίες και για εκτεταμένη χρονική διάρκεια για να μην απομακρυνθούν τα προσδιοριζόμενα στοιχεία
3. **Ατομοποίηση**, για την παραγωγή ατόμων του στοιχείου που προσδιορίζεται υπό την μορφή ατμού, ώστε να επιτευχτεί ατομική απορρόφηση και προς εξάτμιση του μεταλλικού αναλυτή. Γίνετε με απότομη αύξηση της θερμοκρασίας ή ατμοποίηση με μέγιστη ισχύ. Η τιμή της όμως δεν ξεπερνά κάποια όρια διότι ενδέχεται να υπάρξει απώλεια ατόμων λόγω διάχυσης και διαστολής του αερίου.
4. **Καθαρισμός**, για την απομάκρυνση υπολειμμάτων. η θερμοκρασία στον φούρνο αυξάνει μέχρι το μέγιστο και ταυτόχρονα υπάρχει ροή του προστατευτικού αερίου, ώστε να απομακρυνθούν όσα σώματα έχουν μείνει. Πολλές φορές ακολουθείται από ένα στάδιο ψύξης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την εισαγωγή νέου δείγματος.

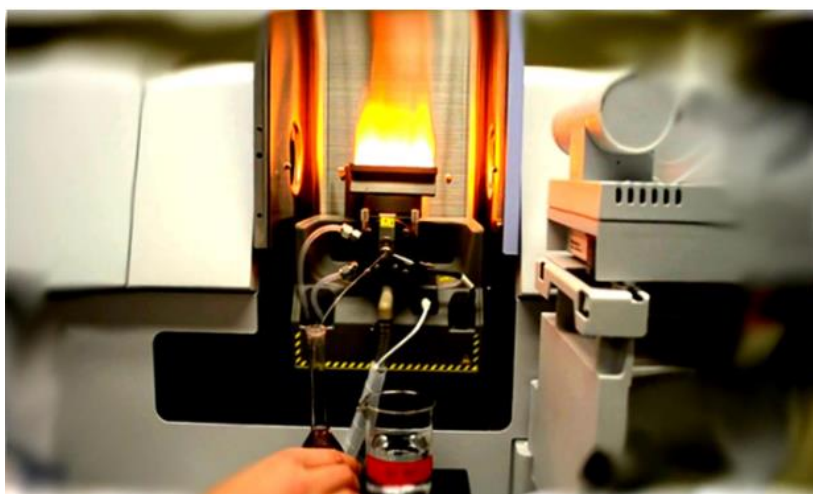
Συγκεκριμένα για τα βαρέα μέταλλα που αναλύσαμε:

Κοβάλτιο : μπορεί να παρεμβαίνει περίσσεια χλωριδίου, είναι συνετό λοιπόν να επαληθευτεί με τυποποιημένες προσθήκες για να σιγουρευτούμε ότι η παρεμβολή αυτή απουσιάζει. Διαλύστε 1.000 g μεταλλικού κοβαλτίου σε 20 mL 1: 1 HNO₃ και αραιώστε σε 1 L με νερό αντιδραστηρίου. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν χλωριούχα ή νιτρικά άλατα κοβαλτίου (II). Αν και υπάρχουν πολλές ένυδρες μορφές, δεν συνιστώνται, εκτός εάν είναι γνωστή η ακριβής σύνθεση της ένωσης.

Χρόμιο : χαμηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου ή φωσφορικών μπορεί να προκαλέσουν παρεμβολές. σε συγκεντρώσεις άνω των 200 mg / L, το αποτέλεσμα του ασβεστίου είναι σταθερό και εξαλείφει την επίδραση φωσφορικών. Επομένως, προσθέστε νιτρικό ασβέστιο (διάλυμα νιτρικού ασβεστίου: διαλύστε 11,8 g νιτρικού ασβεστίου σε νερό αντιδραστήριου 1 L) για να εξασφαλίσετε σταθερή επίδραση. Το άζωτο δεν πρέπει να χρησιμοποιείται ως αέριο καθαρισμού λόγω πιθανής παρεμβολής της ζώνης CN. Ακόμα για το χρώμιο Διαλύονται 1,923 g τριοξειδίου του χρωμίου, CrO₃, σε νερό αντιδραστήριου, οξυνίζονται με επαναποσταγμένο HNO₃ και αραιώνονται σε 1 λίτρο με νερό αντιδραστήριου.

Νικέλιο : Στους σωλήνες των κλιβάνων γραφίτη που χρησιμοποιούνται για άλλες αναλύσεις GFAA μπορεί να εμφανιστούν σοβαρές επιδράσεις μνήμης για το νικέλιο, λόγω της χρήσης ενός τροποποιητή μήτρας νικελίου σε αυτές τις μεθόδους.

Η χρήση σωλήνων κλιβάνου γραφίτη και δακτυλίων επαφής για ανάλυση νικελίου που είναι ξεχωριστά από αυτά που χρησιμοποιούνται για αναλύσεις αρσενικού και σεληνίου συνιστάται έντονα. Διαλύονται 1.000 g μεταλλικού νικελίου ή 4.953 g νιτρικού νικελίου, Ni (NO₃)₂·6H₂O σε 10 mL HNO₃ και αραιώνεται σε 1 λίτρο με αντιδραστήριο νερό.



Εικόνα 9: Σύστημα ατομικής απορρόφησης με καυστήρα φλόγας.



Εικόνα 10: Κύλινδροι γραφίτη για ατομική απορρόφηση (Perkin Elmer).

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μελέτη αναλύθηκαν φυτά του φανερόγαμου *C. nodosa* από θαλάσσια λιβάδια της περιοχής της Επανομής Θεσσαλονίκης, με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη, και δείγματα επιφανειακού ιζήματος, τα οποία αναλύθηκαν με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα.

Στους πίνακες 4.1 και 4.2, φαίνεται το περιεχόμενο των αναλυθέντων χημικών στοιχείων (Co, Cr, Ni) στα επιφανειακά ιζήματα και στο φανερόγαμου *C. nodosa* (όπου ppm= 1 μέρος ουσίας / 1 εκατομμύριο της άλλης).

Στα ιζήματα όπως φαίνεται και στον πίνακα 4.1 το Co κυμαίνεται από 2,1 έως 4 με μέσο όρο 3, το Cr από 75 έως 120 με μέσο όρο 101 και το Νικέλιο από 8,9 έως και 12 με μέσο όρο 10,5.

Πίνακας 2: Περιεχόμενα των χημικών στοιχείων Co, Cr, Ni στα δείγματα ιζημάτων στην περιοχή της Επανομής Θεσσαλονίκης.

| ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΙΖΗΜΑΤΟΣ | Co | Cr | Ni |
|--------------------------|-----------|------------|-------------|
| ΠΤΕΛΕΟΣ | Ppm | Ppm | ppm |
| ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ | | | |
| ES1 | 3 | 89 | 9,8 |
| ES2 | 2,6 | 113 | 10,2 |
| ES3 | 3,3 | 120 | 10,8 |
| ES4 | 3,1 | 75 | 12 |
| ES5 | 2,7 | 100 | 11,6 |
| ES6 | 3,2 | 116 | 8,9 |
| ES7 | 4 | 96 | 9,9 |
| ES8 | 3 | 92 | 10,3 |
| ES9 | 2,1 | 108 | 11 |
| M.O. | 3 | 101 | 10,5 |

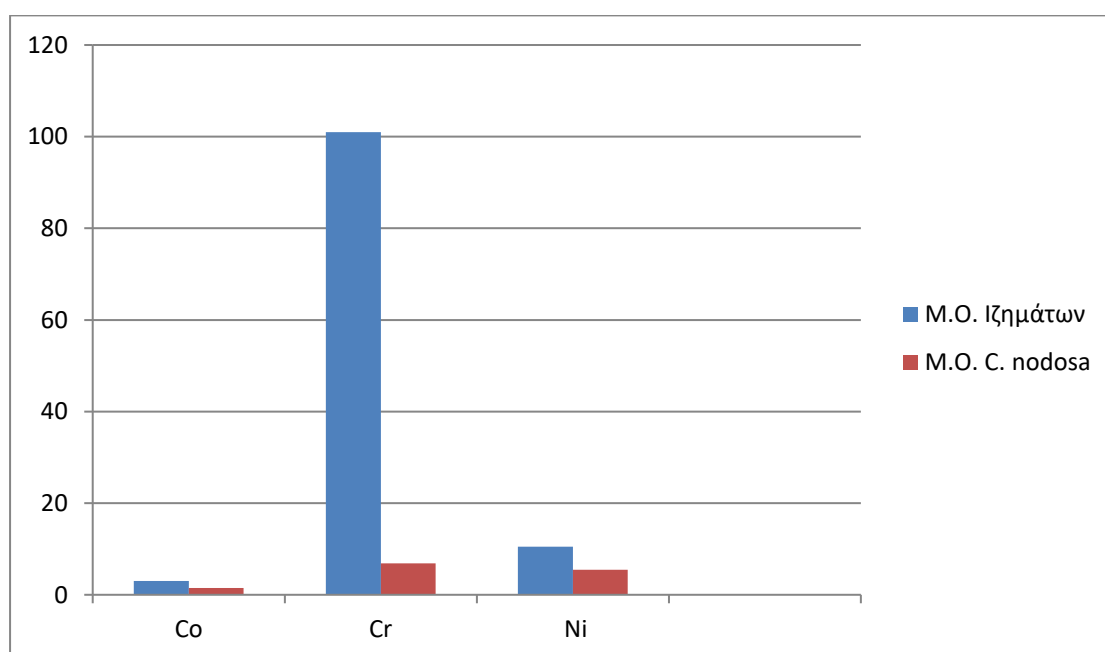
Πίνακας 3: Περιεχόμενα των χημικών στοιχείων Co, Cr, Ni στο φανερόγαμο *C.nodosa* στην περιοχή της Επανομής Θεσσαλονίκης.

| C.NODOSA | Co | Cr | Ni |
|-----------------|------------|------------|------------|
| ΠΤΕΛΕΟΣ | Ppm | Ppm | ppm |
| ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ | | | |
| ES1 | 1.39 | 2,6 | 6 |
| ES2 | 1,54 | 10,4 | 2,7 |
| ES3 | 1,65 | 7,7 | 7,8 |
| ES4 | 1,72 | 5,7 | 4 |
| ES5 | 1,70 | 6,8 | 7,5 |
| ES6 | 1,48 | 8,1 | 5,4 |
| ES7 | 1,82 | 4,8 | 3,4 |
| ES8 | 1,60 | 7,2 | 6,2 |
| ES9 | 1,42 | 8,8 | 6,5 |
| M.O. | 1,5 | 6,9 | 5,5 |

Στα δείγματα του φανερόγαμου της *C. nodosa* στην περιοχή της Επανομής Θεσσαλονίκης το Co κυμαίνεται από 1,2 έως και 1,82 με μέσο όρο 1,5. Το Cr από 2,6 έως 10.4 με μέσο όρο 6,9 και το Ni από 2,7 έως 7,8 με μέσο όρο 5,5.

V. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο σχήμα 1 συγκρίνονται οι μέσοι όροι των ιζημάτων και της *C. nodosa* στην περιοχή της Επανομής Θεσσαλονίκης. Το περιεχόμενο των αναλυθέντων χημικών στοιχείων είναι υψηλότερο στα ιζήματα από ότι στην *C. nodosa*. Τα περιεχόμενα των ιζημάτων σύμφωνα με φθίνουσα σειρά είναι $Cr > Ni > Co$ και στην *C. nodosa* $Cr > Ni > Co$.



Σχήμα 1: μέσοι όροι χημικών στοιχείων Co, Cr και Ni στο ιζημα και στην *C. Nodosa*, στην περιοχή της Επανομής Θεσσαλονίκης.

Παρατηρείτε μια σημαντικά υψηλή απόκλιση στο ποσοστό του Cr στα ιζήματα σε σχέση με το ποσοστό του στο φανερόγαμο της *C. Nodosa*, αλλά και με τα άλλα 2 χημικά στοιχεία.

5.1. Σχολιασμός περιβαλλοντικής επιβάρυνσης ιζημάτων στην περιοχή της Επανομής Θεσσαλονίκης

Στον πίνακα 4 παρουσιάζεται ο αριθμός και τα ποσοστά των δειγμάτων της περιοχής έρευνας μας, που υπερβαίνουν τα όρια των κριτηρίων ποιότητας (Sediment Quality Guidelines _ SQGs) για τα αναλυθέντα ιχνοστοιχεία, του Κοβαλτίου, του Χρωμίου και του Νικελίου σε σχέση με την τοξικολογική του δράση κατά Long & Morgan (1991), Smith et al. (1996) και Persaud et al. (1993).

Πίνακας 4: Βαρέα μέταλλα Co, Cr, Ni και οι τιμές αυτών σε σύγκριση με τα κριτήρια ίζημάτων.

| Βαρέα Μέταλλα | Co | Cr | Ni |
|----------------------------|--------------|---------------|---------------|
| M.O. | 3 | 101 | 10,5 |
| Εύρος | 2,1-4 | 75-120 | 8,9-12 |
| ERM | - | 145 | 50 |
| ERL | - | 80 | 30 |
| PEL | - | 90 | 35 |
| TEL | - | 37.3 | 18 |
| SEL | - | 110 | 75 |
| LEL | - | 26 | 16 |
| Αρ.δειγμ. > ERM | - | 0 | 0 |
| %δειγμ. > ERM | - | 0 | 0 |
| Αρ. Δειγμ. > ERL | - | 8 | 0 |
| % δειγμ. > ERL | - | 88.9 | 0 |
| Αρ. Δειγμ. > PEL | - | 7 | 0 |
| % δειγμ > PEL | - | 77.8 | 0 |
| Αρ. Δειγμ. > TEL | - | 9 | 0 |
| % δειγμ. > TEL | - | 100 | 0 |
| Αρ. Δειγμ. > SEL | - | 3 | 0 |
| % δειγμ > SEL | - | 33.3 | 0 |
| Αρ. Δειγμ. > LEL | - | 9 | 0 |
| % δειγμ. > LEL | - | 100 | 0 |

- ERM (Effect 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)

Κοβάλτιο (Co)

Για το κοβάλτιο (Co) δεν υπάρχουν κριτήρια ποιότητας στην διεθνή βιβλιογραφία , συνεπώς τα δείγματα δεν υπερβαίνουν τα κριτήρια

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*) δεν περιλαμβάνουν το Κοβάλτιο (Co) ως περιβαλλοντικά διαβαθμισμένο μέταλλο.

Επομένως, τα ιζήματα της περιοχής έρευνας σύμφωνα με τα κριτήρια ποιότητας των ιζημάτων είναι μη ρυπασμένα από το βαρέο αυτό μέταλλο.

Χρώμιο (Cr)

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) (Πίνακας 4) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το Χρώμιο (Cr), διαπιστώνουμε τα εξής:

- 9 στα 9 δείγματα στην περιοχή έρευνας (100%), δεν παρουσίασαν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των ορίων της ERM (145 ppm), συνεπώς δεν είναι συχνές οι δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς και 8 στα 9 δείγματα υπερβαίνουν το όριο της ERL (80 ppm), με αποτέλεσμα οι δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς να είναι πιθανές και τα ιζήματα να κρίνονται μετρίως ρυπασμένα και να είναι εφικτή η τοξική δράση στους βενθικούς οργανισμούς.
- 7 στα 9 δείγματα υπερβαίνουν το όριο της PEL (90 ppm) ενώ όλα τα δείγματα υπερβαίνουν το όριο της TEL (37,3 ppm) με αποτέλεσμα τα ιζήματα να κρίνονται ρυπασμένα και να υπάρχει τοξική δράση στους οργανισμούς των ιζημάτων.
- 4 εκ' των 9 δειγμάτων υπερβαίνουν το όριο της SEL (110 ppm), ενώ και τα 9 (100%) δείγματα υπερβαίνουν το όριο της LEL (26 ppm), με αποτέλεσμα τα ιζήματα να κρίνονται πολύ ρυπασμένα και να υπάρχουν ή να αναμένονται δυσμενείς επιδράσεις και τοξική δράση στην πλειοψηφία των οργανισμών των βιοκοινωνιών των ιζημάτων, εφόσον τα δείγματα ξεπερνάν και τα δύο κριτήρια.

Επομένως, τα ιζήματα της περιοχής έρευνας θεωρούνται σύμφωνα με τους Long & Morgan (1991) και με τους Smith et al. (1996) μετρίως ρυπασμένα, ενώ σύμφωνα με τα κριτήρια των Persaud et al. (1993) αρκετά ρυπασμένα με δυσμενείς επιπτώσεις στους βενθικούς οργανισμούς από το Χρώμιο (Cr).

Νικέλιο (Ni)

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) (Πίνακας 4) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το Νικέλιο (Ni), διαπιστώνουμε τα εξής:

- 9 στα 9 δείγματα δεν ξεπερνάν τις οριακές τιμές των ERM (50 ppm) και ERL (30 ppm), με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν δυσμενείς επιπτώσεις στους βενθικούς οργανισμούς της περιοχής.
- 9 στα 9 δείγματα δεν ξεπερνάν τις οριακές τιμές των PEL (36 ppm) και TEL (18 ppm), με αποτέλεσμα τα ιζήματα να θεωρούνται μη ρυπασμένα από το στοιχείο του Νικελίου.
- 9 στα 9 δείγματα δεν ξεπερνάν τις οριακές τιμές των SEL (75 ppm) και LEL (16 ppm), έτσι δεν αναμένεται τοξική επίδραση στην πλειοψηφία των οργανισμών που ζούν στο ίζημα και τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα.

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

5.2. Σύγκριση ιζημάτων με της περιοχές της Γλύφας Φθιώτιδας και του Πτελεού Μαγνησίας

Οι Πίνακες 5 και 6 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της πτυχιακής εργασίας των Ζέρμα, Σωτηροπούλου και Τσινούλη με θέμα: «Περεχόμενο Κοβαλτίου, Χρωμίου και Νικελίου στην *C. Nodosa* (Ucria) (Ascherson,1870) και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα, σε θαλάσσια λιβάδια του Πτελεού Μαγνησίας και Γλύφας Φθιώτιδας, όπου και πραγματοποιήθηκε σύγκριση με την περιοχή της Επανομής Θεσσαλονίκης.

Στον πίνακα 5 απεικονίζονται οι μετρήσεις από την περιοχή του Πτελεού που αναλύθηκαν με την ίδια διαδικασία με αυτή των δειγμάτων της περιοχής της Επανομής για Κοβάλτιο (Co) , Χρώμιο (Cr) και Νικέλιο (Ni) αντίστοιχα.

Στο γράφιμα συγκρίνονται οι μέσοι όροι των χημικών αυτών στοιχείων στα ιζήματα και το φανερόγαμο της *C. nodosa*.

Πίνακας 5: Αναλογίες σε Co, Cr και Ni σε δείγματα ιζημάτων που συλλέχθηκαν στην περιοχή του Πτελεού.

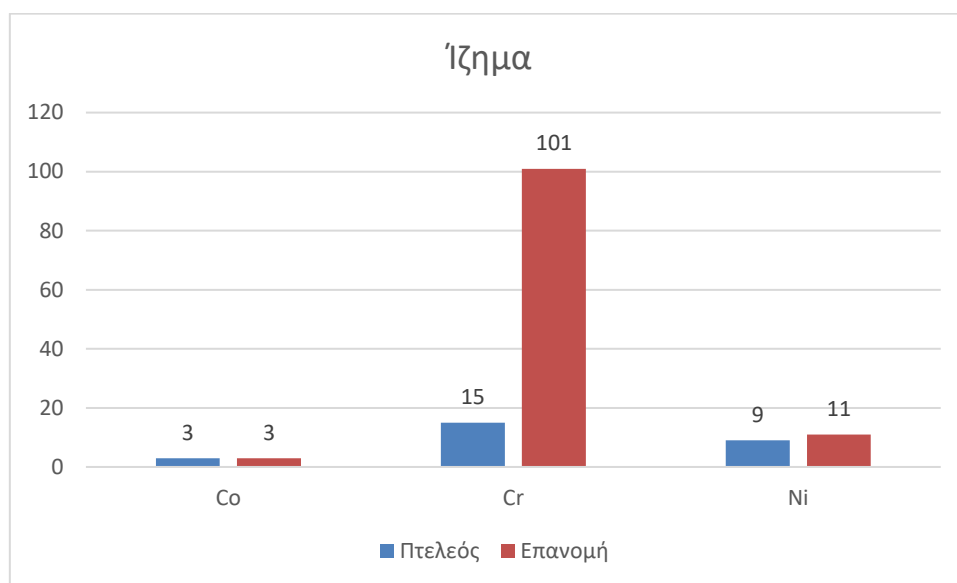
| Analyte | Δειγ. Ιζήματος | Co | Cr | Ni |
|---------|-------------------|-----|------|------|
| Unit | Πτελεός | Ppm | Ppm | Ppm |
| MDL | Όριο ανίχν. | 0.2 | 1 | 0.1 |
| CS1 | PS1 | 3.3 | 14 | 8.9 |
| | PS2 | 3.2 | 14 | 8.7 |
| | PS3 | 3.2 | 15 | 8.4 |
| | PS4 | 3.1 | 15 | 8.9 |
| | PS5 | 2.9 | 15 | 8.8 |
| | PS6 | 3 | 15 | 8.6 |
| | PS7 | 3.1 | 14 | 8.3 |
| | PS8 | 3.2 | 14 | 8.2 |
| CS2 | PS9 | 2.9 | 15 | 8.2 |
| | M.O. | 3.1 | 14.5 | 8.55 |

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5 το Co κυμαίνεται από τιμές 2,9 ppm έως 3,3 ppm με μέσο όρο 3,1 ppm, το Cr από 14 ppm έως 15 ppm, με μέσο όρο 14,5 ppm και το Ni από 8,2 ppm έως 8,9 ppm με μέσο όρο 8,55 ppm.

Πίνακας 6: Περιεχόμενα Co, Cr και Ni σε δείγματα του φύκου *C. Nodosa* που συλλέχθηκαν στην περιοχή του Πελεού.

| Analyte | Δειγμ. <i>C.nod.</i> | Co | Cr | Ni |
|---------|----------------------|------|------|------|
| Unit | Πτελεός | ppm | Ppm | Ppm |
| MDL | Όριο ανίχν. | 0.01 | 0.1 | 0.1 |
| CS1 | PC1 | 0.64 | 3.5 | 2 |
| | PC2 | 0.48 | 3.6 | 4.4 |
| | PC3 | 0.33 | 4.1 | 1.9 |
| | PC4 | 0.44 | 4 | 2.3 |
| | PC5 | 0.41 | 3.8 | 3.1 |
| | PC6 | 0.34 | 3.6 | 3.8 |
| | PC7 | 0.56 | 3.6 | 2.8 |
| | PC8 | 0.61 | 3.8 | 2.2 |
| CS2 | PC9 | 0.51 | 3.6 | 2.4 |
| | M.O. | 0.48 | 3.73 | 2.76 |

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6, η περιεκτικότητα του Co κυμαίνεται από 0,33 ppm έως 0,64 ppm με μέσο όρο 0,48 ppm, του Cr από 3,5 ppm έως 4,1 ppm με μέσο όρο 3,73 ppm και του Ni από 1,9 ppm έως 4 ppm, με μέσο όρο 2,76 ppm.

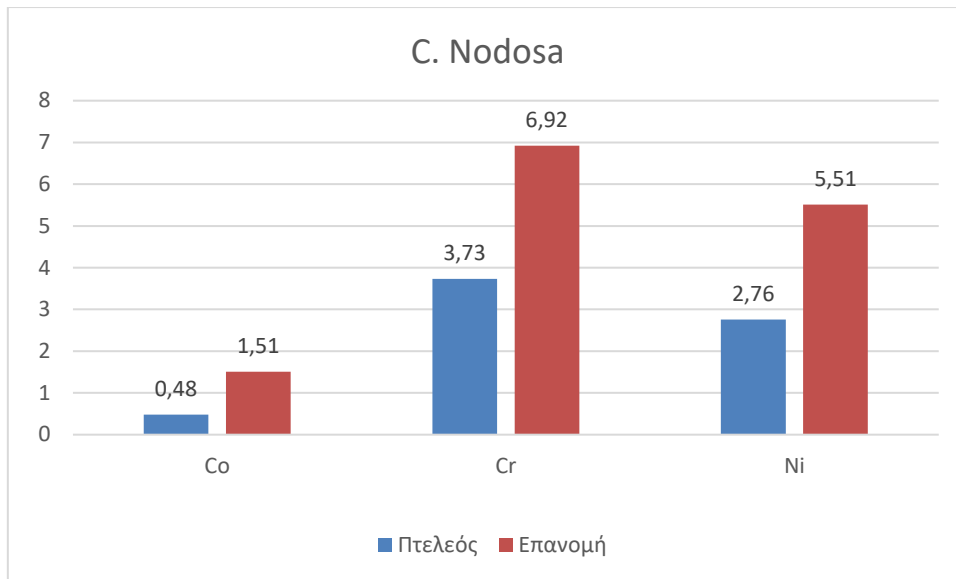


Σχήμα 2: Μέσες τιμές (σε ppm) σε Co, Cr και Ni στα ιζήματα της περιοχής του Πτελεού (με μπλέ) και της Επανομής (με κόκκινο) αντίστοιχα.

Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 2 οι μέσες τιμές του Κοβαλτίου και Νικέλιο είναι αρκετά χαμηλές και στις δύο περιοχές, σε αντίθεση με τις τιμές του Χρωμίου στα ιζήματα της περιοχής της Επανομής, οι οποίες είναι σημαντικά αυξημένες σε σχέση με τα δείγματα ιζημάτων του Πτελεού, με αναλογίες 101 ppm και 15 ppm αντίστοιχα, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στην έντονη βιομηχανική δραστηριότητα της περιοχής.

Το Κοβάλτιο έχει μέση αναλογία 3 ppm και στις δύο περιοχές, με αποτέλεσμα καμία από τις 2 περιοχές να μπορούν να θεωρηθούν επιβαρυνμένες, ενώ η διαφορά στα περιεχόμενα Νικελίου των περιοχών είναι μικρή, με 9 ppm και 11 ppm αναστοίχως και είναι εντός των ορίων.

Οι μέσες αναλογίες στα βαρέα μέταλλα του Κοβαλτίου, Χρωμίου και Νικελίου στα δείγματα του φανερόγαμου φύκους της *C. Nodosa* ελαφρώς αυξημένες στην περιοχή της Επανομής, σε σχέση με τις τιμές των δειγμάτων του Πτελεού.



Σχήμα 3: Περιεχόμενα Co, Cr και Ni σε δείγματα του φύκους της *C. nodosa* στην περιοχή του Πτελεού (με μπλέ) και της Επανομής (με κόκκινο) αντίστοιχα.

Η μέση αναλογία του Κοβαλτίου στην περιοχή της Επανομής είναι 1,51 ppm ενώ στην περιοχή του Πτελεού είναι 0,48 ppm, η μέση αναλογία του Χρωμίου είναι 6,92 ppm ενώ του Πτελεού, 3,73 ppm αντίστοιχα και οι μέσες αναλογίες του Νικελίου είναι 5,51 ppm για την περιοχή της Επανομής και 2,76 ppm για την περιοχή του Πτελεού, γεγονός που μας δείχνει πως και τα δείγματα των φυκών της περιοχής της Επανομής είναι πιο επιβαρυνμένα από τα βαρέα μεταλλα σε σχέση με του Πτελεού.

Έπειτα συγκρίναμε τα στοιχεία των δειγμάτων της περιοχής της Επανομής με τα στοιχεία της περιοχής της Γλύφας Φθιώτιδας, περιοχή με εξίσου μεγάλο γεωχημικό ενδιαφέρον. Στοιχεία επίσης από τη πτυχιακή εργασία των Ζέρμα, Σωτηρόπουλου και Τσινούλη.

Όπως απεικονίζονται στον Πίνακα 7 τα περιεχόμενα Κοβαλτίου στην περιοχή της Γλύφας κυμαίνονται από τα 0,31 ppm έως τα 0,88 ppm με μέσο όρο 0,58 ppm. Παράλληλα τα περιεχόμενα του Χρωμίου στην περιοχή της Γλύφας κυμαίνονται από 2,4 ppm έως 5,3 ppm με μέσο όρο 3,46 ppm και τα περιεχόμενα του Νικελίου κυμαίνονται από 2 ppm έως και 5 ppm με μέσο όρο 3,46 ppm.

Πίνακας 7: Περιεχόμενα Co, Cr και Ni σε δείγματα ιζημάτων που συλλέχθηκαν από την περιοχή της Γλύφας Φθιώτιδας.

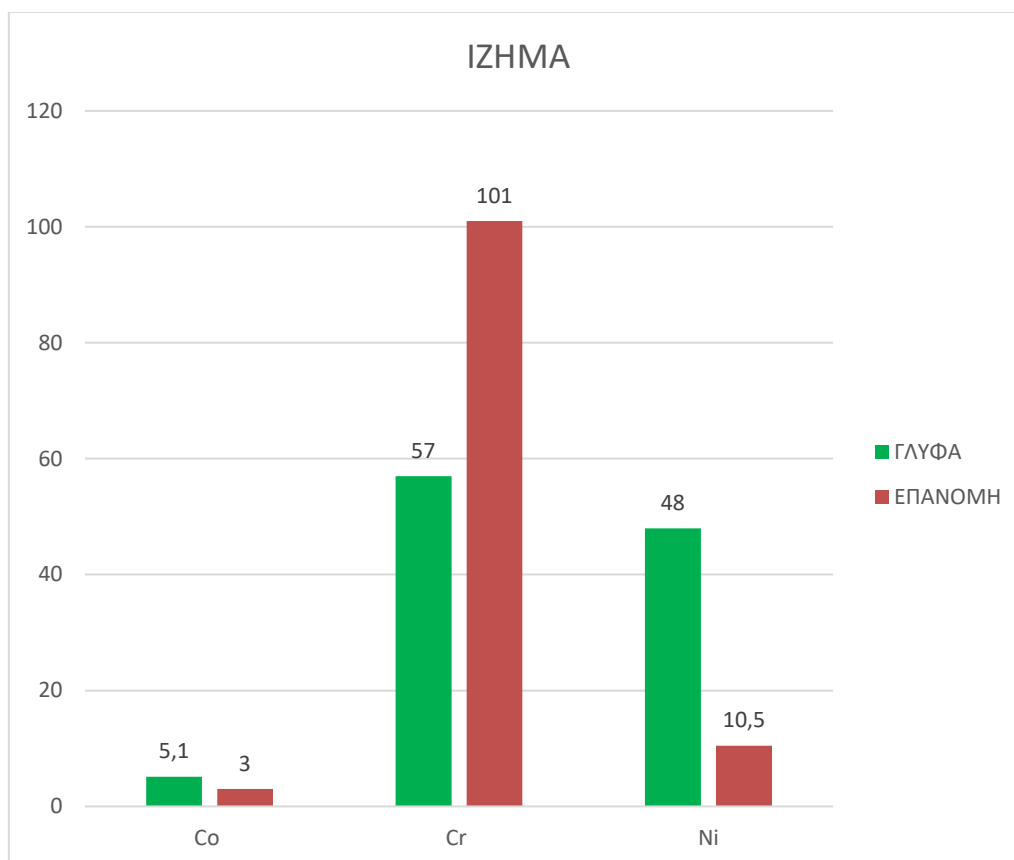
| Analyte | ΔΕΙΓ. ΙΖΗΜΑΤΟΣ | Co | Cr | Ni |
|----------------|---------------------------|------------|------------|--------------|
| Unit | ΓΛΥΦΑ | Ppm | Ppm | Ppm |
| MDL | OPIO ANIXN. | 0.2 | 1 | 0.1 |
| DS2 | GS1 | 4,6 | 53 | 40,2 |
| | GS2 | 4,8 | 54 | 42,5 |
| | GS3 | 5,3 | 59 | 44,6 |
| | GS4 | 5,1 | 53 | 53,9 |
| | GS5 | 4,9 | 55 | 48,6 |
| | GS6 | 5 | 57 | 51,9 |
| | GS7 | 5,2 | 60 | 51,3 |
| | GS8 | 5,4 | 61 | 45,7 |
| DS3 | GS9 | 5,6 | 61 | 56,5 |
| | M.O. | 5,1 | 57 | 48,35 |

Στον Πίνακα 8 απεικονίζονται τα περιοχόμενα Κοβαλτίου, Χρωμίου και Νικελίου στο φανερόγαμο φύκος της *C. Nodosa* στην περιοχή της Γλύφας Φθιώτιδας.

Πίνακας 8: Περιεχόμενα Co, Cr και Ni στα δείγματα του φύκους της *C. Nodosa* στην περιοχή της Γλύφας Φθιώτιδας .

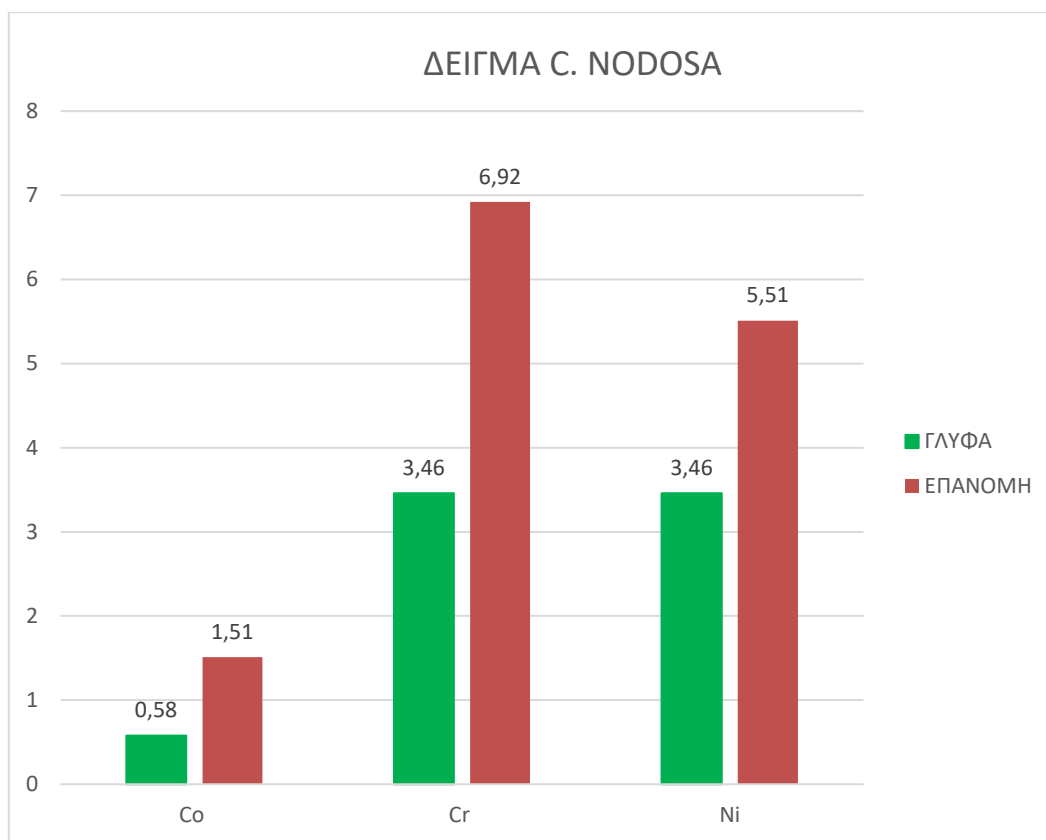
| C. Nodosa | Co | Cr | Ni |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|
| ΓΛΥΦΑ | Ppm | Ppm | Ppm |
| ΟΡΙΟ ANIXN. | 0.01 | 0.1 | 0.1 |
| GC1 | 0,56 | 2,7 | 3,1 |
| GC2 | 0,88 | 5,3 | 5,3 |
| GC3 | 0,31 | 2,4 | 2 |
| GC4 | 0,42 | 3,2 | 4,1 |
| GC5 | 0,45 | 4,1 | 3,3 |
| GC6 | 0,78 | 4,8 | 3,8 |
| GC7 | 0,62 | 3,4 | 5,1 |
| GC8 | 0,46 | 2,8 | 2,2 |
| GC9 | 0,74 | 2,5 | 2,3 |
| M.O. | 0,58 | 3,46 | 3,46 |

Το Κοβάλτιο κυμαίνεται από 4,6 ppm έως 5.6 ppm με μέσο όρο 5,1 ppm, το Χρώμιο από 53 ppm έως 61 ppm με μέσο όρο 57 ppm και το Νικέλιο από 40,2 ppm έως 56,5 ppm με μέσο όρο 48,35 ppm.



Σχήμα 4: Περιεχόμενα Co, Cr και Ni στα δείγματα ιζήματος που συλλέχθηκαν από τις περιοχές της Επανομής (με κόκκινο) και της Γλύφας (με πράσινο) αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 4 πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ των περιοχών της Επανομής Θεσσαλονίκης και της Γλυφας Φθιώτιδας. Φαίνεται πως το Κοβάλτιο δεν παρουσιάζει μεγάλο περιεχόμενο σε καμία από τις δύο περιοχές με τιμή 5,1 ppm για την περιοχή της Γλύφας και με τιμή 3 ppm για την περιοχή της Επανομής. Το Χρώμιο αντιθέτως παρουσιάζει υψηλά περιεχόμενα και στις δύο περιοχές με τιμές 57 ppm και 101 ppm για την περιοχή της Γλύφας και της Επανομής αντίστοιχα. Τέλος, τα περιεχόμενα του Νικελίου είναι αυξημένα στην περιοχή της Γλύφας με τιμή 48 ppm ενώ στην περιοχή της Επανομής είναι μόλις 10,5 ppm.



Σχήμα 5: Περιεχόμενα Co, Cr και Ni σε δείγματα φύκους της *C. Nodosa*, τη περιοχής της Γλύφας (με πράσινο) και της Επανομής (με κόκκινο) αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 5 φαίνονται τα περιεχόμενα των βαρέων μετάλλων του Κοβαλτίου, Χρωμίου και Νικελίου στα δείγματα της *C. Nodosa* στην περιοχή της Γλύφας Φθιώτιδας σε σύγκριση με τα περιεχόμενα της περιοχής της Επανομής Θεσσαλονίκης. Παρατηρούμε πως όλες οι τιμές είναι αυξημένες στην περιοχή της Επανομής με τις τιμές του Κοβαλτίου να είναι 1,51 ppm στην περιοχή της Επανομής ενώ μόλις 0,58 ppm στην περιοχή της Γλύφας. Τα περιεχόμενα του Χρωμίου να είναι 6,92 ppm στην περιοχή της Επανομής ενώ 3,46 ppm στην περιοχή της Γλύφας και τα περιεχόμενα του Νικελίου είναι 5,51 ppm στην περιοχή της Επανομής και 3,46 ppm στην περιοχή της Γλύφας.

VI. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την ερμηνεία και αξιολόγηση των αναλυθέντων χημικών στοιχείων (Co, Cr, Ni) είναι τα ακόλουθα:

- Τα περιεχόμενα Co, Cr και Ni ήταν αυξημένα στα δείγματα ιζημάτων της περιοχής της Επανομής σε σχέση με το φανερόγαμο της *C. nodosa* της ίδιας περιοχής.
- Αξιοσημείωτη είναι η διαφορά του Cr, όπου στο ίζημα ήταν 101 ppm και στο φανερόγαμο μόλις 6,9 ppm.
- Φαίνεται πως υπάρχει ένα αισθητά μεγάλο περιεχόμενο Cr στο ίζημα το οποίο υπερβαίνει τα όρια αλλά και τα επίπεδα των άλλων δύο βαρέων μετάλλων, του Co και του Ni, τα οποία βρίσκονται σε φυσιολογικά επίπεδα.
- Στα δείγματα φύκους της *C. Nodosa*, τα περιεχόμενα Co, Cr και Ni ήταν σε φυσιολογικά και ελεγχόμενα επίπεδα. Γεγονός που οφείλεται στην άμεση απορρόφηση των μετάλλων αυτών από το ίζημα.
- Το περιεχόμενο Co, Cr και Ni στα δείγματα της *C. Nodosa*, δεν είχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές σε κάθε μία από της περιοχές, τις οποίες μελετήσαμε και συγκρίναμε.
- Σε όλα τα δείγματα της *C. Nodosa* που συλλέξαμε, οι διαφορές στο περιεχόμενο, μεταξύ των μετάλλων, είχαν με φθίνουσα σειρά την μορφή $Cr > Ni > Co$.
- Τα περιεχόμενα των μετάλλων δεν ήταν ανησυχητικά στην περιοχή της Επανομής, καθώς το Co και το Ni δεν υπερέβησαν κανένα από τα κριτήρια ορίων ενώ το Cr υπερβεί τα ERL, PEL, TEL και LEL στα ιζήματα.
- Η τοποθεσία με την μικρότερη επιβάρυνση από τα βαρέα μέταλλα που μελετήσαμε ήταν ο Πτελεος Μαγνησίας.
- Τέλος δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση μεταξύ περιεκτικότητας βιομάζας και ιζήματος.

VII. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη

- Adriano D.C. (2001) Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals (2nd Edition), Springer, New York, 867.
- Alloway B.J. (1995) Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London, 368.
- Alloway B.J. (1995) Introduction. In: Alloway, B.J. (Ed.), Heavy Metals in Soils. Blackie, Glasgow.
- Boubonari T., Kevrekidis T. (2009) Metal (Fe, Zn, Cu, Pb and Cd) concentration patterns in components of a macrophyte-based coastal lagoon ecosystem, *Hydrobiologia*, pp. 27 – 36.
- Catsiki V.A., Panayotidis P. (1993) Copper, chromium and nickel in tissues of the Mediterranean seagrasses *Posidonia oceanica* & *Cymodocea nodosa* (Potamogetonaceae) from Greek coastal areas. *Chemosphere*, 26, pp. 963 – 978.
- 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*, pp. 277 – 289.
- Clemens S. (2006) Toxic Metal Accumulation, Responses to Exposure and Mechanisms of Tolerance in Plants. *Biochimie*, 88, pp. 1707 – 1719.
- Duarte C. M., Chiscano C. L. (1999) Seagrass biomass and production: A Reassessment, *Aquatic Botany*, pp. 159 – 174.
- Duffy J.E. (2006) Biodiversity and the functioning of seagrass ecosystems, *Marine Ecology Progress Series*, pp. 233 – 250.
- Faulwetter S., Gotsis P., Reizopoulou S., Orfanidis S., Kevrekidis T., Nicolaidou A., Simboura N., Malea P., Dounas C., Mogias A., Valavanis V., Arvanitidis C. (2008) ElNet: The Greek biodiversity transitional waters information system. An exemplar for the development of distributed information networks in Europe, *Aquatic conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, pp. 135 – 142.

- Ferrat L., Pergent-Martini C., Romeo M. (2003) Assessment of the use of biomarkers in aquatic plants for the evaluation of environmental quality: application to seagrasses, *Aquatic Toxicology* 65, pp. 187 – 204.
- Haritonidis S., Malea P. (1994) Seasonal and local variation of Cr, Ni and Co concentrations in *Ulva rigida* C. Agardh and *Enteromorpha linza* (Linnaeus) from Thermaikos gulf, Greece, *Environmental Pollution* Vol. 89, pp. 319 – 327.
- Haritonidis S., Malea P. (1999) Bioaccumulation of metals by the green alga *Ulva rigida* from Thermaikos Gulf, Greece, Elsevier, *Environmental Pollution* 104, pp. 365 – 372.
- Holcombe J.A. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, University of Texas at Austin, Austin, USA.
- Isaac R.A., Kerber J.D. (1971) Atomic Absorption and Flame Photometry: Techniques and Uses in Soil, Plant and Water Analysis. In: Walsh, L.M., Ed., *Instrumental Methods for Analysis of Soil and Plant Tissues*, SSSA, Madison, pp. 17 – 37.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. (1992) Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, FL.
- 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.
- Lovett Doust J., Schmidt M., Lovett Doust L. (1994) Biological Assessment of Aquatic Pollution: A Review, with emphasis on plants as Biomonitors, *Biological Reviews* 69, pp. 147 – 186.
- Malea P. (1994) Seasonal variation and local distribution of metals in the seagrass *Halophila stipulacea* (Forsk.) Aschers. In the Antikyra gulf, Greece, *Environmental Pollution* 85, pp. 77 – 85.
- Malea P. (1995) Fluoride content in three seagrasses of the Antikyra Gulf (Greece) in the vicinity of an aluminum factory, *The Science of the Total Environment* 166, pp. 11 – 17.
- Malea P., Adamakis I.D.S., Kevrekidis T. (2012) Microtubule integrity and cell viability under metal (Cu, Ni and Cr) stress in seagrass *Cymodocea nodosa*, *Chemosphere*.

- Malea P., Adamakis I.D.S., Kevrekidis T. (2013) Kinetics of cadmium accumulation and its effects on microtubule integrity and cell viability in the seagrass *Cymodocea nodosa*, *Aquatic Toxicology* 144 – 145, pp. 257 – 264.
- Malea P., Adamakis I.D.S., Kevrekidis T. (2014) Effects of lead uptake on microtubule cytoskeleton organization and cell viability in the seagrass *Cymodocea nodosa*, Elsevier, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 175 – 181.
- Malea P., Haritonidis S. (1989) Uptake of Cu, Cd, Zn and Pb in *Posidonia oceanica* (Linnaeus) from Antikyra Gulf, Greece: Preliminary note, *Marine Environmental Research* 28, pp. 495 – 498.
- Malea P., Haritonidis S. (1999) Metal content in *Enteromorpha linza* (Linnaeus) in Thermaikos Gulf (Greece) *Hydrobiologia* 394, pp. 103 – 112.
- Malea P., Haritonidis S. (1999) Seasonal accumulation of metals by red alga *Gracilaria Verrucosa* (Huds.) Papens. from Thermaikos Gulf, Greece, *Journal of Applied Phycology*, pp. 503 – 509.
- Malea P., Haritonidis S. (2005) *Cymodocea nodosa* (Ucria) Aschers. as a Bioindicator of Metals in Thermaikos Gulf, Greece, during Monthly Samplings, *Botanica Marina* Vol. 42, pp. 419 – 430.
- Malea P., Haritonidis S., Kevrekidis T. (1994) Seasonal and local variations of metal concentrations on the seagrass *Posidonia oceanica* (L.) Delile in the Antikyra Gulf, Greece, *Science of The Total Environment*, pp. 225 – 235.
- Malea P., Kevrekidis T. (2013) Trace element (Al, As, B, Ba, Cr, Mo, Ni, Se, Sr, Tl, U and V) distribution and seasonality in compartments of the seagrass *Cymodocea nodosa*, Elsevier, *Science of the total Environment*, pp. 611 – 623.
- Malea P., Kevrekidis T. (2014) *Science of the Total Environment*, Elsevier, *Science of the total Environmenta*, pages 144 – 157.
- Malea P., Rijstenbil J.W., Haritonidis S. (2006) Effects of cadmium, zinc and nitrogen status on non-protein thiols in the macroalgae *Enteromorpha* spp. From the Scheldt Estuary (SW Netherlands, Belgium) and Thermaikos Gulf (N Aegean Sea, Greece), Elsevier, *Marine Environmental Research* 62, pp. 45 – 60.
- Malea P., S. Haritonidis (2000) Use of the green alga *Ulva rigida* C. Agardh as an indicator species to reassess metal pollution in the Thermaikos Gulf,

Greece, after 13 years, Journal of Applied Phycology, Volume 12, pp. 169 – 176.

- Mitra A., Barua P., Zaman S., Banerjee K. (2012) Analysis of Trace Metals in Commercially Important Crustaceans Collected from UNESCO Protected World Heritage Site of Indian Sundarbans, Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 12, pp. 53 – 66.
- Norrish K. (1975) Geochemistry and Mineralogy of the trace elements.
- Nriagu J.O. (1988) A silent epidemic of environmental metal poisoning. Environmental Pollution, 50, pp. 139 – 161.
- Pell A., Kokkinis G., Malea P., Pergantis S. A., Rubio R., Lopez-Sanchez J.F. (2013) LC – ICP – MS analysis of arsenic compounds in dominant seaweeds from the Thermaikos Gulf (Northern Aegean Sea, Greece), Chemosphere, Elsevier.
- Perez M., Romero J. (1992) Photosynthetic response to light and temperature of the seagrass *Cymodocea Nodosa* and the prediction of its seasonality, Aquatic Botany, Elsevier, Volume 43, pp. 51 – 62.
- 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.
- Richard, F.C., Bourg A.C. (1991) Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review. Water Research 25, pp. 807 – 816.
- Rijstenbil J.W., Haritonidis S., Malea P., Seferlis M., Wijnholds J. A. (1998) Thiol pools and glutathione redox ratios as possible indicators of copper toxicity in the green macroalgae *Enteromorpha* spp. from the Scheldt Estuary (SW Netherlands, Belgium) and Thermaikos Gulf (Greece, N Aegean Sea), Hydrobiologia 385, pp. 171–181.
- Sanz-Lazaro C., Malea P., Apostolaki E.T., Kalantzi I., Marin A., Karakassis I. (2012) The role of the seagrass *Posidonia oceanica* in the cycling of trace elements, Biogeosciences 9, pp. 2497–2507.
- Sharma R.K., Agrawal M. (2005) Biological effects of heavy metals: An overview, Journal of Environmental Biology 26, pp. 301-13.
- Singh S., Kumar M. (2006) Heavy metal load of soil, water and vegetables in peri-urban Delhi. Environ Monit Assess 120:71–79.

- Smith S. L., MacDonald D., Keenleyside K.A., Ingersoll C.G., Field J. (1996) Preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems, *Journal Great Lakes Research*, 22: 624 – 638.
- Sparks D. L. (2003) *Environmental Soil Chemistry* (second edition), Elsevier Science.
- Sposito G. (2008) *The Chemistry of Soils* (second edition), OXFORD University press.
- Upadhyay R. K., Panda S. K. (2009) Copper-induced growth inhibition, oxidative stress and ultrastructural alterations in freshly grown water lettuce (*Pistia Stratiotes L.*), Elsevier, *Comptes Rendus Biologies*, Volume 332, pp. 623 – 632.
- Wang J., Chen C. (2006) Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnology Advances*, pp. 427 – 451.
- Wild A. (1995) *Soils and the Environment*, Cambridge University Press.

Ελληνική

- Βαβίζος Γ., Μερτζάνης Α. (2002) *Περιβάλλον – Μελέτες Περιβαλλοντικών επιπτώσεων*. Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2^η έκδοση, Αθήνα.
- Θεοδωρίκας Σ. (2005) *Γεωχημεία*.
- Κουϊμτζής Θ., Μάτης Κ. Γ. (1993) *Αρχές τεχνολογίας αντιρρύπανσης*, σελ.
- Κουϊμτζής Θ., Σαμαρά-Κωνσταντινίου Κ., Φυτιάνος Κ., Βουτσά Δ., (2004) *Έλεγχος ρύπανσης Περιβάλλοντος*.
- Κουκουλάκης Π., Καλαβρουζιώτης Ι., Κόκκινος Π. (2018) Η Γεωχημική Συμπεριφορά των Βαρέων Μετάλλων στο Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα, σελ. 1 – 17, 119 – 153, 163 – 194, 203 – 237, 493, 497 – 499, 203 – 237, 493, 497 – 499.
- Μαλεφάκης Γ. (1998) *Ποιότητα επιφανειακών και υπογείων νερών*.
- Μήτσιος Ι. (2004) *Γονιμότητα Εδαφών Θρεπτικά στοιχεία φυτών: Μακροθρεπτικά, μικροθρεπτικά και βαρέα μέταλλα -Μέθοδοι και εφαρμογές*, σελ.
- Σκόρδας Κ., Λόλας Α., Εξαδάκτυλος Α., Βαφείδης Δ. (2015) Περιεχόμενο βαρέων μετάλλων στην *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.

- Φυτιάνος Κ., Σαμανίδου Β. (1988) Η Ρύπανση των Θαλασσών (Β΄ έκδοση), Θεσσαλονίκη: University Studio press, σελ. 89 – 105, 131, 231 – 241.

Ηλεκτρονική

- www.algaebase.org, *Cymodocea nodosa* (Ucria) Ascherson, 20/02/2019
- www.cobaltinstitute.org , 15/02/2019
- www.ec.gc.ca , 16/03/2019

VIII. ABSTRACT

<<Co, Cr and Ni content, in *Cymodocea nodosa* (Ucria) (Ascherson,1870) and in adjacent surface sediments, in the sea grass of Epanomi-Thessaloniki-Greece>>

This thesis is a geochemical survey in *Cymodocea nodosa* (ucria) (ascherson, 1870) and in neighboring surface sediments in seagrass beds in Epanomi, Thessaloniki, region. The goal of this study is to distinguish and estimate the content of heavy metals in surface sediments and *Cymodocea nodosa* regions and to make accurate and in-depth conclusions about the existence of pollution in the area and determine whether it was caused by anthropogenic or natural causes.

Analyses were made by the inductively coupled plasma mass spectrometry as an ionization source (ICP – MS). The research was focused on the elements Co, Cr, and Ni, that can cause toxicity problems in marine organisms and ecosystems. The samples were collected from many different points both from surface sediments and *Cymodocea nodosa* (Ucria) in the Epanomi region. The analyses of the chemical elements were performed in the laboratory of the Department of Ichthyology and Aquatic Environment, University of Thessaly School of Agricultural Sciences with the method of Atomic Absorption Spectroscopy (AAS).

The results of the analysis showed that the algal samples of these areas had relatively small differences in heavy metal contents; on the contrary, in the sediments there were some statistically significant differences, due to the rapid adsorption that existed in the particular ecosystem. In conclusion, the levels of these three heavy metals were non-hazardous as Cobalt and Nickel varied at quite low ratios, with the exception of Chrome which exceeded the PEL – TEL και SEL – LEL criteria.

Keywords: Marine phanerogam, heavy metals, mass spectrometry.