

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

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Περιβαλλοντική γεωχημική έρευνα των δυνητικά τοξικών μετάλλων
στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου»**

Στέργιος Γούναρης

ΒΟΛΟΣ 2022

**UNIVERSITY OF THESSALY
SCHOOL OF AGRICULTURAL SCIENCES
DEPARTMENT OF ICHTHYOLOGY AND AQUATIC
ENVIRONMENT**

POSTGRADUATE MASTER'S THESIS

**« Environmental geochemical research of potential toxic metals in the
surface sediments of Volos harbor »**

Stergios Gounaris

VOLOS 2022

**«Περιβαλλοντική γεωχημική έρευνα των δυνητικά τοξικών μετάλλων στα
επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου»**

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

1) Κωνσταντίνος Σκόρδας, Αναπληρωτής Καθηγητής, Περιβαλλοντική Γεωχημεία, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, **Επιβλέπων**,

2) Δημήτριος Βαφείδης, Καθηγητής, Βιοποικιλότητα των Θαλάσσιων Βενθικών Ασπόνδυλων και άμεση - έμμεση χρησιμότητά τους, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, **Μέλος**,

3) Νικόλαος Νεοφύτου, Αναπληρωτής Καθηγητής, Υδατοκαλλιέργειες και Περιβάλλον Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, **Μέλος**.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στο να φέρω σε πέρας την παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα της εργασίας αυτής, κ. Κωνσταντίνο Σκόρδα για την πολύτιμη βοήθειά του και τη διαρκή υποστήριξή του, τόσο κατά τη διεξαγωγή του πειράματος, όσο και κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας, καθώς και τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής μου, αποτελούμενη από τους κ. Δημήτρη Βαφείδη και κ. Νικόλαο Νεοφύτου για τις χρήσιμες συμβουλές τους και την καθοδήγησή τους καθ' όλα τα στάδια διεκπεραίωσης της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράσταση, βοήθεια και προ πάντων κατανόηση και ανοχή καθ' όλο το χρονικό διάστημα των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία αποτελεί μία γεωχημική έρευνα των δυνητικά τοξικών μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου. Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι ο προσδιορισμός του περιεχομένου και της κατανομής των δυνητικά τοξικών μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα, καθώς και η αξιολόγηση της υφιστάμενης κατάστασης των ιζημάτων και οι πιθανές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς. Επίσης, στόχος είναι και ο προσδιορισμός της πιθανής προέλευσης των μετάλλων φυσική-ανθρωπογενής και η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων.

Συνολικά ελήφθησαν 20 δείγματα επιφανειακού ιζήματος, σε πλέγμα 18 σταθμών εντός του λιμένα, καθώς επίσης και σε 2 επιπλέον σταθμούς, στην περιοχή Πάρκου Αγ. Κων/νου και Πευκάκια, ως σημείων αναφοράς. Στη συνέχεια τα συλλεχθέντα δείγματα ιζήματος αναλύθηκαν προκειμένου να προσδιοριστεί το περιεχόμενο των μετάλλων As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn και Hg.

Ο προσδιορισμός του ολικού περιεχομένου των μετάλλων έγινε μετά από διαλυτοποίηση των δειγμάτων με την χρήση πυκνών οξέων, HNO₃ και HCl και ο προσδιορισμός του περιεχομένου των μετάλλων από ανθρωπογενή προέλευση έγινε με την μέθοδο εκχύλιση «0.5 N HCl». Οι αναλύσεις των μετάλλων πραγματοποιήθηκαν 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).

Από την αξιολόγηση και την ερμηνεία του περιεχομένου των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου προέκυψε ότι:

Η φθίνουσα σειρά του περιεχομένου των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων είναι: Fe > Mn > Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > As > Co > Hg.

Η φθίνουσα σειρά του περιεχομένου των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από την εκχύλιση με «0.5 N HCl» των δειγμάτων είναι: Fe > Mn > Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > As > Co > Hg.

Σύμφωνα με τα δεδομένα των αναλύσεων με την μέθοδο ολικής διαλυτοποίησης τα ιζήματα της περιοχής ταξινομούνται ως:

πολύ ρυπασμένα ως προς το νικέλιο (Ni), και αναμένεται η εμφάνιση δυσμενών επιδράσεων στους υδρόβιους βενθικούς οργανισμούς,

μετρίως ρυπασμένα ως προς το αρσενικό (As), το χρώμιο (Cr), τον χαλκό (Cu), τον μόλυβδο (Pb), τον υδράργυρο (Hg) και αναμένεται σπάνια ή περιστασιακά η εμφάνιση δυσμενών επιδράσεων στους οργανισμούς και

καθόλου ρυπασμένα ως προς τον ψευδάργυρο (Zn) όπου δεν αναμένεται καμία επίδραση στους οργανισμούς.

Σύμφωνα με τα δεδομένα των αναλύσεων με την μέθοδο εκχύλισης «0.5 N HCl» τα ιζήματα της περιοχής ταξινομούνται ως:

καθόλου ρυπασμένα ως προς το αρσενικό (As), το χρώμιο (Cr) και τον ψευδάργυρο (Zn) και δεν αναμένεται η εμφάνιση επιδράσεων στους υδρόβιους οργανισμούς, καθόλου ως μέτρια ρυπασμένα ως προς τον μόλυβδο (Pb) και

μέτρια ρυπασμένα ως προς τον χαλκό (Cu), το νικέλιο (Ni) και τον υδράργυρο (Hg) και αναμένεται σπάνια ή περιστασιακά η εμφάνιση δυσμενών επιδράσεων στους βενθικούς οργανισμούς.

Σύμφωνα με τους γεωχημικούς χάρτες παρατηρείται ότι το υψηλό περιεχόμενο των μετάλλων βρίσκεται στο ανατολικό τμήμα του λιμένα και κοντά στον αστικό ιστό, ενώ το περιεχόμενο μειώνεται προοδευτικά προς το δυτικό τμήμα, υποδηλώντας ότι το ανατολικό τμήμα είναι η πιο ρυπασμένη περιοχή του λιμανιού.

Τα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα είναι για το αρσενικό (As) 15%, για το κοβάλτιο (Co) 45%, για το χρώμιο (Cr) 14%, για τον χαλκό (Cu) 66%, για τον σίδηρο (Fe) 22%, για το νικέλιο (Ni) 24%, για το μαγγάνιο (Mn) 51%, για τον μόλυβδο (Pb) 80%, για τον ψευδάργυρο (Zn) 63% και τέλος για τον υδράργυρο (Hg) 63%.

Λέξεις κλειδιά: Δυνητικά τοξικά μέταλλα, λιμένας Βόλου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Γενικά	1
1.2 Βιβλιογραφικά στοιχεία.....	2
1.2.1 Περιοχή μελέτης.....	2
1.2.2 Γεωμορφολογία περιοχής.....	3
1.2.3 Γεωλογία περιοχής.....	3
1.2.4 Υδρολογικά – Υδρογραφικά στοιχεία.....	4
1.3 Βαρέα μέταλλα.....	4
1.3.1 Βαρέα μέταλλα στα υδάτινα οικοσυστήματα.....	5
1.3.2 Πηγές βαρέων μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον.....	7
1.3.2.1 Φυσικές πηγές.....	7
1.3.2.2 Ανθρωπογενείς πηγές.....	8
1.4 Βαρέα μέταλλα στα ιζήματα.....	9
1.4.1 Ρύπανση ιζημάτων από βαρέα μέταλλα.....	10
1.4.2 Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων.....	15
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	
2.1 Προγραμματισμός έρευνας.....	16
2.2 Δειγματοληψία.....	16
2.3 Προετοιμασία δειγμάτων.....	18
2.4 Διαλυτοποίηση δειγμάτων.....	19
2.4.1 Ολική διαλυτοποίηση.....	20
2.4.2 Εκχύλιση «0.5 N HCl».....	21
2.5 Αναλυτική μέθοδος.....	22

2.5.1 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης-----	22
2.5.2 Προσδιορισμός στοιχείων με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης-----	23
2.6 Εκτίμηση περιβαλλοντικής επιβάρυνσης ιζημάτων-----	24
2.6.1 Κριτήρια ποιότητας ιζημάτων-----	24
2.7 Απεικόνιση χωρικής κατανομής-----	26
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
3.1 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων ολικής διαλυτοποίησης-----	26
3.2 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων εκχύλισης «0.5 N HCl» -----	28
3.3 Γεωχημικοί χάρτες - σύγκριση αποτελεσμάτων -----	29
3.3.1 Αρσενικό (As) -----	29
3.3.2 Κοβάλτιο (Co) -----	32
3.3.3 Χρώμιο (Cr) -----	34
3.3.4 Χαλκός (Cu)-----	37
3.3.5 Σίδηρος (Fe) -----	39
3.3.6 Μαγγάνιο (Mn) -----	41
3.3.7 Νικέλιο (Ni) -----	44
3.3.8 Μόλυβδος (Pb) -----	46
3.3.9 Ψευδάργυρος (Zn) -----	48
3.3.10 Υδράργυρος (Hg) -----	51
3.4 Συσχέτιση αποτελεσμάτων μεθόδου ολικής διαλυτοποίησης και εκχύλισης «0.5 N HCl»-----	53
3.5 Εκτίμηση περιβαλλοντικής επιβάρυνσης ιζημάτων-----	55
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ -----	69
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ -----	71
6. ABSTRACT -----	76

1. Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Τις τελευταίες δεκαετίες, οι συνεχώς αυξανόμενες δραστηριότητες των ανθρώπων τόσο για την παραγωγή ενέργειας και πρώτων υλών όσο και για την αύξηση του επιπέδου διαβίωσης, έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ευκαταφρόνητων ποσοτήτων ρύπων. Οι ρύποι καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον είτε μέσα από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα είτε μέσα από τα αστικά λύματα και με το πέρασμα του χρόνου αποτίθενται μέσω της υδάτινης στήλης στο ίζημα που αποτελεί τον τελικό αποδέκτη και αντικατοπτρίζει τα επίπεδα ρύπανσης.

Τα λιμάνια επίσης, αποτελούν μία πηγή ρύπων καθώς οι δραστηριότητες που είναι συνδεδεμένες με αυτά, όπως η διακίνηση εμπορευμάτων και επιβατών, η διέλευση, η παραμονή και επισκευή πλοίων και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι τα νερά δεν έχουν μεγάλο ρυθμό ανανέωσης, οδηγεί στην συσσώρευση ενός μεγάλου όγκου αποβλήτων σε έναν περιορισμένο χώρο, άρα και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Ανάμεσα στις επιβλαβείς ουσίες των ρύπων συγκαταλέγονται και τα δυνητικά τοξικά μέταλλα, τα οποία μπορεί να έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των υδρόβιων οργανισμών και κατ'έκταση στον άνθρωπο αφού βιοσυσσωρεύονται και βιομεγενθύνονται δια μέσου της τροφικής αλυσίδας.

Σκοπός της μελέτης

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι ο προσδιορισμός του περιεχομένου και της κατανομής των δυνητικά τοξικών μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου, καθώς και η αξιολόγηση της υφιστάμενης κατάστασης των ιζημάτων και οι πιθανές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς. Επίσης, στόχος είναι και ο προσδιορισμός της

πιθανής προέλευσης των μετάλλων φυσική-ανθρωπογενής και η βιοδιαθεσιμότητα αυτών στα ιζήματα.

1.2 Βιβλιογραφικά στοιχεία

1.2.1 Περιοχή μελέτης

Το λιμάνι του Βόλου, βρίσκεται στον μυχό του Παγασητικού Κόλπου, σε φυσικά προστατευμένο όρμο, ανοικτό μόνο στους ανέμους από νότιες και νοτιοανατολικές διευθύνσεις, από τους οποίους προστατεύεται με ένα κυματοθραύστη, μήκους 1 km περίπου (ΟΛΒ 2010). Η έκταση που σήμερα καταλαμβάνει υπολογίζεται στα 1.3 km² περίπου, με βάθη που φθάνουν μέχρι και τα 13 μέτρα. Η είσοδος του λιμανιού έχει φυσικό πλάτος επαρκές για την άνετη διέλευση των σκαφών, που μπορεί να δεχθεί το σημερινό λιμάνι με τα βάθη και την έκταση που διαθέτει. Στην περιοχή του λιμανιού υπάρχουν 3 προβλήτες, 2 για εμπορικές δραστηριότητες στη δυτική πλευρά και η κεντρική προβλήτα όπου εξυπηρετεί τουριστικές δραστηριότητες. Προς νότο περιορίζεται από το Ακρωτήριο Ιωλκό και το Ακρωτήριο Σέσκουλο (Σέσκλο), που αποτελεί το νοτιότερο σημείο του μυχού του όρμου. Ο Παγασητικός Κόλπος είναι ένας ημίκλειστος κόλπος στο δυτικό Αιγαίο Πέλαγος βόρεια της Εύβοιας και σχετικά αβαθής, με το μέσο βάθος είναι 69 m ενώ το μέγιστο βάθος το οποίο παρατηρείται στο ανατολικό μέρος του κόλπου είναι 108 m και παρουσιάζει μεγαλύτερες κλίσεις στα ανατολικά και μικρότερες στα δυτικά. Η συνολική επιφάνεια του κόλπου ανέρχεται στα 520 km² και ο συνολικός όγκος περίπου στα 36 km³. Ο Παγασητικός επικοινωνεί με το Αιγαίο μέσω του διαύλου Τρίκερι, πλάτους 5,5 km και βάθους περίπου 80 m. Ο διάυλος Τρίκερι συνδέεται, επίσης, με το διάυλο Ορέων και το Βόρειο Ευβοϊκό κόλπο (Petihakis *et al.* 2002).

1.2.2 Γεωμορφολογία περιοχής

Η περιοχή μελέτης, περιβάλλεται από χαμηλούς έως μέτρια υψηλούς ορεινούς όγκους, όπως για παράδειγμα, βόρεια από τον ορεινό όγκο του όρους «Σαρακηνό» του οποίου το υψηλότερο σημείο ανέρχεται στα 660 μέτρα, όπως επίσης και στο Βορειοανατολικό άκρο (περιοχή Πορταριάς). Ενώ, στα ανατολικά, επικρατούν ύψη έως 380 μέτρα καταλήγοντας προς νότο στο επίπεδο της θάλασσας. Νοτιοανατολικά, ο λόφος «Γορίτσα» έχει ύψος μέχρι τα 200 μέτρα. Περιοχές με χαμηλότερο ύψος επικρατούν στο δυτικό τμήμα της περιοχής, οι οποίες δεν υπερβαίνουν τα 250 μέτρα ύψος (Μελισσιάτικα). Την περιοχή διασχίζουν τρεις κύριοι ποταμοχείμαρροι, με κυρίαρχη διεύθυνση Β-Ν. Ο ποταμός Ξεριάς διασχίζει το δυτικό τμήμα της περιοχής με τον Σεσκουλιώτη ποταμό, στα νοτιοδυτικά, να ενώνεται με αυτόν. Ο Σεσκουλιώτης έχει διεύθυνση περίπου Α-Δ, εκβάλλει στον κόλπο του Βόλου και είναι ο μόνος ποταμός, ο οποίος έχει παροχή σε νερό, καθ' όλη τη διάρκεια του έτους. Ο ποταμός Κραυσίδωνας διασχίζει το κεντρικό-ανατολικό τμήμα της περιοχής και ο Άναυρος το ανατολικό-νότιο τμήμα.

1.2.3 Γεωλογία περιοχής

Στην περιοχή μελέτης εμφανίζονται οι εξής γεωλογικοί σχηματισμοί:

1) Σχιστόλιθους-σχιστογενέσιους-φυλλίτες-χαλαζίτες του Άνω Παλαιοζωϊκού-Κάτω-Μέσου Τριαδικού στην ανατολική περιοχή μελέτης. Πρόκειται για σχιστόλιθους-σχιστογενέσιους με σποραδικές μεταλλικές συγκεντρώσεις, στην ευρύτερη ανατολική περιοχή (εκτός περιοχής μελέτης). Οι συγκεντρώσεις αυτές, συνδέονται με τριτογενή υδροθερμικά διαλύματα, τα οποία προέρχονται από φελσικές υποηφαιστειακές διεισχύσεις. Στα ανώτερα μέλη των σχιστολίθων αυτών απαντούν κατά θέσεις αδροκρυσταλλικά μάρμαρα, υπό μορφή φακών.

2) Μάρμαρα και κρυσταλλικούς δολομίτες, ηλικίας, Μέσου Τριαδικού–Ανώτερου Ιουρασικού, τα οποία βρίσκονται σε κανονική και συγχρόνως τεκτονική επαφή σε πολλά σημεία με τους ήδη περιγράφεστε σχιστόλιθους. Στο σχηματισμό αυτών των μαρμάρων, εμφανίζονται μικροί βωξιτικοί φακοί εντοπισμένοι στο Βορειοανατολικό τμήμα.

3) Αμφιβολιτικούς-επιδοιτικούς-χλωριτικούς σχιστόλιθους, με ενστρώσεις κρυσταλλικών ασβεστολίθων και μαρμάρων του Προανωκρητιδικού Ηωελληνικού τεκτονικού καλύμματος στη δυτική περιοχή μελέτης.

4) Γνεύσιους-σχιστογενέσιους, με ενστρώσεις μαρμάρων του Προανωκρητιδικού Ηωελληνικού τεκτονικού Καλύμματος, οι οποίοι εμφανίζονται σε πολύ μικρή έκταση, στο νοτιοδυτικό άκρο της Βιομηχανικής Ζώνης.

Όλοι οι άλλοι σχηματισμοί που απαντώνται, ιδιαίτερα στην ευρύτερη περιοχή της πόλης του Βόλου είναι νεώτεροι των παραπάνω περιγραφέντων πετρωμάτων. Επίσης, θεωρούνται προσχώσεις χειμάρρων και ρεμάτων, οι αναβαθμίδες των ποταμοχειμάρρων ή ρεμάτων, αλλουβιακοί μανδύες και αποτελούν τα πλευρικά κορήματα, τους κώνους κορημάτων, και όλων των ειδών φερτά υλικά διάβρωσης πέριξ των ορεινών όγκων της περιοχής.

1.2.4 Υδρολογικά – Υδρογραφικά στοιχεία

Η θαλάσσια έκταση που σήμερα καταλαμβάνει το λιμάνι υπολογίζεται στα 1.3 km² και από πληροφορίες του Λιμεναρχείου Βόλου ο μέγιστος κυματισμός της θάλασσας στο εσωτερικό του λιμανιού ανέρχεται σε 1 μέτρο, ενώ για τα ρεύματα δεν βρέθηκαν στοιχεία από την βιβλιογραφία και από άλλες πηγές.

1.3 Βαρέα μέταλλα

Ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται εκείνα τα χημικά στοιχεία που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5,0 gr/cm (Förstner & 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. Για λόγους καλύτερης ερμηνείας στην ομάδα συμπεριλαμβάνονται και στοιχεία που δεν ικανοποιούν τον χημικό ορισμό, όπως τα ελαφρύτερα μέταλλα Al και Li που είναι και τα αφθονότερα στοιχεία της λιθόσφαιρας και κάποια μεταλλοειδή όπως τα As, Se, Sb (Campbell 1988). Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν συστατικά του στερεού φλοιού της Γης και καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων. Πολλά στοιχεία βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και θεωρούνται τοξικά και χαρακτηρίζονται ως ιχνοστοιχεία. ως ιχνοστοιχεία αναφέρονται τα στοιχεία με συγκέντρωση κάτω του 0,1 % στη λιθόσφαιρα (Förstner and Wittman 1983, Κελεπερτζής 2000), ή με συγκέντρωση μικρότερη του 1 ppm ($\mu\text{g/ml}$) στο θαλασσίνο νερό (Millero and Sohn 1992).

1.3.1 Βαρέα μέταλλα στα υδάτινα οικοσυστήματα

Τα βαρέα μέταλλα ανεξάρτητα από την πηγή προέλευσής τους και κατά την είσοδο τους στην θάλασσα, μπορεί να διακριθούν σε τρεις φάσεις:

1. τη διαλυτή,
2. την κολλοειδή
3. και την σωματιδιακή.

Στη διαλυτή φάση οι μορφές των στοιχείων που παρατηρούνται είναι τα ελεύθερα ενυδατωμένα ιόντα, οι ιοντικές ρίζες, τα ιοντικά ζεύγη, τα ανόργανα σύμπλοκα, τα οργανικά σύμπλοκα, οι χηλικές ενώσεις, τα προσροφημένα σε οργανικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους και προσροφημένα σε κολλοειδή σύμπλοκα και έχουν μέγεθος μικρότερο από 0,45 μm (Stumm and Brauner 1975), ενώ η σωματιδιακή φάση περιλαμβάνει εκείνες τις μορφές των στοιχείων που παρατηρούνται ως προσροφημένα,

ενωμένα με ανθρακικά, ενωμένα με οξειδία σιδήρου και μαγγανίου, ενωμένα με οργανική ύλη, σουλφίδια, ενωμένα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ορυκτών και έχουν μέγεθος μεγαλύτερο των 0,45 μm (Αρβανίτης 2006). Η εκτίμηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων έχει αποδειχθεί απαραίτητη προϋπόθεση, καθώς η κατανομή των μετάλλων στις τρεις αυτές φάσεις μπορεί να είναι πιο σημαντική στην επίδραση και την διαθεσιμότητά τους στους οργανισμούς από ότι η ολική συγκέντρωσή τους. Η κατανομή των βαρέων μετάλλων στις διαφορετικές φάσεις ρυθμίζεται από μια σειρά φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Στις φυσικές ανήκουν η διασπορά και η αραίωση και λαμβάνουν χώρα κατά την είσοδο των μετάλλων στο νερό και διαλύονται σε αυτό, ενώ λόγω των ρευμάτων μπορεί να μεταφερθούν σε μεγαλύτερες αποστάσεις από το σημείο εισόδου τους. Στις χημικές ανήκουν, η καθίζηση, η προσρόφιση και η κροκίδωση ενώ οι βιολογικές περιλαμβάνουν την πρόσληψη του μετάλλου και τον μεταβολισμό αυτού από τους διάφορους υδρόβιους οργανισμούς. Επιπροσθέτως, οι διεργασίες αυτές επηρεάζονται άμεσα από μία πληθώρα συνθηκών όπως οι υδροδυναμικές (κίνηση θαλασσιών μαζών, ρεύματα) και φυσικοχημικές (pH, θερμοκρασία, αλατότητα, δυναμικό οξειδοαναγωγής) οι οποίες συμβάλλουν στην ρύθμιση της λειτουργίας τους σε κάθε σύστημα καθώς και στην διαφοροποίηση του θαλάσσιου περιβάλλοντος που εν τέλει καθορίζει την τύχη των βαρέων μετάλλων σε αυτό. Σύμφωνα με τους Förstner & Wittman (1983) οι περιοχές που παρουσιάζουν έντονες βαθμίδες (gradients) αυτών των συνθηκών, επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τις διεργασίες κατανομής και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση των μετάλλων από τη θαλάσσια μάζα. Τέτοιες περιοχές θεωρούνται ζώνες ανάμειξης γλυκού και θαλασσινού νερού, όπως οι εκβολές ποταμών, αγωγών λυμάτων ή όμβριων υδάτων (Αρβανίτης 2006).

1.3.2 Πηγές βαρέων μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον

1.3.2.1 Φυσικές πηγές

Τα βαρέα μέταλλα που καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον, μπορεί να προέρχονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές αντίστοιχα (Wu *et al.* 2018), με τις τελευταίες να είναι αυτές που προκαλούν και τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Οι πηγές των μετάλλων χαρακτηρίζονται ως σημειακές (π.χ. αγωγοί) και μη σημειακές (π.χ. αγροτικές περιοχές) (Förstner & Wittman 1983, Κελεπερτζής 2000). Στον Πίνακα 1.1, παρουσιάζονται οι εκτιμήσεις των εισροών των βαρέων μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον.

Πίνακας 1.1: Εκτίμηση εισροών βαρέων μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον (Νταρακάς, 2010)

Στοιχείο	Φυσικές πηγές (tn/έτος)	Ανθρωπογενείς πηγές (tn/έτος)
Pb	20	450
Cd	1	7
Cu	20	55
Ni	25	47

Μεταξύ άλλων, οι κυριότερες φυσικές πηγές θεωρούνται, η διάβρωση των ακτών από τις θάλασσες, οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις και η σκόνη που μεταφέρεται με τον άνεμο και περιέχει σε σωματιδιακή μορφή τα μέταλλα (Φυτιανός 1996), καθώς και η γεωλογική αποσάθρωση των πετρωμάτων, η οποία καθορίζει και την συγκέντρωση υποβάθρου του μετάλλου καθώς η παρουσία μιας μεταλλοφόρου ζώνης αυξάνει τα επίπεδα συγκεντρώσεων του αντίστοιχου μετάλλου. Στο υδάτινο περιβάλλον, η παρουσία των βαρέων μετάλλων μπορεί να είναι αποτέλεσμα των διαφορετικών οδών εισόδου όπως, i) μεταφορά των μετάλλων μέσω της ατμόσφαιρας, ii) λόγω διάβρωσης που προκαλείται από τα κύματα, iii) μεταφορά των μετάλλων από τα ποτάμια που καταλήγουν στην

θάλασσα iv) επαναδιαλυτοποίηση των μετάλλων από τα ιζήματα (Bryan 1976). Στον Πίνακα 1.2, φαίνονται τα περιεχόμενα σε ορυκτά, βαρέα μέταλλα.

Πίνακας 1.2: Ορυκτά βαρέων μετάλλων (Αρβανίτης, 2006)

Στοιχείο	Ορυκτό
Cr	FeOCr ₂ O ₃ χρωμίτης, PbCrO ₄ κροκοΐτης
Cu	CuFe ₂ χαλκοπυρίτης Cu ₂ O κυπρίτης CuO τενορίτης Cu ₂ [(OH) ₂ CO ₃] μαλαχίτης
Fe	Fe ₂ O ₃ αιματίτης Fe ₃ O ₄ μαγνητίτης FeS ₂ σιδηροπυρίτης
Pb	PbS γαληνίτης PbCo ₃ κεροσίτης PbCrO ₄ κροκοΐτης
Mn	MnO ₂ πυρολουσίτης MnCo ₃ ροδοχρωσίτης MnS αλαβανδίτης
Zn	ZnS σφαλερίτης ZnCo ₃ σμισθωνίτης Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ H ₂ O εμμορφίτης

1.3.2.2. Ανθρωπογενείς πηγές

Εκτός των φυσικών πηγών, σημαντικές πηγές εισόδου των βαρέων μετάλλων στα υδάτινα οικοσυστήματα αποτελούν και οι συνεχώς αυξανόμενες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, τόσο σε αστικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Οι ποικίλες χρήσεις των βαρέων μετάλλων και των ενώσεών τους από την βιομηχανία, έχει σαν αποτέλεσμα την κατάληξή τους στο υδάτινο περιβάλλον είτε υπό μορφή υγρών αποβλήτων, είτε αερολυμάτων μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων. Στον Πίνακα 1.3 αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένες βιομηχανικές χρήσεις των βαρέων μετάλλων.

Πίνακας 1.3: Βιομηχανικές χρήσεις των βαρέων μετάλλων

Βιομηχανικές χρήσεις	As	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Hg
Βυρσοδεξία	x	-	x	x	x	-	-	x	x	x
Μεταλλουργία	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-
Βιοκτόνα	x	-	-	-	-	x	-	-	-	x
Χρώματα	x	x	x	x	-	x	x	x	x	-
Δύλιση πετρελαίου	x	x	x	x	-	-	x	x	-	-
Λιπάσματα	x	-	x	x	-	x	x	x	x	x
Χημικά	x	-	x	x	-	-	-	x	x	x

Επίσης μια σημαντική πηγή ρύπανσης αποτελούν και τα αστικά λύματα που καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον ακατέργαστα ή μετά από βιολογικό καθαρισμό. Σύμφωνα με τον [Καλογερόπουλο \(1994\)](#) οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές βαρέων μετάλλων είναι οι εξής:

- i. βιομηχανικές δραστηριότητες,
- ii. γεωργικές δραστηριότητες,
- iii. εργασίες εξόρυξης,
- iv. αστικά λύματα.

1.4 Βαρέα μέταλλα στα ιζήματα

Τα ιζήματα αποτελούνται από διάφορου μεγέθους οργανικούς και ανόργανους κόκκους, οι οποίοι με το πέρασμα των γεωλογικών χρόνων, καθιζάνουν μέσω της υδάτινης στήλης και έτσι εναποτίθενται στον πυθμένα και σχηματίζουν ένα στρώμα ([Θεοδώρου 2004](#)). Τα ιζήματα αποτελούν τον τελικό αποδέκτη των βαρέων μετάλλων και λειτουργούν σαν αποθήκες και φορείς αυτών, παίζοντας σημαντικό ρόλο τόσο στην αποθήκευση όσο και στην μεταφορά των δυνητικά τοξικών μετάλλων ([Alonso Castillo et al. 2013](#)). Ένα μέρος του περιεχομένου των μετάλλων στα ιζήματα προέρχεται τόσο από φυσικές διεργασίες όπως η αποσάθρωση των γεωλογικών σχηματισμών, όσο και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες ([Kabata-Pendias & Pendias 2001](#)). Η καταβύθιση των αιωρούμενων στερεών είναι η κύρια οδός μέσω της οποίας τα μέταλλα καταλήγουν στο ιζήμα. Η επιφάνεια αυτών των στερεών αποτελεί θέση δέσμευσης των μετάλλων ([Αλούπη 1999](#)).

Οι κύριες μορφές ενσωμάτωσης των μετάλλων στο ίζημα είναι οι ακόλουθες (Tessier & Cambell 1979, Förstner & Wittman 1983, Cambell *et al.* 1988):

- i. Ενσωματωμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα των αργιλικών ορυκτών
- ii. Προσροφημένα στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που τα χαρακτηρίζει
- iii. Με συγκαθίζηση, δηλαδή προσροφημένα στα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου
- iv. Ενωμένα με σύμπλοκα οργανικής ύλης.

Η κατανομή των μετάλλων στο ίζημα διαφέρει ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων. Πολύ λεπτόκοκκα υλικά <63μm (αργιλικά ορυκτά) συγκεντρώνουν το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων, σε σχέση με το κλάσμα της ίλύς και της λεπτόκοκκης άμμου, λόγω των χαλαζιακών κόκκων (Salomons & Förstner 1984, Σαμανίδου 1990, Αρβανίτης 2006). Τα ιζήματα, ανάλογα με το περιβάλλον απόθεσης μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες:

- i. τα νηρητικά, που αποτελούνται από τα προϊόντα διάβρωσης και αποτίθενται στην παράκτια ζώνη και είναι κυρίως χονδρόκοκκα
- ii. τα πελαγικά, που αποτελούνται συνήθως από αργιλικά ορυκτά και κολλοειδή, τα οποία λόγω του μεγέθους των κόκκων παραμένουν στην υδάτινη στήλη και καταλήγουν σε μεγάλες αποστάσεις από την ακτή.

1.4.1 Ρύπανση ιζημάτων από βαρέα μέταλλα

Η ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος που προκαλείται από τα βαρέα μέταλλα θεωρείται σαν απειλή, λόγω της συμπεριφοράς των μετάλλων, τα οποία δεν μπορούν εύκολα να αποικοδομηθούν και βιοσυσσωρεύονται μέσω της τροφικής αλυσίδας και υποβαθμίζουν περαιτέρω τη δομή του οικοσυστήματος (Belmer *et al.* 2015). Η κυριότερη αιτία ρύπανσης από βαρέα μέταλλα είναι οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες των

ανθρώπων για παραγωγή ενέργειας και πρώτων υλών. Στη συνέχεια δίνονται ορισμένα στοιχεία καθώς και οι πηγές προέλευσης των μετάλλων που αποτέλεσαν αντικείμενο της παρούσας έρευνας:

Αρσενικό (As): Το αρσενικό θεωρείται απαραίτητο στοιχείο για ορισμένους οργανισμούς, αλλά μπορεί να γίνει τοξικό ανάλογα το σθένος του και τη χημική του μορφή (ανόργανη ή οργανική). Το αρσενικό είναι έντονα χαλκόφιλο στοιχείο και κατανέμεται σε μία ποικιλία θειούχων και θειοαρσενικούχων ορυκτών, ιδιαίτερος στον αρσενοπυρίτη [FeAsS]. Επίσης, παρατηρείται ευρέως, ως επουσιώδες στοιχείο σε άλλα θειούχα ορυκτά, όπως ο γαληνίτης, ο σιδηροπυρίτης και ο σφαλερίτης. Τα στοιχεία για την παρουσία του As στα τρόφιμα δηλώνουν, ότι η κατανάλωση ψαριών και θαλασσινών αντιστοιχεί σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% της συνολικής έκθεσης στο αρσενικό, μέσω της διατροφής ([Food Safety, Authority of Ireland 2009](#)). Οι ανθρωπογενείς πηγές του αρσενικού περιλαμβάνουν την καύση γαιάνθρακα και λιγνίτη, τις μονάδες γεωθερμικής ενέργειας, τις διαδικασίες τήξης των θειούχων μεταλλευμάτων και τα απόβλητα των χοιροστασιών και των πτηνοτροφείων ([Reimann & Caritat 1998](#)). Η ρύπανση του περιβάλλοντος από αρσενικό, ως αποτέλεσμα της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής δραστηριότητας είναι σύνηθες φαινόμενο.

Κοβάλτιο (Co): Το κοβάλτιο είναι απαραίτητο στοιχείο, από βιολογικής πλευράς και περιέχεται στη βιταμίνη B12. Οι ανθρωπογενείς πηγές του κοβαλτίου περιλαμβάνουν την καύση του γαιάνθρακα και του λιγνίτη, συγκεκριμένα είδη χαλύβων, τα λιπάσματα και την εξόρυξη και τη μεταλλουργική δραστηριότητα του μόλυβδου, του σιδήρου και του αργύρου ([Reimann & Caritat 1998](#)). Το κοβάλτιο είναι πολύ ευκίνητο στο επιφανειακό περιβάλλον, κάτω από όξινες και αναγωγικές συνθήκες, όπου εμποδίζεται ο σχηματισμός, φάσεων, μεγάλου σθένους, του Fe και του Mn. Στη φύση εμφανίζεται με

δύο σθένη, δισθενές και τρισθενές. Σε οξειδωτικά όξινα περιβάλλοντα είναι σχετικά ευκίνητο, αλλά λόγω της μεγάλης του απορρόφησης από τα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου δεν μεταναστεύει σε διαλυτή φάση. Στην συμπεριφορά του κοβαλτίου σημαντικό ρόλο παίζουν, η οργανική ύλη και τα αργιλικά ορυκτά (Skordas & Kelepertsis 2005).

Χρόμιο (Cr): Το χρώμιο είναι απαραίτητο για τις βιολογικές λειτουργίες, αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να γίνει πολύ τοξικό για τα ψάρια. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή κραμάτων, ως συντηρητικό ξυλείας, ενώ το Cr^{6+} απελευθερώνεται στα βιομηχανικά απόβλητα κυρίως από τα βυρσοδεψεία και τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης και είναι ισχυρά δηλητηριώδη και ευδιάλυτο. Στη φύση σχηματίζει αρκετά ορυκτά όπως ο χρωμίτης ($FeCr_2O_4$) και ο κροκοϊτης ($PbCrO_4$).

Χαλκός (Cu): Ο χαλκός, μαζί με τον Ag και το Pb, παρουσιάζεται, συχνά, δεσμευμένος στο πιο χονδρόκοκκο κλάσμα των ιζημάτων, αλλά, επειδή ο Cu είναι πιο ευδιάλυτος, και μεταφέρεται συνήθως, σε μεγαλύτερες αποστάσεις (Lottermoser *et al.* 1999). Συγκαθίζηση Cu και Zn συμβαίνει, παρουσία ένυδρων οξειδίων του Fe (Lottermoser *et al.* 1999). Οι ανθρωπογενείς πηγές του χαλκού περιλαμβάνουν τις μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες για χαλκό, την ηλεκτρική βιομηχανία, τη γεωργία, τη βιομηχανική ιλύ και τις χαλυβουργίες. Είναι ένα απαραίτητο στοιχείο για όλους τους οργανισμούς, αλλά μπορεί να γίνει αρκετά τοξικό στους υδρόβιους οργανισμούς σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Σίδηρος (Fe): Ο σίδηρος είναι το τέταρτο κατά σειράν πιο άφθονο στοιχείο και το δεύτερο από πλευράς αφθονίας μέταλλο στο γήινο φλοιό (μετά το αργίλιο). Παρουσιάζει, τόσο λιθόφιλες, όσο και χαλκόφιλες ιδιότητες και απαντάται σε αρκετά ορυκτά όπως, ο σιδηροπυρίτης [FeS_2], ο μαγνητίτης [Fe_3O_4], ο αιματίτης [Fe_2O_3] και ο σιδηρίτης

[FeCO₃]. Οι ανθρωπογενείς πηγές του Fe περιλαμβάνουν τη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα, τη βιομηχανική ιλύ και τη σκόνη από την εξόρυξη σιδήρου (Reimann & Caritat 1998). Ο σίδηρος είναι απαραίτητο θρεπτικό συστατικό τόσο για τα φυτά όσο και για τα ζώα

Μαγγάνιο (Mn): Το μαγγάνιο είναι ένα απαραίτητο συστατικό για την ανάπτυξη των φυτικών και των ζωικών οργανισμών όμως γίνεται τοξικό σε υψηλές συγκεντρώσεις (Hurley & Keen 1987). Οι ανθρωπογενείς πηγές του μαγγανίου περιλαμβάνουν τις μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες, τις μηχανολογικές εργασίες, την κυκλοφορία των οχημάτων και τις αγροτικές δραστηριότητες. Χρησιμοποιείται, επίσης, στην παραγωγή χάλυβα, υάλου, ξηρών ηλεκτρικών στηλών και χημικών προϊόντων. Είναι κοινό λιθόφιλο στοιχείο και σχηματίζει αρκετά ορυκτά, συμπεριλαμβανομένου του πυρολουσίτη [MnO₂], του ροδοχρωσίτη [MnCO₃] και του μαγγανίτη [MnO(OH)]. Οι γεωγενείς πηγές του Mn, θεωρούνται, γενικώς, πολύ πιο σημαντικές από τις ανθρωπογενείς για το περιβάλλον (Yang & Sañudo-Wilhelmy 1998).

Νικέλιο (Ni): Το νικέλιο έχει αποδειχθεί, ότι είναι απαραίτητο για τους μικροοργανισμούς και του αποδίδεται σημαντικός ρόλος στον ανθρώπινο μεταβολισμό (McGrath 1995). Οι ανθρωπογενείς πηγές του νικελίου περιλαμβάνουν τα λιπάσματα, τις χαλυβουργίες, τις εργασίες επιμετάλλωσης και νομισματοκοπίας, την καύση των καυσίμων και τα απορρυπαντικά (Reimann & Caritat 1998). Στο έδαφος, το Ni συνδέεται στενά με το οξείδιο του Mn και του Fe, αλλά, ιδιαίτερα στους επιφανειακούς εδαφικούς ορίζοντες εμφανίζεται, κυρίως, δεσμευμένο από την οργανική ουσία (Kabata-Pendias 2001). Η κατανομή του νικελίου στο έδαφος εξαρτάται είτε από την οργανική ύλη είτε από τα άμορφα οξείδια και τα αργιλικά ορυκτά (Skordas & Kelepertsis 2005).

Μόλυβδος (Pb): Ο μόλυβδος δεν έχει κάποιο βιολογικό ρόλο για τους φυτικούς και τους ζωικούς οργανισμούς και είναι πολύ τοξικός στα θηλαστικά και την υδρόβια ζωή. Η ποσότητα του Pb στο έδαφος συνδέεται, βεβαίως, με τη σύσταση των μητρικών πετρωμάτων. Παρ' όλο που οι μορφές του Pb ποικίλουν αρκετά, ανάλογα με το είδος του εδάφους, κυρίως, συνδέονται με τα ορυκτά της αργίλου, τα οξειδία του Mn, τα υδροξείδια του Fe και του Al και την οργανική ύλη. Σε μερικούς τύπους εδαφών, ο Pb μπορεί, να συγκεντρώνεται, σε μεγάλο βαθμό, στα σωματίδια του ανθρακικού ασβεστίου ή στα φωσφορικά συγκρίματα (Kabata-Pendias 2001). Οι ανθρωπογενείς πηγές, μεταξύ άλλων είναι, η εξόρυξη μεταλλευμάτων, τα μεταλλικά κατάλοιπα, οι βαφές που έχουν ως βάση τον μόλυβδο αλλά και καυσαέρια των τροχοφόρων οχημάτων.

Ψευδάργυρος (Zn): Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο μέταλλο, όμως μπορεί να γίνει πολύ τοξικός για την υδρόβια ζωή και ιδιαίτερα για τα ψάρια. Οι ανθρωπογενείς πηγές του ψευδαργύρου είναι σημαντικές και απορρέουν, κυρίως, από βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως η εξόρυξη, η καύση γαιάνθρακα, λιγνίτη και απορριμμάτων και η μεταλλουργική επεξεργασία του χάλυβα. Ο ψευδάργυρος είναι χαλκόφιλο στοιχείο και σχηματίζει αρκετά ορυκτά, συγκεκριμένα τον σφαλερίτη (ZnS), το πιο κοινό ορυκτό του Zn, τον σμιθσονίτη (ZnCO₃) και τον ζιγκίτη (ZnO).

Υδράργυρος (Hg): Ο υδράργυρος είναι εξαιρετικά τοξικός στις περισσότερες μορφές ζωής. Τα άλατα του υδραργύρου είναι επίσης, τοξικά και η ικανότητα των μικροοργανισμών να μεθυλιώνουν τον Hg και τα άλατά του και να δημιουργούν λιποδιαλυτές μορφές, όπως ο μεθυλδράργυρος (CH₃Hg⁺) και ο διμεθυλδράργυρος [(CH₃)₂Hg] και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πρόσληψη αυτών των ενώσεων από τους υδάτινους οργανισμούς και μπορεί να συσσωρευθούν από ανώτερα μέλη της τροφικής αλυσίδας, όπως τα ψάρια και τα οστρακόδερμα. Το μεγαλύτερο μέρος του υδραργύρου

προέρχεται από φυσικές πηγές, αν και οι περιεκτικότητες του Hg στο περιβάλλον βαίνουν αυξανόμενες, ως αποτέλεσμα των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων, κυρίως μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων, της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής δραστηριότητας και της καύσης στερεών αποβλήτων.

1.4.2 Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων

Η τοξικότητα των μετάλλων έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δυσμενών επιπτώσεων στην υγεία ενός οργανισμού, ακόμα και αν βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και είναι ανεξάρτητη από τον βιοχημικό τους ρόλο, δηλαδή εάν είναι απαραίτητα ή μη για την ζωή (Αλούπη 2004). Επίσης, η τοξικότητα επηρεάζεται από μια σειρά παραγόντων όπως, η συγκέντρωση του μετάλλου, το είδος και η μορφή στην οποία απαντάται, η φύση και η ύπαρξη άλλων μεταλλικών ιόντων καθώς παρατηρούνται τάσεις ανταγωνισμού και συνέργειας των μετάλλων για συμπλοκοποίηση και τέλος το είδος του οργανισμού. Επιπροσθέτως, η τοξικότητα των μετάλλων επηρεάζεται και από διεργασίες όπως η βιοσυγκέντρωση, η βιοσυσσώρευση και η βιομεγέθυνση. Σύμφωνα με τους Nieboer & Richardson (1980) η τοξικότητα των μεταλλικών ιόντων διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες:

A. πολύ τοξικά: Au^+ , Ag^+ , Tl^+ , Cu^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{4+} , Bi^{3+} ,

B. ενδιάμεσης τοξικότητας: Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} , Ti^{2+} , Zn^{2+} , V^{2+} , Sb , As , Sn^{4+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ga^{3+} ,

Γ. χαμηλής τοξικότητας: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Sc^{3+} και σπάνιες γαίες.

Πλέον, τα βαρέα μέταλλα ανήκουν στους τοξικούς ρύπους και έχουν την ικανότητα ανάλογα με το είδος δέσμευσης, να συσσωρεύονται μέσω της τροφικής αλυσίδας, του νερού και του αέρα και να μετατρέπονται σε περισσότερες τοξικές ενώσεις (Förstner & Wittman 1983, Κουϊμτζής και συν. 1998).

2. Υλικά και Μέθοδοι

2.1 Προγραμματισμός έρευνας

Για τον προγραμματισμό της έρευνας συλλέχθηκαν όλα τα απαραίτητα στοιχεία που αφορούν την περιοχή μελέτης όπως οι μελέτες, εργασίες και δημοσιεύσεις από διάφορους Έλληνες και ξένους ερευνητές, οι χάρτες της περιοχής (γεωλογικοί, τοπογραφικοί κ.ά.) και τέλος έγινε ο σχεδιασμός και ο καθορισμός των στόχων της έρευνας.

2.2 Δειγματοληψία

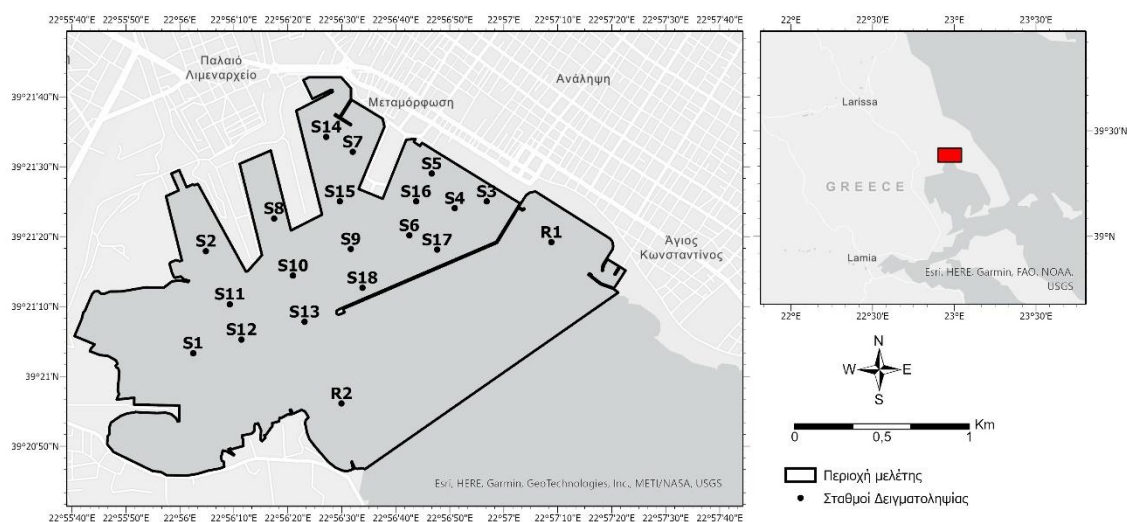
Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε κατά τον Ιούλιο του 2020 με τη βοήθεια σκάφους και τη χρήση του δειγματολήπτη βένθους τύπου Van Veen (Εικ. 2.1).



Εικόνα 2.1: Δειγματολήπτης ιζήματος

Συνολικά ελήφθησαν 20 δείγματα επιφανειακού ιζήματος, σε πλέγμα 18 σταθμών εντός του λιμένα, καθώς επίσης και σε 2 επιπλέον σταθμούς, στην περιοχή Πάρκου Αγ. Κων/νου και Πευκάκια, ως σημείων αναφοράς και σε βάθη από 2 έως 13 μέτρα (Σχ. 2.1). Το επιφανειακό ίζημα, χρησιμοποιείται συνήθως για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων και της κατανομής των μετάλλων σε αυτό (Batley 2016), έτσι η συλλογή και ο χειρισμός του θεωρούνται σημαντικά στάδια κατά την δειγματοληψία για την

αποφυγή τυχόν σφαλμάτων, όπως η διατάραξη της ισορροπίας του ιζήματος, η οποία μπορεί να επηρεάσει την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων (Simpson et al. 2004).



Σχήμα 2.1: Σταθμοί δειγματοληψίας επιφανειακού ιζήματος, λιμένας Βόλου

Το σκάφος ήταν εξοπλισμένο με δορυφορικό σύστημα εντοπισμού θέσης GPS (Global Positioning System) για την ακριβή αποτύπωση της θέσης του σημείου κάθε δειγματοληψίας και οι συντεταγμένες παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Συντεταγμένες και βάθη σταθμών δειγματοληψίας

Σταθμοί Δειγματοληψίας	GPS LAT	GPS LON	ΒΑΘΟΣ (m)
S1	39,35094	22,93403	2,3
S2	39,35499	22,93468	9,3
S3	39,35693	22,94914	4,5
S4	39,35669	22,94751	5,6
S5	39,35804	22,94632	7,9
S6	39,35557	22,94514	8,4
S7	39,35888	22,94229	8,4
S8	39,35628	22,93821	11
S9	39,35503	22,94212	7,8
S10	39,35395	22,93917	10,5
S11	39,35286	22,93591	10,2
S12	39,35145	22,93653	7,6
S13	39,35215	22,93975	12,4
S14	39,35951	22,94089	5
S15	39,35691	22,94156	7,9
S16	39,35694	22,94554	7,2
S17	39,35504	22,94655	4,7
S18	39,35352	22,94275	5,1
R1	39,35531	22,95243	6,5
R2	39,34889	22,94163	7

Με το πέρας της δειγματοληψίας τα 20 δείγματα τοποθετήθηκαν στις αντίστοιχες αριθμημένες πλαστικές σακούλες και μεταφέρθηκαν με την βοήθεια φορητού ψυγείου στο εργαστήριο, όπου και τοποθετήθηκαν στον καταψύκτη σε θερμοκρασία -20°C , με σκοπό την αποφυγή ανεπιθύμητων αλλοιώσεων.

2.3 Προετοιμασία δειγμάτων

Η προετοιμασία των δειγμάτων είναι ένα απαραίτητο στάδιο, καθώς τα δείγματα του φυσικού υλικού (ιζήματος) χρειάζονται κάποιου είδους προπαρασκευής πριν να είναι έτοιμα για την χημική ανάλυση. Περιλαμβάνει τα στάδια α) της ξήρανσης, όπου το νερό απομακρύνεται από τα δείγματα καθώς μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στην προετοιμασία των δειγμάτων και επιπλέον τα αποτελέσματα λαμβάνονται ως βάρος επί ξηρού, β) της κονιορτοποίησης, η οποία πραγματοποιείται με σκοπό την αύξηση της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων που θα εκτεθούν σε χημική προσβολή, όσο και για να ομογενοποιηθεί το δείγμα γ) του κοσκινίσματος, που αποσκοπεί στην απομάκρυνση διαφόρων υλικών αλλά και στην ομογενοποίηση του δείγματος και τέλος δ) της μείωσης της μάζας των δειγμάτων, με την χρήση των τεταρτημορίων, ώστε τα δείγματα να είναι πιο αντιπροσωπευτικά (Κελεπερτζής 2000, Αργυράκη 2007). Η προετοιμασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ωκεανογραφίας του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία. Αφού τα δείγματα αποψύχθηκαν, τοποθετήθηκαν σε ταψάκια αλουμινίου που ήταν στρωμένα με ριζόχαρτο για αποφυγή επιμολύνσεων, ξηράνθηκαν σε φούρνο σε θερμοκρασία ($40-50^{\circ}\text{C}$). Στη συνέχεια τα δείγματα κονιορτοποιήθηκαν σε πορσελάνινο γουδί και ακολούθησε η κοσκίνιση τους σε κόσκινο των 2mm. Το υλικό που διήλθε από το κόσκινο συλλέχθηκε

και κονιορτοποιήθηκε και κοσκινίστηκε εκ νέου σε κόσκινο των 63μm ώστε το δείγμα να είναι έτοιμο για την διαλυτοποίηση.

2.4 Διαλυτοποίηση δειγμάτων

Οι υγρές αναλυτικές τεχνικές απαιτούν την διαλυτοποίηση των στερεών δειγμάτων με χρήση οξέων. Η ακριβής διαδικασία που ακολουθείται σε κάθε περίπτωση εξαρτάται από το είδος του δείγματος, τα χημικά στοιχεία που θα προσδιοριστούν και τα επίπεδα της συγκέντρωσής τους. Ανάλογα με το στόχο της χημικής ανάλυσης και τη σύσταση των δειγμάτων, η διαλυτοποίηση των γεωλογικών υλικών (πετρώματα, εδάφη, ιζήματα) μπορεί να είναι εκλεκτική - μερική, ή ολική (Αργυράκη 2007). Γενικά, η μορφή με την οποία τα ιχνοστοιχεία κατανέμονται στα δείγματα εδάφους, στα ιζήματα, στα πετρώματα ή σε άλλα υλικά, προσδιορίζει τη χημική συμπεριφορά τους και την ευκολία διαλυτοποίηση τους. Σε πολλές γεωχημικές έρευνες, καλύτερα αποτελέσματα είναι δυνατό να επιτευχθούν με εκλεκτική εξαγωγή μόνο ορισμένων μορφών του στοιχείου, παρά με εξαγωγή του ολικού περιεχομένου του στοιχείου και οι μέθοδοι εξαγωγής βασίζονται στους διάφορους τρόπους εμφάνισης του στοιχείου (Κελεπερτζής 2000). Με βάση τον τρόπο εμφάνισης των στοιχείων στο ίζημα μπορούμε να διαχωρίσουμε δύο κατηγορίες για τον τρόπο διαλυτοποίησης των γεωχημικών δειγμάτων:

- Στοιχεία που συγκρατούνται στο πλέγμα πρωτογενών πυριτικών ορυκτών, περιέχονται συνήθως στο αδρόκοκο κλάσμα της κοκκομετρίας και απαιτούν ισχυρή όξινη προσβολή για την απελευθέρωσή τους στο προς ανάλυση διάλυμα.
- Στοιχεία προσροφημένα στην επιφάνεια αργιλικών ορυκτών, οξειδίων Fe/ Mn, ή οργανικής ύλης, τα οποία πιθανότατα έχουν βρεθεί σε αυτές τις θέσεις μέσω μεταφοράς τους από φυσικά διαλύματα, περιέχονται κυρίως στο λεπτόκοκο

κλάσμα της κοκκομετρίας και μπορούν να απελευθερωθούν στο προς ανάλυση διάλυμα με ασθενή προσβολή οξέων.

Οι αναλυτικές τεχνικές απαιτούν ένα ομοιογενή διάλυμα ως το μέσο για την μέτρηση και την ανάλυση όλων των στοιχείων. Σε δείγματα εδάφους ή ιζήματος, η ανάλυση των στοιχείων πραγματοποιείται αφού μετατρέψουμε το δείγμα σε ομοιογενές διάλυμα, χρησιμοποιώντας α) χώνευση με ισχυρά οξέα και β) χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων. Η διαλυτοποίηση με χρήση οξέων μας παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα, επειδή με το πέρας της διαδικασίας στο διάλυμα περιέχεται μία πολύ χαμηλή συγκέντρωση υλικών που μπορούν να επιμολύνουν το δείγμα και για το γεγονός ότι δεν παρεμβαίνει στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των στοιχείων στο διάλυμα.

2.4.1 Ολική διαλυτοποίηση

Η μέθοδος διαλυτοποίησης των δειγμάτων για τον προσδιορισμό του ολικού περιεχομένου των μετάλλων, έγινε σύμφωνα με τη συμβατική διαδικασία ισχυρής χώνευσης που προτείνει ο Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA 1996). Έγιναν συνολικά είκοσι εκχυλίσεις με τη μέθοδο 3050B στα δείγματα της περιοχής και μετρήθηκε με την φασματοσκοπία ατομικής απορρόφηση (AAS) το περιεχόμενο των εξής μετάλλων: αρσενικό (As), κοβάλτιο (Co), χρώμιο (Cr), χαλκός (Cu), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn), νικέλιο (Ni), μόλυβδος (Pb), ψευδάργυρος (Zn) και υδράργυρος (Hg). Η μέθοδος διαλυτοποίησης έγινε στο εργαστήριο Ωκεανογραφίας του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία. Αρχικά ζυγίστηκε 1 gr δείγματος και τοποθετήθηκε σε φιάλη 250 ml για την πέψη. Το πρώτο στάδιο ήταν να θερμανθεί το δείγμα στους 95 °C με 10 ml διαλύματος 50% HNO₃ χωρίς βρασμό. Μετά την ψύξη του, συνεχίστηκε η θέρμανση με αντιροή με

επαναλαμβανόμενες προσθήκες 65% HNO₃ μέχρις ότου να σταματήσει η έκλυση νιτρωδών καφέ ατμών. Στη συνέχεια, το διάλυμα αφέθηκε να εξατμισθεί μέχρι του όγκου των 5 ml. Μετά την ψύξη του, προστέθηκαν 10 ml H₂O₂ 30% και 10 ml πυκνού HCl. Το μίγμα θερμάνθηκε με κάθετο ψυκτήρα στους 95 °C για 15 λεπτά. Το χωνευμένο διάλυμα διηθήθηκε μέσω 0,45 μm μεμβράνης και αραιώθηκε στα 100 ml με TraceSelect νερό.

2.4.2 Εκχύλιση «0.5 N HCl»

Κατά την μελέτη της γεωχημείας των ιζημάτων, ένας παράγοντας που επηρεάζει, είναι σε ποια μορφή εμφανίζονται τα διάφορα μέταλλα στο ίζημα (υπολειμματικά - μη υπολειμματικά). Τα υπολειμματικά, τα οποία βρίσκονται στο εσωτερικό του πυριτικού πλέγματος και τα μη υπολειμματικά τα οποία αποτελούν το βιοδιαθέσιμο κλάσμα και καταλήγουν στο ίζημα μέσω της προσρόφησής τους από το νερό. Αυτή η μέθοδος εκχύλισης έχει εφαρμοσθεί ευρέως σε περιβαλλοντικές μελέτες ([Ζωτιάδης 2004](#), [Σκόρδας 2005](#)), αφού επιτυγχάνει να αναγνωρίζει τη διαφορά ανάμεσα σε "ανώμαλες" συγκεντρώσεις και συγκεντρώσεις υποβάθρου ([Αλούπη 1999](#)). Για το λόγο αυτό θεωρείται ένα χρήσιμο εργαλείο για τη διαφοροποίηση των ανθρωπογενών από τα φυσικά επίπεδα ρύπανσης. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά είκοσι εκχυλίσεις με τη μέθοδο «0,5 N HCl» στα δείγματα της περιοχής και μετρήθηκε με την φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) το περιεχόμενο των εξής μετάλλων: αρσενικό (As), κοβάλτιο (Co), χρώμιο (Cr), χαλκός (Cu), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn), νικέλιο (Ni), μόλυβδος (Pb), ψευδάργυρος (Zn) και υδράργυρος (Hg). Η μέθοδος διαλυτοποίησης έγινε στο εργαστήριο Ωκεανογραφίας του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία. Η μέθοδος εκχύλισης περιγράφεται παρακάτω. Αρχικά ζυγίστηκαν 2 gr δείγματος και μεταφέρθηκαν σε

πλαστικές φιάλες των 100 ml. Στη συνέχεια προστέθηκαν 50 ml 0.5 N HCl σε κάθε φιάλη και τοποθετήθηκαν για διάστημα 16 ωρών σε μηχανικό αναδευτήρα (Εικ. 2.2). Τέλος το διάλυμα διηθήθηκε σε φίλτρο των 0,45 μm και αποθηκεύτηκε στο ψυγείο στους 4°C μέχρι την μέτρησή του με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης.



Εικόνα 2.2: Μηχανικός αναδευτήρας δειγμάτων.

2.5 Αναλυτική μέθοδος

2.5.1 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης

Η ατομική φασματοσκοπία αποτελεί μέρος μιας ευρύτερης ομάδας φασματοσκοπικών τεχνικών που βασίζονται στα διαφορετικά φάσματα των ατόμων καθώς αυτά αλληλοεπιδρούν με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Ο προσδιορισμός των ατόμων των διάφορων στοιχείων, βασίζεται στην διεργασία που καλείται ατομοποίηση η οποία επιτυγχάνεται σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες και οι συγκεντρώσεις των ατόμων δύναται να μετρηθούν είτε με απορρόφηση, είτε με εκπομπή είτε με φθορισμό ανάλογα με το χαρακτηριστικό μήκος κύματος των ατόμων (Λιοδάκης 2003). Η μέθοδος της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) αναπτύχθηκε το 1955 στην Αυστραλία από τον Walsh και τους συνεργάτες του και βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας ορισμένου μήκους κύματος από

τα άτομα των στοιχείων του δείγματος και αποτελεί μία από τις πιο χρησιμοποιούμενες μεθόδους, επειδή προσδιορίζει στοιχεία σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Έχει πληθώρα εφαρμογών σε διάφορα επιστημονικά πεδία όπως στη γεωχημεία, στον έλεγχο τροφίμων, στην περιβαλλοντική χημική ανάλυση κ.ά. (Λιοδάκης 2003). Το φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης περιέχει τα εξής μέρη, α) την πηγή ακτινοβολίας, β) τον ατομοποιητή (φλόγα/φούρνος γραφίτη), γ) τον μονοχρωμάτορα, δ) τον ανιχνευτή και ε) τον ενισχυτή.

Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει:

- a) την ατομοποίηση του δείγματος,
- b) τη διέγερση των ατόμων, που πραγματοποιείται με την απορρόφηση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, η οποία παράγεται από μία εξωτερική πηγή και καταλήγει στο νέφος των ατόμων του προσδιοριζόμενου στοιχείου
- c) τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ατόμων, με την μέτρηση της ακτινοβολίας απορρόφησης από τα ελεύθερα ουδέτερα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση.

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτεί ένα άτομο για την ηλεκτρονική μετάπτωση του από τη θεμελιώδη σε διεγερμένη κατάσταση. Η ατομοποίηση με χρήση φλόγας είναι ο πιο συνηθισμένος τρόπος ατομοποίησης και αναλύονται συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από >1 mg/l.

2.5.2 Προσδιορισμός στοιχείων με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης

Στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό των μετάλλων αρσενικό (As), κοβάλτιο (Co), χρώμιο (Cr), χαλκός (Cu), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn), νικέλιο (Ni), μόλυβδος (Pb), ψευδάργυρος (Zn) και υδράργυρος (Hg) χρησιμοποιήθηκε η ατομική απορρόφηση με χρήση φλόγας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ωκεανογραφίας του

Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, με το φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης του οίκου Perkin Elmer τύπου AAnalyst400 (Εικ 2.3). Πριν τον προσδιορισμό του περιεχομένου των μετάλλων, έγινε πρώτα η βαθμονόμηση του οργάνου με την χρήση προτύπων γνωστής συγκέντρωσης και τυφλού δείγματος. Ο φασματογράφος ρυθμίστηκε να καταγράφει 3 μετρήσεις απορρόφησης για κάθε δείγμα και με την βοήθεια της πρότυπης καμπύλης υπολογιζόταν ο μέσος όρος. Αφού πρόκειται για υγρό, τα αποτελέσματα λήφθηκαν σε mg/l και στην συνέχεια έγινε αναγωγή επί ξηρής βάσης σε mg/kg.



Εικόνα 2.3: Φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer AAnalyst400

2.6 Εκτίμηση περιβαλλοντικής επιβάρυνσης ιζημάτων

Τα αποτελέσματα των στοιχείων που αναλύθηκαν, συγκρίθηκαν με τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων που εφαρμόζονται διεθνώς (Long & Morgan 1991, Persaud *et al.* 1993, Long *et al.* 1995, MacDonald *et al.* 1996, Smith *et al.* 1996, MacDonald *et al.* 2000), για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου.

2.6.1 Κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines – SQGs)

Τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (SQGs) είναι το αποτέλεσμα μιας συσχέτισης μεταξύ της συνολικής περιεκτικότητας ενός μετάλλου σε διαφορετικά ιζήματα και των βιολογικών επιπτώσεων που μπορεί να προκαλέσουν. Τα κριτήρια ποιότητας δεν σχετίζονται με τα γεωχημικά χαρακτηριστικά κάθε περιοχής, επομένως δεν επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων και κάνουν μόνο εκτίμηση του επιπέδου ρύπανσης και τοξικότητας των μετάλλων (USEPA 2002). Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να βοηθήσουν στην ερμηνεία της σημασίας των χημικών συγκεντρώσεων στα ιζήματα, να προσδιορίσει τους ρυπαντές που προκαλούν ανησυχία και να δώσει προτεραιότητα σε περιοχές για ρύθμιση ή αποκατάσταση.

Στην παρούσα εργασία τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (SQGs) που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα: ERL – ERM κατά τους Long & Morgan (1991) και TEL – PEL κατά τους MacDonald *et al.* (1996). Σύμφωνα με τα προτεινόμενα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (SQGs) από τους Long και Morgan (1991) υπάρχουν δύο τιμές αξιολόγησης, το Effects Range Low και το Effects Range Median. Οι τιμές ERL-ERM προσδιορίζουν τρεις πιθανές περιοχές περιεκτικότητας για μια συγκεκριμένη χημική ουσία. Το ERL υποδεικνύει το περιεχόμενο κάτω από το οποίο δεν αναμένονται τοξικές επιδράσεις, το περιεχόμενο ίσο ή μεγαλύτερο από το ERL αλλά χαμηλότερο του ERM υποδεικνύει ένα εύρος όπου οι τοξικές επιδράσεις μπορεί να συμβαίνουν πιο περιστασιακά και, τέλος, τα περιεχόμενα πάνω από την τιμή ERM αντιπροσωπεύουν το εύρος των επιδράσεων που μπορεί να εμφανίζονται συχνά στους βενθικούς υδρόβιους οργανισμούς.

Αντίστοιχα τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων σύμφωνα με τους MacDonald *et al.* (1996), ορίζουν τρεις περιοχές συγκέντρωσης για μια χημική ουσία, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που συνδέονται σπάνια, περιστασιακά και συχνά με εμφάνιση δυσμενών

επιπτώσεων στους βενθικούς υδρόβιους οργανισμούς. Συγκεκριμένα το TEL (Threshold Effects Level) έχει σκοπό να εκτιμήσει τη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας που εμφανίζει σπάνια ανεπιθύμητες επιπτώσεις στους οργανισμούς, ενώ το PEL (Probable Effects Level) παράσχει μια εκτίμηση της συγκέντρωσης στην οποία εμφανίζονται συχνά ανεπιθύμητες επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς.

2.7 Κατασκευή γεωχημικών χαρτών

Για την κατασκευή γεωχημικών χαρτών και την απεικόνιση της χωρικής κατανομής του περιεχομένου των μετάλλων των επιφανειακών ιζημάτων του λιμένα Βόλου χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα ArcGIS Pro. Για την αναπαράσταση του περιεχομένου των μετάλλων στους χάρτες αφού πρώτα προσδιορίστηκαν, στην συνέχεια δημιουργήθηκαν 5 κλάσεις.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων ολικής διαλυτοποίησης

Τα περιεχόμενα των επιλεγμένων βαρέων μετάλλων (As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Hg) στα δείγματα των επιφανειακών ιζημάτων που αναλύθηκαν κατόπιν ολικής διαλυτοποίησης τους, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Το περιεχόμενο των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα από το λιμάνι του Βόλου κυμαίνεται για το αρσενικό (As) από 8.98 mg/kg στο δείγμα S1 έως 18.75 mg/kg στο δείγμα S14 με μέση τιμή τα 14.8 mg/kg, ενώ για το κοβάλτιο (Co) από 9.89 mg/kg στο δείγμα R2 έως 16.66 mg/kg στο δείγμα S5 με μέση τιμή τα 13.1 mg/kg. Για το χρώμιο (Cr) το περιεχόμενο κυμαίνεται από 58.83 mg/kg στο δείγμα R2 έως 116.79 mg/kg στο δείγμα S5 με μέση τιμή τα 83.18 mg/kg. Το περιεχόμενο του χαλκού (Cu) είχε εύρος από 24.12 έως 58.76 mg/kg στα δείγματα R1 και S5 αντίστοιχα και η μέση τιμή βρέθηκε στα 38.29 mg/kg. Το περιεχόμενο σε σίδηρο (Fe) στα επιφανειακά ιζήματα κυμαίνεται από 17796.78 mg/kg

στο δείγμα R2 έως 31869.72 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 24020.44 mg/kg. Για το μαγγάνιο (Mn), το περιεχόμενο κυμαίνεται από 244.22 στο δείγμα S1 έως 444.1 mg/kg στο δείγμα S5, με μέσο όρο τα 347.79 mg/kg. Για το νικέλιο (Ni) το περιεχόμενο κυμαίνεται από 51.55 mg/kg στο δείγμα R2 έως τα 95.31 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 70.79 mg/kg. Το υψηλότερο περιεχόμενο για τον μόλυβδο (Pb) βρέθηκε στα 70.49 mg/kg στο δείγμα S7 ενώ στο δείγμα R1 βρέθηκε το χαμηλότερο στα 17.55 mg/kg και ο μέσος όρος υπολογίστηκε στα 36.33 mg/kg. Το περιεχόμενο σε ψευδάργυρο (Zn) κυμαίνεται από 48.46 στο δείγμα S11 έως 129.32 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 86.58 mg/kg. Τέλος, για τον υδράργυρο (Hg) το περιεχόμενο κυμαίνεται από 0.19 mg/kg στο δείγμα S11, έως 0.6 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 0.37 mg/kg.

Πίνακας 3.1: Περιεχόμενο μετάλλων (mg/kg) στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από ολική διαλυτοποίηση

Σταθμοί Δειγματοληψίας	As	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Hg
S1	8.98	12.39	70.41	34.38	20180.03	244.22	64.57	21.11	67.67	0.33
S2	13.28	14.85	71.80	36.54	24082.51	335.59	62.77	23.96	60.41	0.34
S3	17.31	14.14	108.71	34.35	27171.24	433.05	90.07	37.54	89.1	0.46
S4	17.04	12.92	88.69	30.07	25300.5	404.19	75.53	33.02	81.01	0.47
S5	18.32	16.66	116.79	58.76	31869.72	444.1	95.31	59.36	129.32	0.60
S6	15.24	13.01	78.25	36.21	25223.62	383.56	66.39	38.33	88	0.46
S7	18.19	13.81	85.72	51.94	26697.09	373.27	70.55	70.49	112.71	0.47
S8	14.89	12.20	76.05	42.82	22579.44	304.8	64.57	35.51	91.83	0.35
S9	14	13.50	88.56	44.29	24735.54	332.08	73.6	39.92	94.38	0.36
S10	13.19	13.41	81.91	42.16	23761.63	310.92	71.38	31.23	84.13	0.32
S11	9.48	11.77	59.87	26.67	19054.14	260.62	52.13	18.79	48.46	0.19
S12	12.15	11.81	79.76	30.38	21265.12	305.24	68.89	26.13	70.04	0.33
S13	12.76	12.94	85.22	37.4	23342.35	317.43	72.09	29.56	82.02	0.30
S14	18.75	13.58	84.54	51.31	25949.5	363.87	69.83	66.43	115.64	0.42
S15	15.08	13.12	85.40	50.01	24481.27	339.1	70.39	50.51	103.59	0.39
S16	15.85	13.07	88.23	39.03	25373.73	382.98	72.95	38.78	91.96	0.37
S17	15.13	12.76	85.52	32.68	24323.44	382.11	72.53	34.67	83.98	0.36
S18	13.57	12.45	79.87	36.94	23197.41	331.49	67.60	33.69	84.54	0.33
R1	18.17	13.65	89.72	24.12	24023.71	397.53	83.18	17.55	66.3	0.33
R2	14.56	9.89	58.53	25.83	17796.78	309.55	51.55	19.96	76.4	0.24

3.2 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων εκχύλισης «0.5 N HCl»

Τα περιεχόμενα των επιλεγμένων βαρέων μετάλλων (As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Hg) στα δείγματα των επιφανειακών ιζημάτων που αναλύθηκαν μετά από την εκχύλιση «0.5 N HCl», παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2. Το περιεχόμενο των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα από το λιμάνι του Βόλου κυμαίνεται για το αρσενικό (As) από 1.19 mg/kg στο δείγμα S11 έως 3.34 mg/kg στο δείγμα S4 με μέση τιμή τα 2.2 mg/kg. Για το κοβάλτιο (Co) κυμαίνεται από 4 mg/kg στο δείγμα R2 έως 7,74 mg/kg στο δείγμα S2 με μέση τιμή τα 5.87 mg/kg. Για το χρώμιο (Cr) το περιεχόμενο κυμαίνεται από 6.42 mg/kg στο δείγμα R2 έως 116.79 mg/kg στο δείγμα S10 με μέση τιμή τα 11.63 mg/kg. Το περιεχόμενο του χαλκού (Cu) είχε εύρος από 15.45 έως 37.91 mg/kg στα δείγματα R1 και S5 αντίστοιχα και η μέση τιμή βρέθηκε στα 25.2 mg/kg. Το περιεχόμενο σε σίδηρο (Fe) στα επιφανειακά ιζήματα κυμαίνεται από 3009.82 mg/kg στο δείγμα R2 έως 6505 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 5158.16 mg/kg. Για το μαγγάνιο (Mn), το περιεχόμενο κυμαίνεται από 107.74 στο δείγμα S1 έως 250.12 mg/kg στο δείγμα R1, με μέσο όρο τα 178 mg/kg. Για το νικέλιο (Ni) το περιεχόμενο κυμαίνεται από 8.53 mg/kg στο δείγμα R2 έως τα 22.12 mg/kg στο δείγμα S10 με μέσο όρο τα 16.72 mg/kg. Το υψηλότερο περιεχόμενο για τον μόλυβδο (Pb) βρέθηκε στα 52.79 mg/kg στο δείγμα S14 ενώ στο δείγμα R2 βρέθηκε το χαμηλότερο στα 15.11 mg/kg και ο μέσος όρος υπολογίστηκε στα 28.8 mg/kg. Το περιεχόμενο σε ψευδάργυρο (Zn) κυμαίνεται από 24.12 στο δείγμα S2 έως 82.5 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 54.37 mg/kg. Τέλος, για τον υδράργυρο (Hg) το περιεχόμενο κυμαίνεται από 0.15 mg/kg στο δείγμα S16, έως 0.47 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 0.23 mg/kg.

Πίνακας 3.2: Περιεχόμενο μετάλλων (mg/kg) στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl»

Σημεία Δειγματοληψίας	As	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Hg
S1	1.39	5.49	11.46	18.34	3815.39	107.74	17.99	15.95	35.68	0.24
S2	2	7.74	12.51	18.68	5681.31	190.91	19.56	17.45	24.12	0.22
S3	2.46	4.96	10.56	18.45	4690.43	189.49	14.89	25.06	43.48	0.34
S4	3.34	5.14	10.45	19.37	5178.06	191.80	14.81	23.92	44.12	0.29
S5	2.17	6.89	14.72	37.91	6505.04	208.80	19.81	44.77	82.50	0.47
S6	2.05	5.80	11.04	24.79	5773.82	202.53	14.95	29.93	54.15	0.25
S7	1.89	5.55	10.63	33.17	4775.53	172.21	14.21	51.19	68.75	0.19
S8	2.35	6.41	13.25	34.23	5806.89	180.90	18.72	32.44	69.23	0.26
S9	1.96	5.61	12.11	30.43	5045.02	149.58	17.07	28.73	66.69	0.26
S10	2.12	6.85	14.80	28.14	5831.01	166.69	22.12	26.80	57.90	0.23
S11	1.19	5.96	11.74	18.21	4514.95	124.92	18.40	15.62	31.45	0.20
S12	2.36	5.76	13.20	23.51	5247.72	163.44	19.62	23.16	53.83	0.19
S13	1.90	5.69	12.27	26.21	4838.46	147.94	18.57	22.93	54.01	0.22
S14	2.02	5.64	10.49	35.71	4726.61	175.57	13.16	52.79	73.29	0.17
S15	2.35	6.14	12.74	33.99	5515.42	180.70	16.39	46.21	72.21	0.25
S16	2.68	5.75	10.67	26.37	5466.27	198.09	14.68	32.05	58.67	0.15
S17	2.73	5.36	10.64	22.18	5387.05	191.66	14.33	27.57	48.52	0.21
S18	2.10	6.03	12.43	27.55	5623.07	178.89	17.21	29.20	58.65	0.17
R1	3.30	6.63	10.54	15.45	5731.27	250.12	19.34	15.16	41.85	0.18
R2	1.58	4	6.42	17.30	3009.82	187.91	8.53	15.11	48.20	0.16

3.3 Γεωχημικοί χάρτες - σύγκριση αποτελεσμάτων

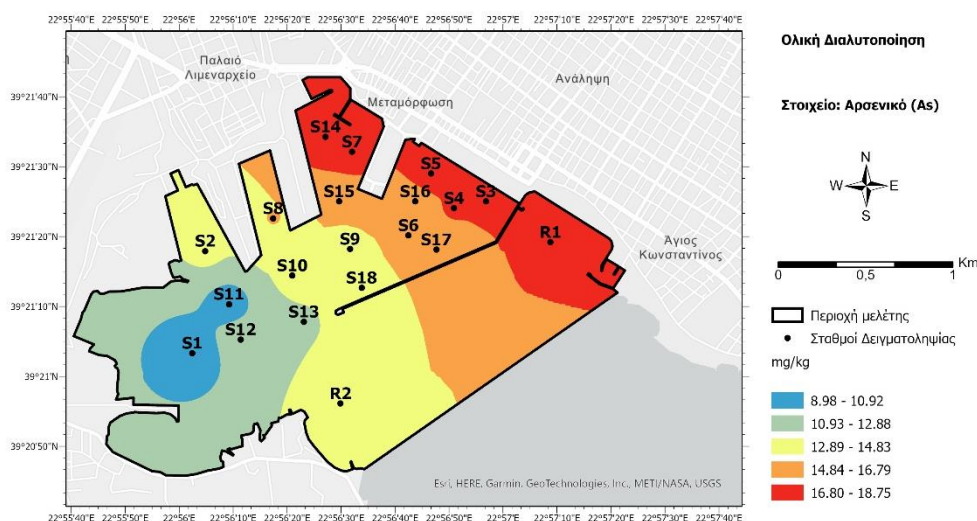
3.3.1 Αρσενικό (As)

Στον Πίνακα 3.3 δίνονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές, το εύρος αυτών καθώς και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των αναλύσεων και με τις δύο μεθόδους διαλυτοποίησης και στα Σχήματα 3.1 και 3.2 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή του περιεχομένου του αρσενικού (As), μετά από τις αναλύσεις με τη μέθοδο ολικής διαλυτοποίησης και εκχύλισης «0.5 N HCl» αντίστοιχα, στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου.

Πίνακας 3.3: Στατιστικά στοιχεία αρσενικού (As)

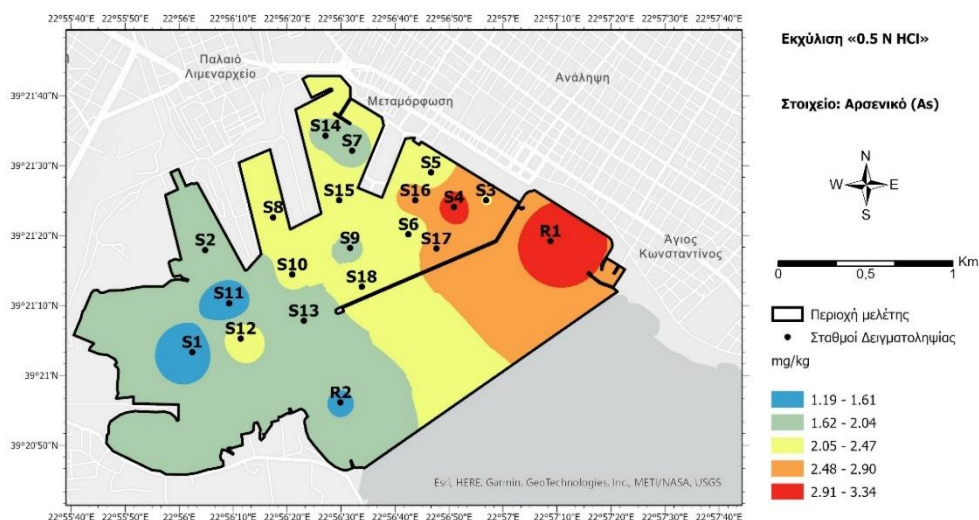
Παράμετροι	As (mg/kg)	
	Ολική διαλυτοποίηση	Εκχύλιση «0.5 N HCl»
Ελάχιστη τιμή	8.98	1.58
Μέγιστη τιμή	18.75	3.34
Εύρος	9.77	2.15
Μέσος όρος	14.8	2.2
Τυπική απόκλιση	2,75	0,55
Πλήθος τιμών	20	20

Στο Σχήμα 3.1 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του αρσενικού (As) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά, από ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Τα μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στο ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης στα σημεία S14, S7, S5, S4, S3 και R1 και βρίσκονται σε σχετικά μικρή απόσταση από τον αστικό ιστό, ενώ το μικρότερο περιεχόμενο παρατηρείται στο δυτικό τμήμα της περιοχής στα σημεία S1 και S11 στην περιοχή της ιχθυόσκαλας.



Σχήμα 3.1: Κατανομή περιεχομένου αρσενικού (As) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από ολική διαλυτοποίηση

Στο Σχήμα 3.2 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του αρσενικού (As) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από εκχύλιση των δειγμάτων με «0.5 N HCl». Το μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στο σημείο αναφοράς R1 και στο σημείο S4 ενώ το μικρότερο παρατηρείται στα σημεία R2, S1 και S11.



Σχήμα 3.2: Κατανομή περιεχομένου αρσενικού (As) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl»

Το περιεχόμενο του αρσενικού (As) που προσδιορίστηκε μετά από ολική διαλυτοποίηση, κυμαίνεται από 8.98 mg/kg στο δείγμα S1, έως 18.75 mg/kg στο δείγμα S14 με μέσο όρο τα 14.8 mg/kg, ενώ το περιεχόμενο που προσδιορίστηκε μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl» κυμαίνεται από 1.19 mg/kg στο δείγμα S1 έως 3.34 mg/kg στο δείγμα R1 με μέσο όρο τα 2.2 mg/kg. Οι διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ του περιεχομένου του αρσενικού με τις δύο μεθόδους διαλυτοποίησης είναι μεγάλες σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας.

Η φυσική προέλευση του αρσενικού στα ιζήματα του λιμένα μπορεί να οφείλεται τόσο στην παρουσία πετρωμάτων θειούχων συγκεντρώσεων όσο και στα ιζηματογενή πετρώματα που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή, που σύμφωνα με τους [Kabata-Pendias & Pendias \(2001\)](#) περιέχουν αρσενικό σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 5 έως 13 mg/kg.

Η ανθρωπογενής προέλευση του αρσενικού στα ιζήματα του λιμένα, πιθανός να είναι αποτέλεσμα της χρήσης του από διάφορες δραστηριότητες όπως μεταλλουργία, γεωργία (φυτοφάρμακα – βιοκτόνα) καθώς και στην επεξεργασία ξύλου ([Siegel 2002](#)).

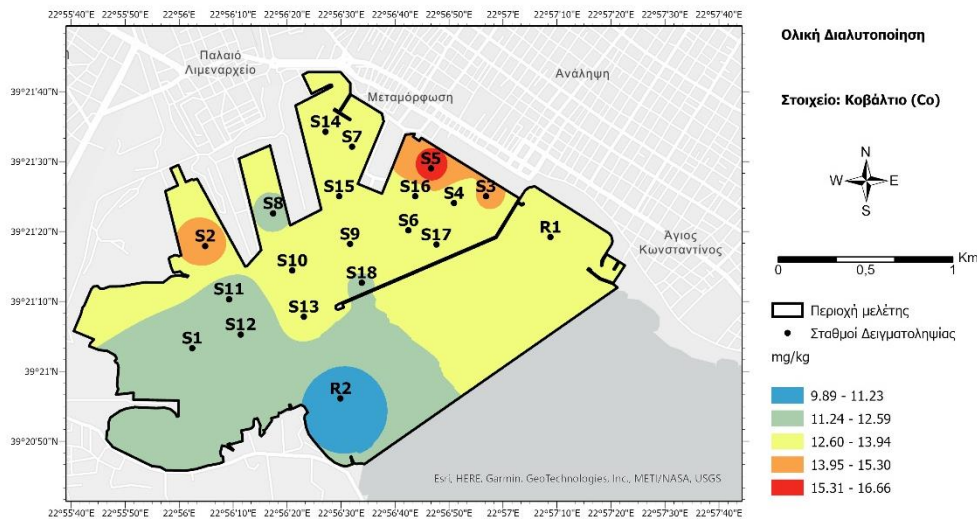
3.3.2 Κοβάλτιο (Co)

Στον Πίνακα 3.4 δίνονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές, το εύρος αυτών καθώς και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των αναλύσεων και με τις δύο μεθόδους διαλυτοποίησης και στα Σχήματα 3.3 και 3.4 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή του περιεχομένου του κοβαλτίου (Co), μετά από τις αναλύσεις με τη μέθοδο ολικής διαλυτοποίησης και εκχύλισης «0.5 N HCl» αντίστοιχα, στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου.

Πίνακας 3.4: Στατιστικά στοιχεία κοβαλτίου (Co)

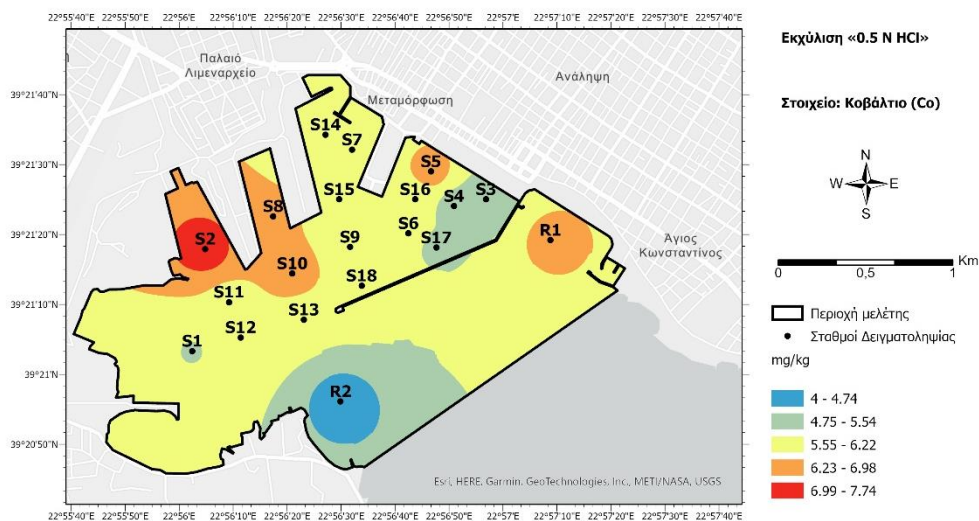
Παράμετροι	Co (mg/kg)	
	Ολική διαλυτοποίηση	Εκχύλιση «0.5 N HCl»
Ελάχιστη τιμή	9.89	4
Μέγιστη τιμή	16.66	7.74
Εύρος	6.77	3.74
Μέσος όρος	13.1	5.87
Τυπική απόκλιση	1,33	0,79
Πλήθος τιμών	20	20

Στο Σχήμα 3.3 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του κοβαλτίου (Co) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Τα μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στο ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης στα σημεία S5 και S3 που βρίσκονται σε σχετικά μικρή απόσταση από τον αστικό ιστό, ενώ το μικρότερο περιεχόμενο παρατηρείται στο νότιο-δυτικό τμήμα της περιοχής στο σημεία R2 στην περιοχή Πευκάκια.



Σχήμα 3.3: Κατανομή περιεχομένου κοβαλτίου (Co) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από ολική διαλυτοποίηση

Στο Σχήμα 3.4 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του κοβαλτίου (Co) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από εκχύλιση των δειγμάτων με «0.5 N HCl». Το μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στο σημείο S2, ενώ το μικρότερο παρατηρείται στο σημείο R2.



Σχήμα 3.4: Κατανομή περιεχομένου κοβαλτίου (Co) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl»

Το περιεχόμενο του κοβαλτίου (Co) που προσδιορίστηκε μετά από ολική διαλυτοποίηση, κυμαίνεται από 9.89 mg/kg στο δείγμα R2, έως 16.66 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 13.1 mg/kg, ενώ το περιεχόμενο που προσδιορίστηκε μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl»

κυμαίνεται από 4 mg/kg στο δείγμα R2 έως 7.74 mg/kg στο δείγμα S2 με μέσο όρο τα 5.87 mg/kg. Οι διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ του περιεχομένου του κοβαλτίου με τις δύο μεθόδους διαλυτοποίησης είναι μεγάλες σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας της τάξεως των 10 mg/kg.

Η φυσική προέλευση του κοβαλτίου στα ιζήματα του λιμένα μπορεί να οφείλεται στην παρουσία υπερβασικών και οφιολιθικών πετρωμάτων που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή, που σύμφωνα με τους [Kabata-Pendias & Pendias \(2001\)](#) περιέχουν κοβάλτιο σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 100 έως 200 mg/kg.

Η ανθρωπογενής προέλευση του κοβαλτίου στα ιζήματα του λιμένα, πιθανός να είναι αποτέλεσμα της χρήσης του σε διάφορες δραστηριότητες όπως μεταλλουργία, και κεραμική, ενώ επίσης μπορεί να προέρχεται από τη χρήση του σε λιπάσματα και από λύματα ([Siegel 2002](#)) και βρίσκεται σε συγκεντρώσεις από 4-12 mg/kg και 2-260 mg/kg αντίστοιχα ([Kabata-Pendias & Pendias 2001](#)).

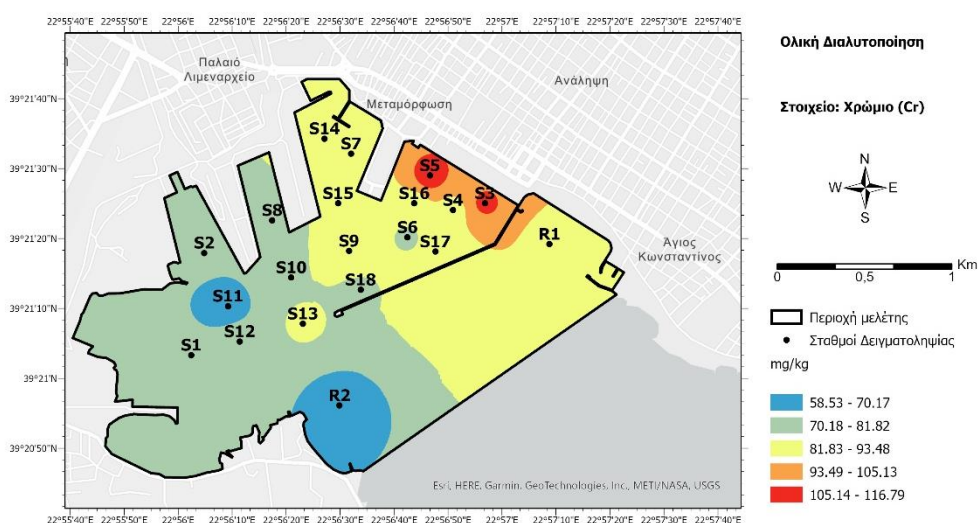
3.3.3 Χρώμιο (Cr)

Στον Πίνακα 3.5 δίνονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές, το εύρος αυτών καθώς και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των αναλύσεων και με τις δύο μεθόδους διαλυτοποίησης και στα Σχήματα 3.5 και 3.6 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή του περιεχομένου του χρωμίου (Cr), μετά από τις αναλύσεις με τη μέθοδο ολικής διαλυτοποίησης και εκχύλισης «0.5 N HCl» αντίστοιχα, στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου.

Πίνακας 3.5: Στατιστικά στοιχεία χρωμίου (Cr)

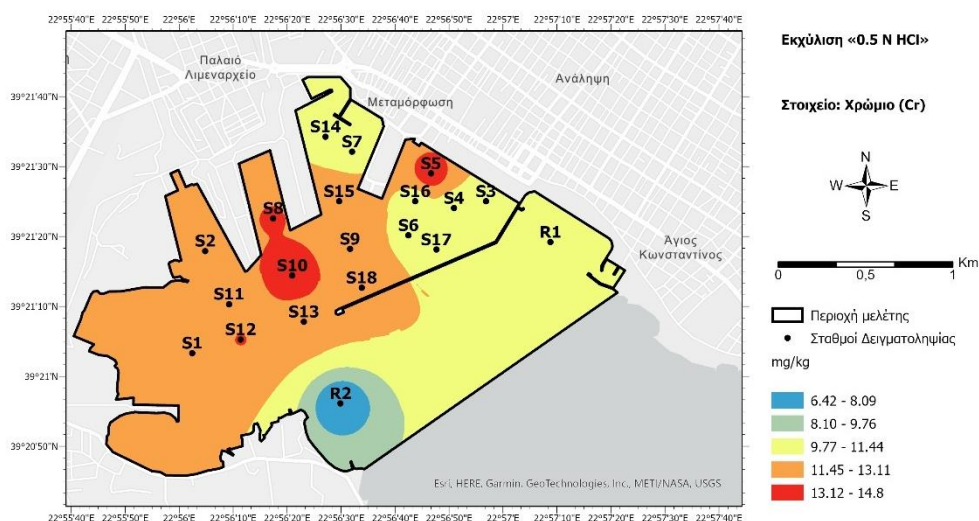
Παράμετροι	Cr (mg/kg)	
	Ολική διαλυτοποίηση	Εκχύλιση «0.5 N HCl»
Ελάχιστη τιμή	58.53	6.42
Μέγιστη τιμή	116.79	14.8
Εύρος	58.26	8.38
Μέσος όρος	83.18	11.63
Τυπική απόκλιση	13,53	1,82
Πλήθος τιμών	20	20

Στο Σχήμα 3.5 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του χρωμίου (Cr) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Τα μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στο ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης στα σημεία S5 και S3 που βρίσκονται σε σχετικά μικρή απόσταση από τον αστικό ιστό, ενώ το μικρότερο περιεχόμενο παρατηρείται στο νότιο-δυτικό τμήμα της περιοχής στα σημεία R2 και S11.



Σχήμα 3.5: Κατανομή περιεχομένου χρωμίου (Cr) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από ολική διαλυτοποίηση

Στο Σχήμα 3.6 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του χρωμίου (Cr) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από εκχύλιση των δειγμάτων με «0.5 N HCl». Το μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στα σημεία S10, S8 και S5 ενώ το μικρότερο παρατηρείται στο σημείο R2.



Σχήμα 3.6: Κατανομή περιεχομένου χρωμίου (Cr) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl»

Το περιεχόμενο του χρωμίου (Cr) που προσδιορίστηκε μετά από ολική διαλυτοποίηση, κυμαίνεται από 58.53 mg/kg στο δείγμα R2, έως 116.79 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 83.18 mg/kg, ενώ το περιεχόμενο που προσδιορίστηκε μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl» κυμαίνεται από 6.42 mg/kg στο δείγμα R2 έως 14.8 mg/kg στο δείγμα S10 με μέσο όρο τα 11.63 mg/kg. Οι διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ του περιεχομένου του χρωμίου με τις δύο μεθόδους διαλυτοποίησης είναι μεγάλες σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας.

Η φυσική προέλευση του χρωμίου στα ιζήματα του λιμένα μπορεί να οφείλεται στην αποσάθρωση υπερβασικών και βασικών πετρωμάτων που είναι πλούσια σε χρώμιο και απαντώνται στην ευρύτερη περιοχή, που σύμφωνα με τους [Kabata-Pendias & Pendias \(2001\)](#) περιέχουν χρώμιο σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 1600 έως 3400 mg/kg και 170-200 mg/kg αντίστοιχα.

Αναφορικά με την ανθρωπογενή προέλευση του χρωμίου στα ιζήματα του λιμένα, το περιεχόμενο του μπορεί να οφείλεται στις διάφορες χρήσεις του όπως στην μεταλλουργία

(κράματα, χρώματα και χρωστικές ουσίες) και στην γεωργία (λιπάσματα) αλλά και στα λύματα (Siegel 2002).

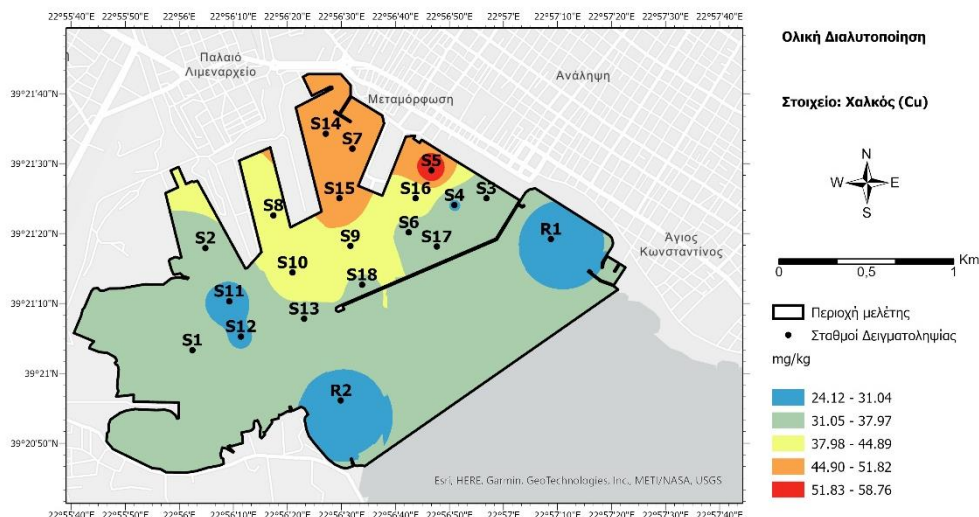
3.3.4 Χαλκός (Cu)

Στον Πίνακα 3.6 δίνονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές, το εύρος αυτών καθώς και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των αναλύσεων και με τις δύο μεθόδους διαλυτοποίησης και στα Σχήματα 3.7 και 3.8 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή του περιεχομένου του χαλκού (Cu), μετά από τις αναλύσεις με τη μέθοδο ολικής διαλυτοποίησης και εκχύλισης «0.5 N HCl» αντίστοιχα, στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου.

Πίνακας 3.6: Στατιστικά στοιχεία χαλκού (Cu)

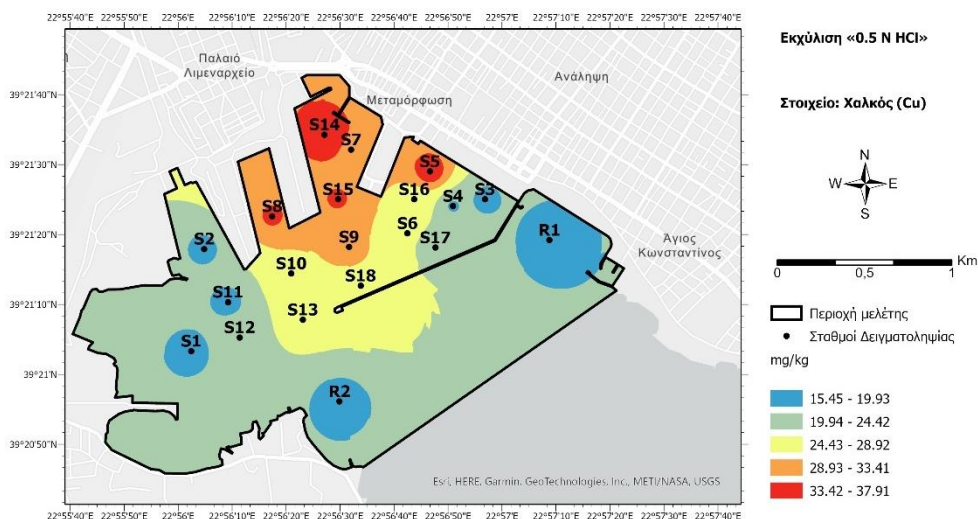
Παράμετροι	Cu (mg/kg)	
	Ολική διαλυτοποίηση	Εκχύλιση «0.5 N HCl»
Ελάχιστη τιμή	24.12	15.45
Μέγιστη τιμή	58.76	37.91
Εύρος	34.64	22.46
Μέσος όρος	38.29	25.5
Τυπική απόκλιση	9,39	6,97
Πλήθος τιμών	20	20

Στο Σχήμα 3.7 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του χαλκού (Cu) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Τα μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στο ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης στο σημείο S5, ενώ το μικρότερο περιεχόμενο παρατηρείται στα σημεία αναφοράς R1 και R2.



Σχήμα 3.7: Κατανομή περιεχομένου χαλκού (Cu) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από ολική διαλυτοποίηση

Στο Σχήμα 3.8 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του χαλκού (Cu) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από εκχύλιση των δειγμάτων με «0.5 N HCl». Το μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στα σημεία S14, S15, S8 και S5 ενώ το μικρότερο παρατηρείται στα σημεία αναφοράς R1 και R2.



Σχήμα 3.8: Κατανομή περιεχομένου χαλκού (Cu) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl»

Το περιεχόμενο του χαλκού που προσδιορίστηκε μετά από ολική διαλυτοποίηση, κυμαίνεται από 24.12 mg/kg στο δείγμα R1, έως 58.76 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο

τα 38.29 mg/kg, ενώ το περιεχόμενο που προσδιορίστηκε μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl» κυμαίνεται από 15.45 mg/kg στο δείγμα R1 έως 37.91 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 25.5 mg/kg. Στα σημεία δειγματοληψίας S6, S8, S9, S10, S13, S16 R1 και R2 παρατηρούνται μικρές διαφορές ως προς το περιεχόμενο ενώ στα υπόλοιπα σημεία η διαφορά αυξάνεται.

Η φυσική προέλευση του χαλκού στα ιζήματα του λιμένα μπορεί να οφείλεται στην αποσάθρωση υπερβασικών και βασικών πετρωμάτων που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή και περιέχουν χαλκό σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 10 έως 40 mg/kg και 60-120 mg/kg αντίστοιχα (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

Αναφορικά με την ανθρωπογενή προέλευση του χαλκού στα ιζήματα του λιμένα, πιθανώς να οφείλεται στις χρήσεις του από βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες (λιπάσματα) αλλά και από τα λύματα που περιέχουν χαλκό έως 3300 mg/kg (Siegel 2002, Kabata-Pendias & Pendias 2001).

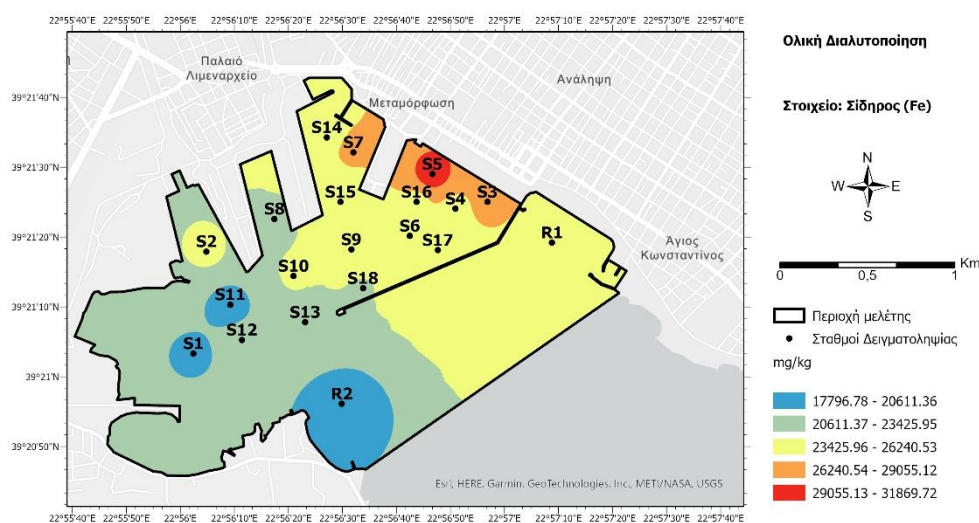
3.3.5 Σίδηρος (Fe)

Στον Πίνακα 3.7 δίνονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές, το εύρος αυτών καθώς και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των αναλύσεων και με τις δύο μεθόδους διαλυτοποίησης στα Σχήματα 3.9 και 3.10 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή του περιεχομένου του σιδήρου (Fe), μετά από τις αναλύσεις με τη μέθοδο ολικής διαλυτοποίησης και εκχύλισης «0.5 N HCl» αντίστοιχα, στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου.

Πίνακας 3.7: Στατιστικά στοιχεία σιδήρου (Fe)

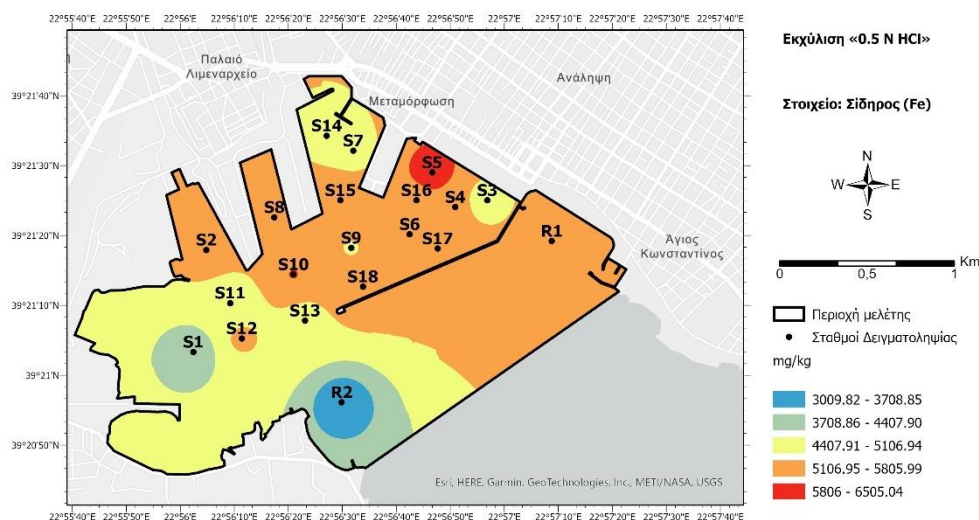
Παράμετροι	Fe (mg/kg)	
	Ολική διαλυτοποίηση	Εκχύλιση «0.5 N HCl»
Ελάχιστη τιμή	17796.78	3009.82
Μέγιστη τιμή	31869.72	6505.04
Εύρος	14072.94	3495.22
Μέσος όρος	24020.44	5158.16
Τυπική απόκλιση	3053,74	783,61
Πλήθος τιμών	20	20

Στο Σχήμα 3.9 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του σιδήρου (Fe) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Τα μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στο ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης στο σημείο S5, ενώ το μικρότερο περιεχόμενο παρατηρείται στο σημείο αναφοράς R2.



Σχήμα 3.9: Κατανομή περιεχομένου σιδήρου (Fe) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από ολική διαλυτοποίηση

Στο Σχήμα 3.10 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του σιδήρου (Fe) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από εκχύλιση των δειγμάτων με «0.5 N HCl». Το μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στα σημεία S5 ενώ το μικρότερο παρατηρείται στο σημείο R2.



Σχήμα 3.10: Κατανομή περιεχομένου σιδήρου (Fe) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl»

Το περιεχόμενο του σιδήρου που προσδιορίστηκε μετά από ολική διαλυτοποίηση, κυμαίνεται από 17796.78 mg/kg στο δείγμα R2, έως 31869.72 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 24020.44 mg/kg, ενώ το περιεχόμενο που προσδιορίστηκε μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl» κυμαίνεται από 3009.82 mg/kg στο δείγμα R2 έως 6505.04 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 5158.16 mg/kg. Στα σημεία δειγματοληψίας παρατηρούνται μεγάλες διαφορές ως προς το περιεχόμενο του σιδήρου.

Η φυσική προέλευση του σιδήρου στα ιζήματα του λιμένα μπορεί να οφείλεται στην παρουσία υπερβασικών και βασικών πετρωμάτων που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

Αναφορικά με την ανθρωπογενή προέλευση του σιδήρου στα ιζήματα του λιμένα, πιθανώς να οφείλεται στις χρήσεις του από βιομηχανικές επεξεργασίας σιδήρου (Siegel 2002).

3.3.6 Μαγγάνιο (Mn)

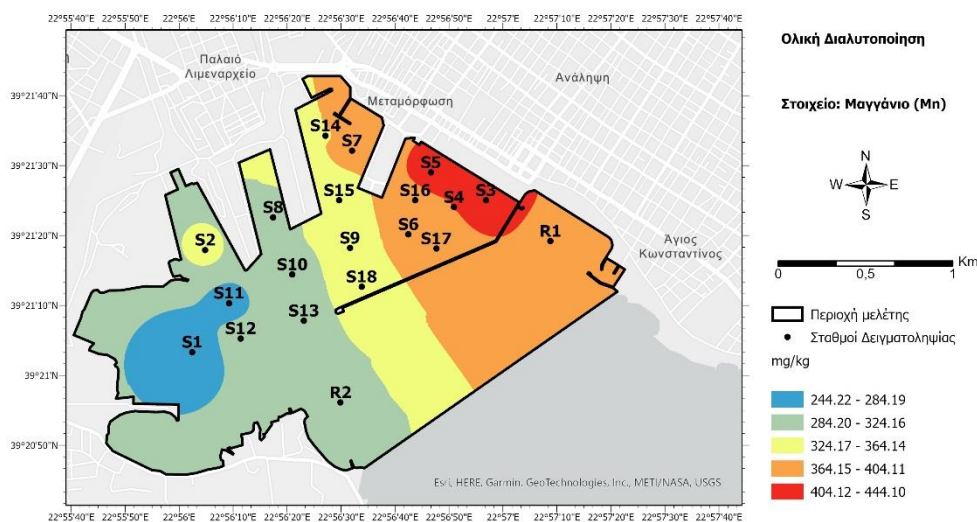
Στον Πίνακα 3.8 δίνονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές, το εύρος αυτών καθώς και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των αναλύσεων και με τις δύο μεθόδους διαλυτοποίησης και στα Σχήματα 3.11 και 3.12 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή του περιεχομένου του

μαγγανίου (Mn), μετά από τις αναλύσεις με τη μέθοδο ολικής διαλυτοποίησης και εκχύλισης «0.5 N HCl» αντίστοιχα, στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου.

Πίνακας 3.8: Στατιστικά στοιχεία μαγγανίου (Mn)

Παράμετροι	Mn (mg/kg)	
	Ολική διαλυτοποίηση	Εκχύλιση «0.5 N HCl»
Ελάχιστη τιμή	244.22	107.74
Μέγιστη τιμή	444.1	250.12
Εύρος	199.88	142.38
Μέσος όρος	347.79	178
Τυπική απόκλιση	52,95	30,6
Πλήθος τιμών	20	20

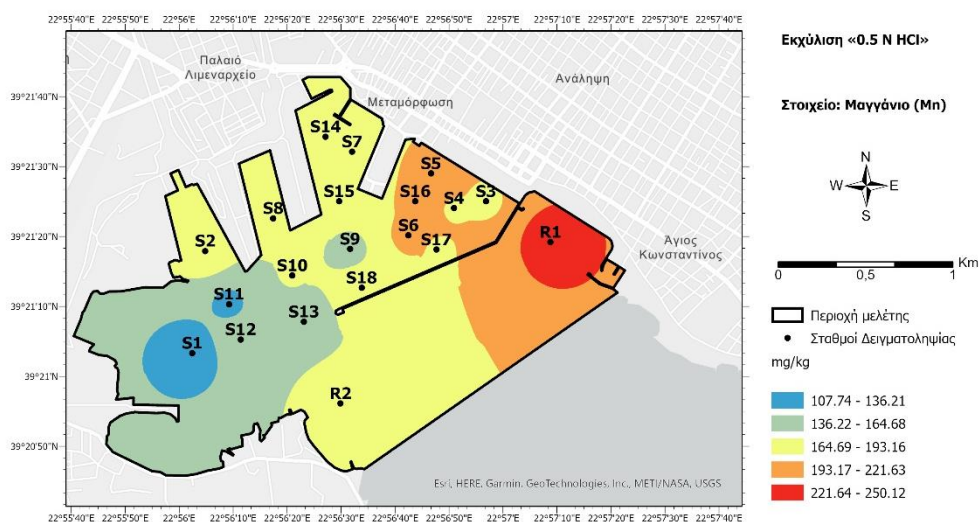
Στο Σχήμα 3.11 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του μαγγανίου (Mn) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Τα μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στο ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης στα σημεία S3, S4 και S5, ενώ το μικρότερο περιεχόμενο παρατηρείται στα σημεία S1 και S11.



Σχήμα 3.11: Κατανομή περιεχομένου μαγγανίου (Mn) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από ολική διαλυτοποίηση

Στο Σχήμα 3.12 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του μαγγανίου (Mn) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από

εκχύλιση των δειγμάτων με «0.5 N HCl». Το μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στα σημεία R1 ενώ το μικρότερο παρατηρείται στα σημεία S1 και S11.



Σχήμα 3.12: Κατανομή περιεχομένου μαγγανίου (Mn) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl»

Το περιεχόμενο του μαγγανίου που προσδιορίστηκε μετά από ολική διαλυτοποίηση, κυμαίνεται από 244.22 mg/kg στο δείγμα S1, έως 444.1 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 347.79 mg/kg, ενώ το περιεχόμενο που προσδιορίστηκε μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl» κυμαίνεται από 107.74 mg/kg στο δείγμα S1 έως 250.12 mg/kg στο δείγμα R1 με μέσο όρο τα 178 mg/kg. Στα σημεία δειγματοληψίας παρατηρούνται μεγάλες διαφορές ως προς το περιεχόμενο του μαγγανίου εκτός από τα σημεία S11 και R1 που κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα.

Η φυσική προέλευση του μαγγανίου στα ιζήματα του λιμένα μπορεί να οφείλεται στην παρουσία υπερβασικών και βασικών πετρωμάτων που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή και βρίσκεται σε συγκεντρώσεις από 850-2000 mg/kg (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

Η ανθρωπογενής προέλευση του μαγγανίου στα ιζήματα του λιμένα, πιθανώς να οφείλεται στις χρήσεις του από βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες καθώς και από λύματα (Siegel 2002). Σύμφωνα με τους Kabata-Pendias & Pendias (2001) το

μαγγάνιο στα λύματα κυμαίνεται από 60 έως 3900 mg/kg και στα φωσφορικά λιπάσματα από 40 έως 2000 mg/kg.

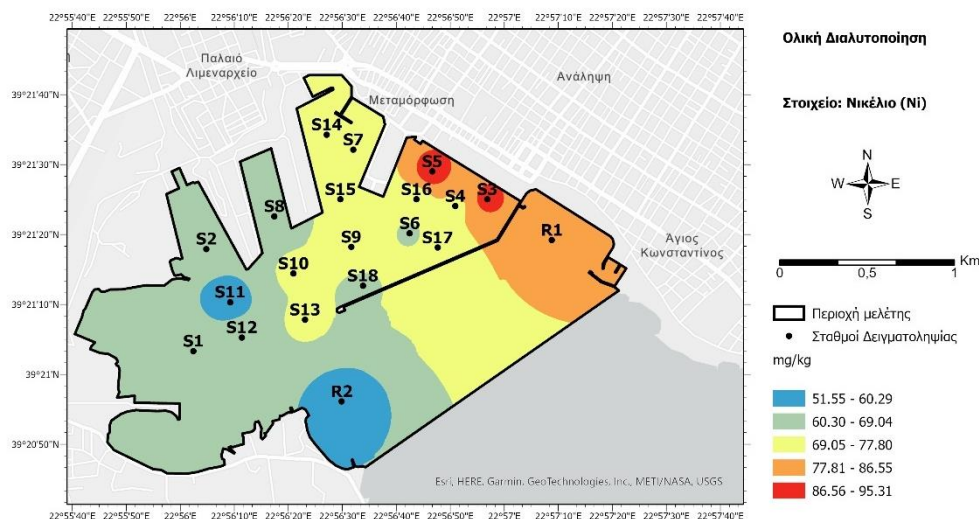
3.3.7 Νικέλιο (Ni)

Στον Πίνακα 3.9 δίνονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές, το εύρος αυτών καθώς και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των αναλύσεων και με τις δύο μεθόδους διαλυτοποίησης και στα Σχήματα 3.13 και 3.14 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή του περιεχομένου του νικελίου (Ni), μετά από τις αναλύσεις με τη μέθοδο ολικής διαλυτοποίησης και εκχύλισης «0.5 N HCl» αντίστοιχα, στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου.

Πίνακας 3.9: Στατιστικά στοιχεία νικελίου (Ni)

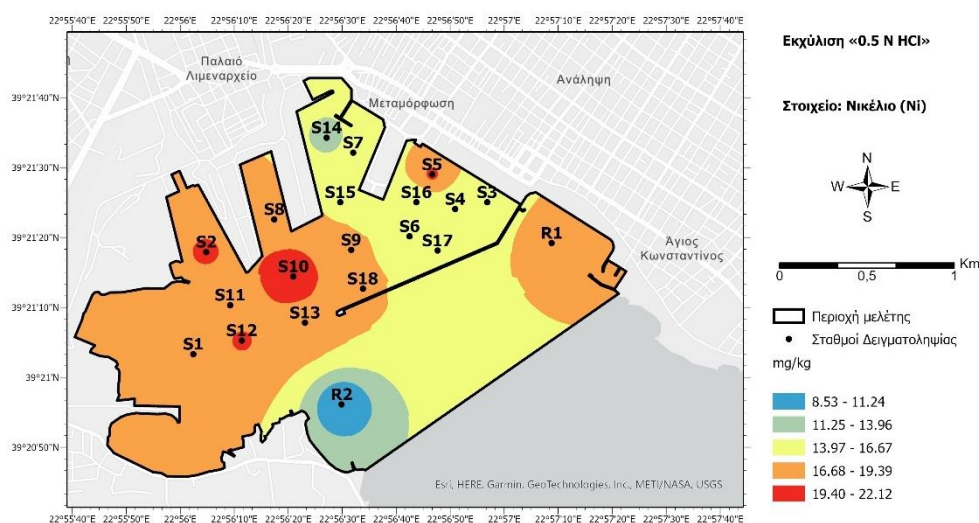
Παράμετροι	Ni (mg/kg)	
	Ολική διαλυτοποίηση	Εκχύλιση «0.5 N HCl»
Ελάχιστη τιμή	51.55	8.53
Μέγιστη τιμή	95.31	22.12
Εύρος	43.76	13.59
Μέσος όρος	70.79	16.72
Τυπική απόκλιση	10,41	3,1
Πλήθος τιμών	20	20

Στο Σχήμα 3.13 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του νικελίου (Ni) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Τα μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στο ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης στα σημεία S3 και S5, ενώ το μικρότερο περιεχόμενο παρατηρείται στα σημεία R2 και S11.



Σχήμα 3.13: Κατανομή περιεχομένου νικελίου (Ni) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από ολική διαλυτοποίηση

Στο Σχήμα 3.14 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του νικελίου (Ni) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από εκχύλιση των δειγμάτων με «0.5 N HCl». Το μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στο σημείο S10 ενώ το μικρότερο παρατηρείται στο σημείο R2.



Σχήμα 3.14: Κατανομή περιεχομένου νικελίου (Ni) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl»

Το περιεχόμενο του νικελίου που προσδιορίστηκε μετά από ολική διαλυτοποίηση, κυμαίνεται από 51.55 mg/kg στο δείγμα R2 έως 95.31 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 70.79 mg/kg, ενώ το περιεχόμενο που προσδιορίστηκε μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl» κυμαίνεται από 8.53 mg/kg στο δείγμα R2 έως 22.12 mg/kg στο δείγμα S10 με

μέσο όρο τα 16.72 mg/kg. Στα σημεία δειγματοληψίας παρατηρούνται μεγάλες διαφορές ως προς το περιεχόμενο του νικελίου.

Η φυσική προέλευση του νικελίου στα ιζήματα του λιμένα μπορεί να οφείλεται στην παρουσία υπερβασικών και βασικών πετρωμάτων που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή όπου και απαντάται σε συγκεντρώσεις από 1400-2000 mg/kg (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

Η ανθρωπογενής προέλευση του νικελίου στα ιζήματα του λιμένα, πιθανώς να οφείλεται στις χρήσεις του από μεταλλουργικές δραστηριότητες καθώς και από λύματα όπου βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μέχρι και 5300 mg/kg (Siegel 2002, Kabata-Pendias & Pendias 2001).

3.3.8 Μόλυβδος (Pb)

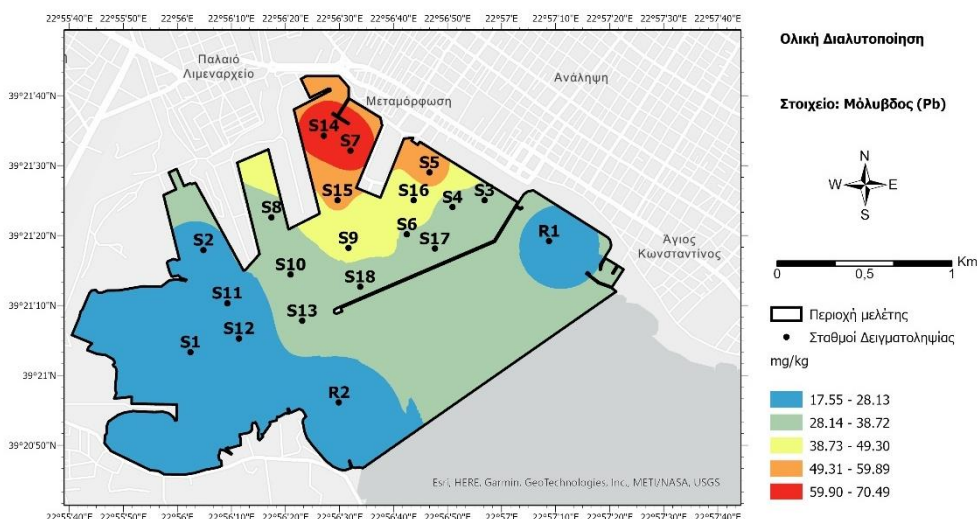
Στον Πίνακα 3.10 δίνονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές, το εύρος αυτών καθώς και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των αναλύσεων και με τις δύο μεθόδους διαλυτοποίησης και στα Σχήματα 3.15 και 3.16 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή του περιεχομένου του μόλυβδου (Pb), μετά από τις αναλύσεις με τη μέθοδο ολικής διαλυτοποίησης και εκχύλισης «0.5 N HCl» αντίστοιχα, στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου.

Πίνακας 3.10: Στατιστικά στοιχεία μόλυβδου (Pb)

Παράμετροι	Pb (mg/kg)	
	Ολική διαλυτοποίηση	Εκχύλιση «0.5 N HCl»
Ελάχιστη τιμή	17.55	15.11
Μέγιστη τιμή	70.49	52.79
Εύρος	52.94	37.68
Μέσος όρος	36.33	28.8
Τυπική απόκλιση	15,11	15,72
Πλήθος τιμών	20	20

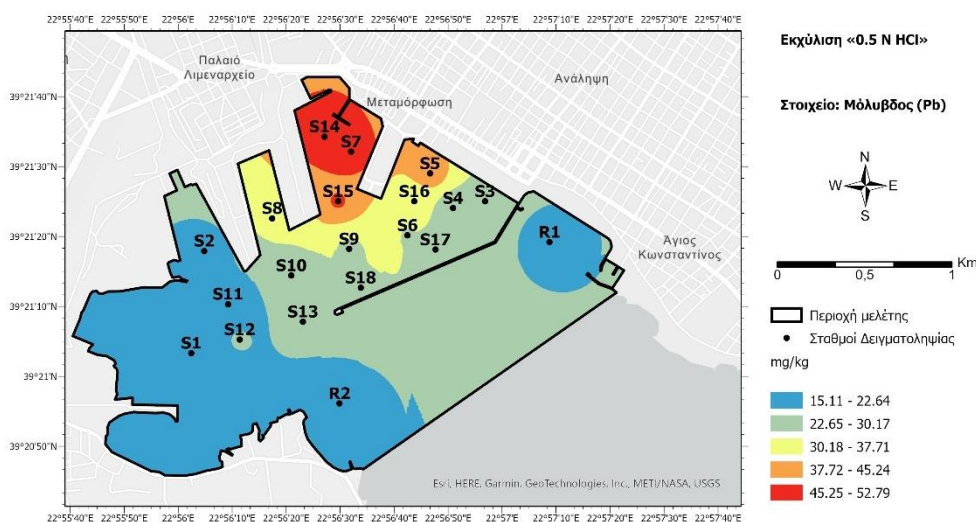
Στο Σχήμα 3.15 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του μόλυβδου (Pb) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Τα μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στο

ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης στα σημεία S7 και S14, ενώ το μικρότερο περιεχόμενο παρατηρείται στα σημεία R1 και R2.



Σχήμα 3.15: Κατανομή περιεχομένου μόλυβδου (Pb) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από ολική διαλυτοποίηση

Στο Σχήμα 3.16 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του μόλυβδου (Pb) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από εκχύλιση των δειγμάτων με «0.5 N HCl». Το μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στα σημεία S7 και S14 ενώ το μικρότερο παρατηρείται στα σημεία R1 και R2.



Σχήμα 3.16: Κατανομή περιεχομένου μόλυβδου (Pb) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl»

Το περιεχόμενο του μόλυβδου που προσδιορίστηκε μετά από ολική διαλυτοποίηση, κυμαίνεται από 17.55 mg/kg στο δείγμα R1 έως 70.49 mg/kg στο δείγμα S7 με μέσο όρο τα 36.33 mg/kg, ενώ το περιεχόμενο που προσδιορίστηκε μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl» κυμαίνεται από 15.11 mg/kg στο δείγμα R1 έως 52.79 mg/kg στο δείγμα S14 με μέσο όρο τα 28.8 mg/kg. Από τα σχήματα προκύπτει ότι, η κατανομή του μόλυβδου ακολουθεί σχεδόν το ίδιο μοτίβο και στα σημεία δειγματοληψίας δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές ως προς το περιεχόμενο του.

Η φυσική προέλευση του μόλυβδου στα ιζήματα του λιμένα μπορεί να οφείλεται στην παρουσία γρανιτών, γενύσιων και ιζηματογενών πετρωμάτων που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή όπου και απαντάται σε συγκεντρώσεις από 15-24 mg/kg και από 20-40 mg/kg αντίστοιχα (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

Η ανθρωπογενής προέλευση του μόλυβδου στα ιζήματα του λιμένα, πιθανώς να οφείλεται στις χρήσεις του από μεταλλουργικές και γεωργικές δραστηριότητες (Kelepertzis *et al.* 2021) καθώς και από λύματα όπου βρίσκεται σε συγκεντρώσεις από 50 έως 3000 mg/kg (Siegel 2002, Kabata-Pendias & Pendias 2001).

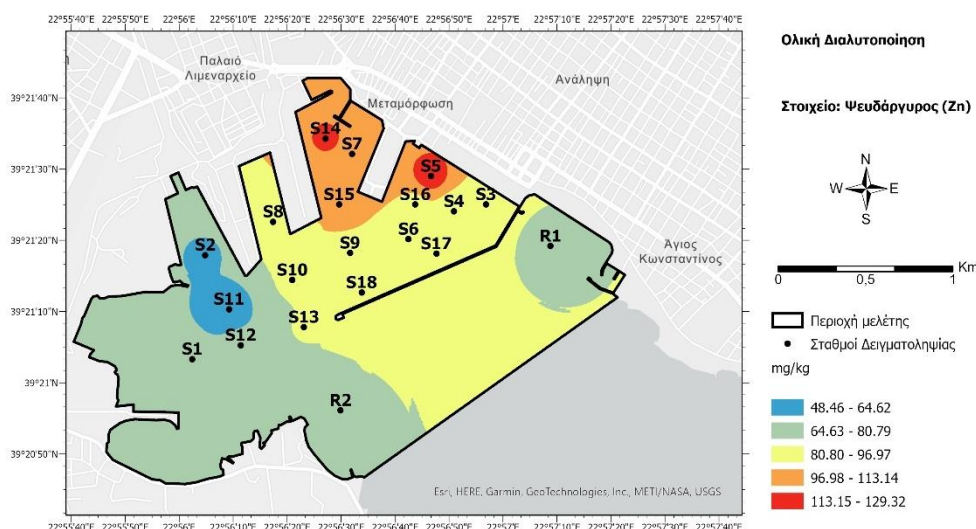
3.3.9 Ψευδάργυρος (Zn)

Στον Πίνακα 3.11 δίνονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές, το εύρος αυτών καθώς και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των αναλύσεων και με τις δύο μεθόδους διαλυτοποίησης και στα Σχήματα 3.17 και 3.18 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή του περιεχομένου του ψευδάργυρου (Zn), μετά από τις αναλύσεις με τη μέθοδο ολικής διαλυτοποίησης και εκχύλισης «0.5 N HCl» αντίστοιχα, στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλο.

Πίνακας 3.11: Στατιστικά στοιχεία ψευδαργύρου (Zn)

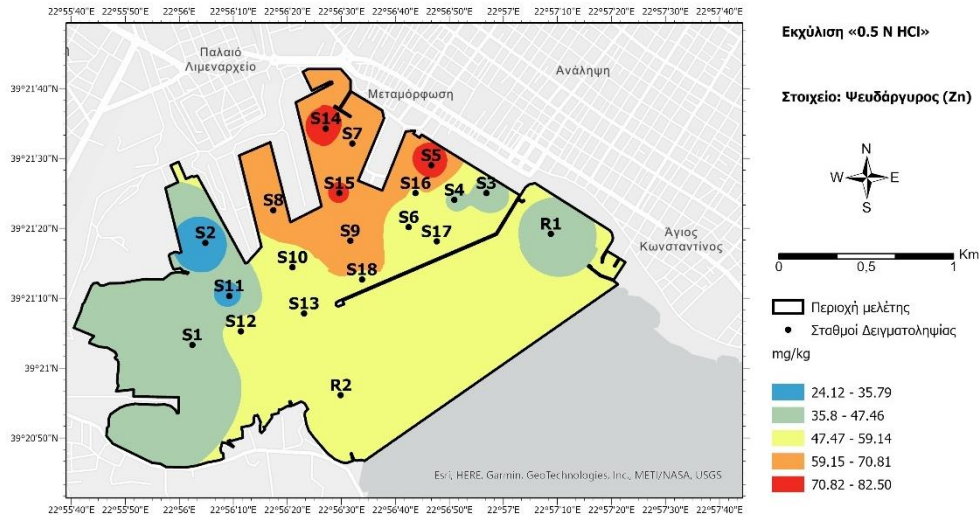
Παράμετροι	Zn (mg/kg)	
	Ολική διαλυτοποίηση	Εκχύλιση «0.5 N HCl»
Ελάχιστη τιμή	48.46	24.12
Μέγιστη τιμή	129.32	82.5
Εύρος	80.86	58.38
Μέσος όρος	86.58	54.37
Τυπική απόκλιση	19,35	15,11
Πλήθος τιμών	20	20

Στο Σχήμα 3.17 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του ψευδαργύρου (Zn) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Τα μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στο ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης στα σημεία S5 και S14, ενώ το μικρότερο περιεχόμενο παρατηρείται στα σημεία S2 και S11.



Σχήμα 3.17: Κατανομή περιεχομένου ψευδαργύρου (Zn) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από ολική διαλυτοποίηση

Στο Σχήμα 3.18 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του ψευδαργύρου (Zn) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από εκχύλιση των δειγμάτων με «0.5 N HCl». Το μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στα σημεία S7 και S14 ενώ το μικρότερο παρατηρείται στα σημεία S5 και S14.



Σχήμα 3.18: Κατανομή περιεχομένου ψευδαργύρου (Zn) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl»

Το περιεχόμενο του ψευδαργύρου που προσδιορίστηκε μετά από ολική διαλυτοποίηση, κυμαίνεται από 48.46 mg/kg στο δείγμα S11 έως 129.32 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 86.58 mg/kg, ενώ το περιεχόμενο που προσδιορίστηκε μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl» κυμαίνεται από 24.12 mg/kg στο δείγμα S2 έως 82.5 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 54.37 mg/kg. Στα σημεία δειγματοληψίας S5, S7, S8, S9, S14, S15 και S16 παρατηρούνται μεγάλες διαφορές ως προς το περιεχόμενο του ενώ στα υπόλοιπα η διαφορά είναι μικρότερη.

Η φυσική προέλευση του ψευδαργύρου στα ιζήματα του λιμένα μπορεί να οφείλεται στην παρουσία υπερβασικών και ιζηματογενών πετρωμάτων που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή όπου και απαντάται σε συγκεντρώσεις από 40-60 mg/kg και από 80-120 mg/kg αντίστοιχα (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

Η ανθρωπογενής προέλευση του ψευδαργύρου στα ιζήματα του λιμένα, πιθανώς να οφείλεται στις χρήσεις του από μεταλλουργικές δραστηριότητες καθώς και από λύματα όπου βρίσκεται σε συγκεντρώσεις από 700 έως 49000 mg/kg (Siegel 2002, Kabata-Pendias & Pendias 2001).

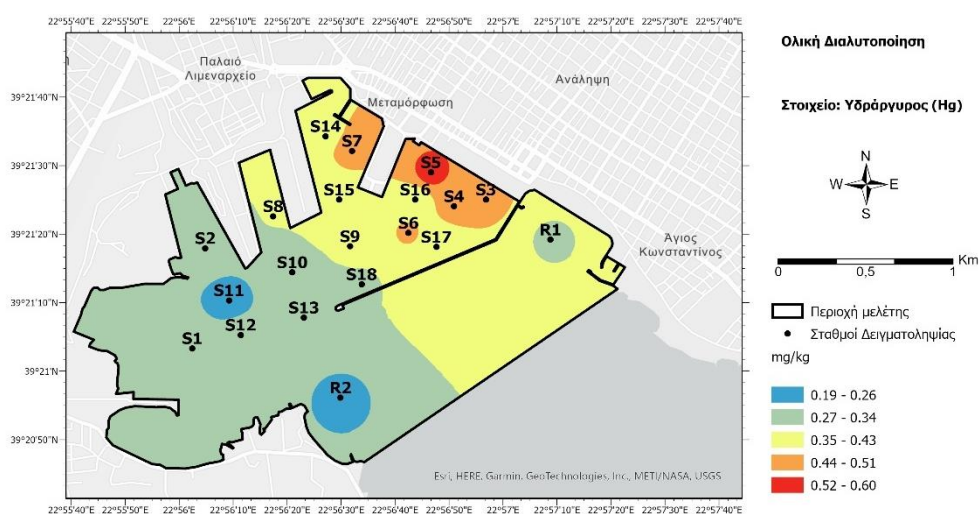
3.3.10 Υδράργυρος (Hg)

Στον Πίνακα 3.12 δίνονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές, το εύρος αυτών καθώς και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των αναλύσεων και με τις δύο μεθόδους διαλυτοποίησης και στα Σχήματα 3.19 και 3.20 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή του περιεχομένου του υδραργύρου (Hg), μετά από τις αναλύσεις με τη μέθοδο ολικής διαλυτοποίησης και εκχύλισης «0.5 N HCl» αντίστοιχα, στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου.

Πίνακας 3.12: Στατιστικά στοιχεία υδράργυρου (Hg)

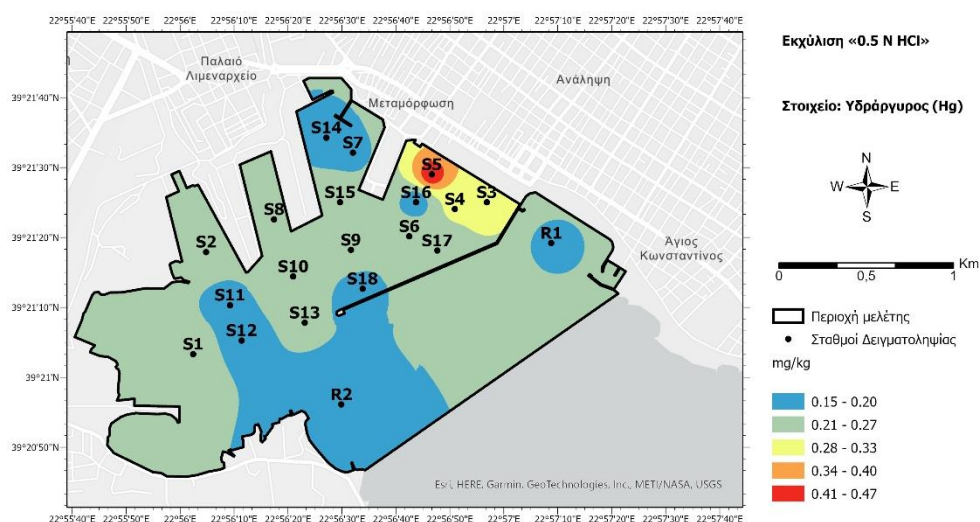
Παράμετροι	Hg (mg/kg)	
	Ολική διαλυτοποίηση	Εκχύλιση «0.5 N HCl»
Ελάχιστη τιμή	0.19	0.15
Μέγιστη τιμή	0.6	0.47
Εύρος	0.41	0.32
Μέσος όρος	0.37	0.23
Τυπική απόκλιση	0.09	0,07
Πλήθος τιμών	20	20

Στο Σχήμα 3.19 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του υδραργύρου (Hg) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Τα μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στο ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης στο σημείο S5, ενώ το μικρότερο περιεχόμενο παρατηρείται στα σημεία R2 και S11.



Σχήμα 3.19: Κατανομή περιεχομένου υδραργύρου (Hg) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από ολική διαλυτοποίηση

Στο Σχήμα 3.20 παρατηρούνται τα σημεία της υπό μελέτης περιοχής όπου βρέθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο του υδράργυρου (Hg) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου, μετά από εκχύλιση των δειγμάτων με «0.5 N HCl». Το μεγαλύτερο περιεχόμενο παρατηρείται στο σημείο S5 ενώ το μικρότερο παρατηρείται στο σημείο S16.



Σχήμα 3.20: Κατανομή περιεχομένου υδραργύρου (Hg) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl»

Το περιεχόμενο του υδράργυρου που προσδιορίστηκε μετά από ολική διαλυτοποίηση, κυμαίνεται από 0.19 mg/kg στο δείγμα S11 έως 0.6 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 0.37 mg/kg, ενώ το περιεχόμενο που προσδιορίστηκε μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl» κυμαίνεται από 0.15 mg/kg στο δείγμα S16 έως 0.47 mg/kg στο δείγμα S5 με μέσο όρο τα 0.23 mg/kg. Σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας παρατηρούνται μικρές διαφορές ως προς το περιεχόμενο του εκτός από το σημείο S5.

Η φυσική προέλευση του υδράργυρου στα ιζήματα του λιμένα μπορεί να οφείλεται στην παρουσία ιζηματογενών πετρωμάτων και σχιστόλιθων πλούσια σε οργανικό υλικό όπου και βρίσκεται σε συγκεντρώσεις από 0.18-0.40 mg/kg (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

Η ανθρωπογενής προέλευση του υδράργυρου στα ιζήματα του λιμένα, πιθανώς να οφείλεται στις χρήσεις του για την παραγωγή χαρτιού (Siegel 2002) καθώς και από

λύματα όπου βρίσκεται σε συγκεντρώσεις από 0.1 έως 55 mg/kg (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

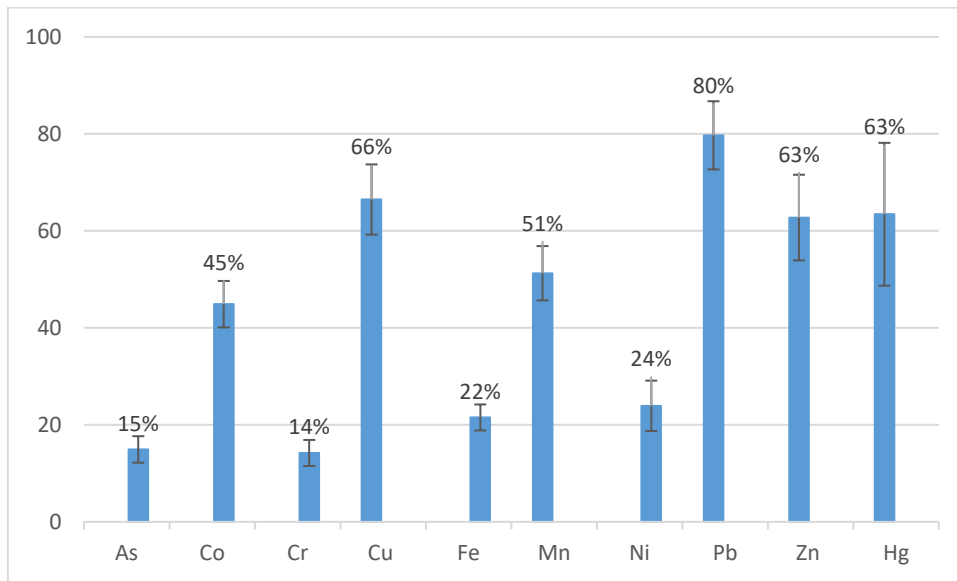
3.4 Συσχέτιση αποτελεσμάτων μεθόδου ολικής διαλυτοποίησης και εκχύλισης «0.5 N HCl»

Η συσχέτιση μεταξύ των αναλυτικών δεδομένων της εκχύλισης «0.5 N HCl» και της μεθόδου ολικής διαλυτοποίησης πραγματοποιήθηκε για τον επί τις εκατό προσδιορισμό των μετάλλων (As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Hg) που κατανέμονται στα επιφανειακά ιζήματα της υπό μελέτη περιοχής, σε θέσεις περιβαλλοντικά «ενεργές», δηλαδή σε θέσεις που καθορίζουν την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων (θέσεις ιοντοανταλλαγής, προσροφημένα στις διάφορες φάσεις).

Στον Πίνακα 3.13 δίνεται το ποσοστό (%) κάθε μέταλλου που αποδεσμεύεται με τη μέθοδο «0.5 N HCl» και στο Σχήμα 3.21 φαίνεται ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση των ποσοστών βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων.

Πίνακας 3.13: Ποσοστά (%) αποδέσμευσης μετάλλων με την μέθοδο «0.5 N HCl»

Στοιχείο	As	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Hg
Σημεία Δειγματοληψίας	Ποσοστό (%)									
S1	16	44	16	53	19	28	44	76	53	72
S2	15	52	17	51	24	31	57	73	40	64
S3	14	35	10	54	17	17	44	67	49	74
S4	20	40	12	64	20	20	47	72	54	62
S5	12	41	13	65	20	21	47	75	64	79
S6	13	45	14	68	23	23	53	78	62	55
S7	10	40	12	64	18	20	46	73	61	40
S8	16	53	17	80	26	29	59	91	75	75
S9	14	42	14	69	20	23	45	72	71	71
S10	16	51	18	67	25	31	54	86	69	72
S11	13	51	20	68	24	35	48	83	65	100
S12	19	49	17	77	25	28	54	89	77	58
S13	15	44	14	70	21	26	47	78	66	72
S14	11	42	12	70	18	19	48	79	63	39
S15	16	47	15	68	23	23	53	91	70	63
S16	17	44	12	68	22	20	52	83	64	40
S17	18	42	12	68	22	20	50	80	58	59
S18	15	48	16	75	24	25	54	87	69	53
R1	18	49	12	64	24	23	63	86	63	56
R2	11	40	11	67	17	17	61	76	63	65



Σχήμα 3.21: Μέσος όρος ποσοστών βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων

Από τον Πίνακα 3.13 και το Σχήμα 3.21 προκύπτει ότι:

- για το αρσενικό το βιοδιαθέσιμο ποσοστό είναι μικρό και κυμαίνεται από 10% έως 20% με μέσο όρο 15%,
- για το κοβάλτιο το βιοδιαθέσιμο ποσοστό κυμαίνεται από 35% έως 53% με μέσο όρο 45%,
- για το χρώμιο το βιοδιαθέσιμο ποσοστό είναι μικρό και κυμαίνεται από 10% έως 20% με μέσο όρο 14%,
- για τον χαλκό το βιοδιαθέσιμο ποσοστό είναι μεγάλο και κυμαίνεται από 51% έως 80% με μέσο όρο 66%,
- για τον σίδηρο το βιοδιαθέσιμο ποσοστό κυμαίνεται από 17% έως 26% με μέσο όρο 22%,
- για το μαγγάνιο το βιοδιαθέσιμο ποσοστό είναι σχετικά υψηλό και κυμαίνεται από 44% έως 63% με μέσο όρο 51%,

- για το νικέλιο το βιοδιαθέσιμο ποσοστό κυμαίνεται από 17% έως 35% με μέσο όρο 24%,
- για τον μόλυβδο το βιοδιαθέσιμο ποσοστό είναι υψηλό και κυμαίνεται από 67% έως 91% με μέσο όρο 80%,
- για τον ψευδάργυρο το βιοδιαθέσιμο ποσοστό κυμαίνεται από 40% έως 70% με μέσο όρο 63%,
- για τον υδράργυρο το βιοδιαθέσιμο ποσοστό κυμαίνεται από 39% έως 100% με μέσο όρο 63%.

Οπότε η σειρά αποδέσμευσης των μετάλλων από το ίζημα είναι: $Pb > Cu > Zn > Hg > Mn > Co > Ni > Fe > As > Cr$.

Τα μέταλλα χαλκός, μόλυβδος, ψευδάργυρος και υδράργυρος, παρότι βρίσκονται στα ιζήματα της περιοχής σε σχετικά χαμηλό περιεχόμενο, παρουσιάζουν τα υψηλότερα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας 66%, 80%, 63%, 63% αντίστοιχα και αυτό δείχνει ότι τα συγκεκριμένα μέταλλα είναι κατά τέτοιο τρόπο προσροφημένα στο ίζημα που η αποδέσμευσή τους στην υδάτινη στήλη μπορεί να επιτευχθεί, με την δημιουργία κατάλληλων συνθηκών.

3.5 Εκτίμηση περιβαλλοντικής επιβάρυνσης ιζημάτων

- **Ολική διαλυτοποίηση**

Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων μετά από ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων βρέθηκε ότι, ο σίδηρος (Fe) και το μαγγάνιο (Mn) έχουν το υψηλότερο περιεχόμενο σε όλα τα δείγματα. Το περιεχόμενό τους κυμαίνεται από 17796.78 mg/kg έως 31869.72 mg/kg με μέσο όρο τα 24020.44 mg/kg, για τον σίδηρο (Fe) και 244.22 mg/kg έως 444.1 mg/kg με μέσο όρο τα 347.79 mg/kg για το μαγγάνιο (Mn) αντίστοιχα. Κατά φθίνουσα σειρά ακολουθούν, ο ψευδάργυρος (Zn), το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni), ο χαλκός (Cu),

ο μόλυβδος (Pb), το αρσενικό (As), το κοβάλτιο (Co), ενώ ο υδράργυρος (Hg) έχει το χαμηλότερο περιεχόμενο. Η αφθονία στην οποία βρίσκονται τα μέταλλα στα ιζήματα του λιμένα Βόλου είναι η εξής: $Fe > Mn > Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > As > Co > Hg$. Στον Πίνακα 3.14 δίνονται οι τιμές των κριτηρίων ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM (Long and Morgan 1991) και TEL-PEL (MacDonald *et al.* 1996) για τα στοιχεία αρσενικό (As), χρώμιο (Cr), χαλκό (Cu), νικέλιο (Ni), μόλυβδο (Pb), ψευδάργυρο (Zn) και υδράργυρο (Hg), καθώς και ο αριθμός και τα ποσοστά των δειγμάτων του λιμένα Βόλου που υπερβαίνουν τις αντίστοιχες τιμές. Στον Πίνακα 3.15 δίνεται ο μέσος όρος και το εύρος των μετάλλων στα ιζήματα του λιμένα Βόλου σε σύγκριση με λιμάνια της Ελλάδας και της Ευρώπης.

Πίνακας 3.14: Σύγκριση αποτελεσμάτων αναλύσεων, μετά από ολική διαλυτοποίηση, με τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM, TEL-PEL

Στοιχείο	Μέσος όρος (Εύρος)	ERL ^α	ERM ^β	TEL ^γ	PEL ^δ	αριθμός δειγμάτων >ERL	% δείγματα > ERL	αριθμός δειγμάτων >ERM	% δείγματα > ERM	αριθμός δειγμάτων >TEL	% δείγματα > TEL	αριθμός δειγμάτων >PEL	% δείγματα > PEL
As	9.77 (8.98-18.75)	8.2	70	7.24	41.6	20	100	0	0	20	100	0	0
Cr	83.18 (58.53-116.79)	81	370	52.3	160	12	60	0	0	20	100	0	0
Cu	38.29 (24.12-58.76)	34	270	18.7	108	14	70	0	0	20	100	0	0
Ni	70.79 (51.55-95.31)	20.9	51.6	15.9	42.8	20	100	19	95	20	100	20	100
Pb	36.33 (17.55-70.49)	46.7	218	30.2	112	4	20	0	0	13	65	0	0
Zn	86.58 (48.46-129.32)	150	410	124	271	0	0	0	0	1	5	0	0
Hg	0.37 (0.19-0.6)	0.15	0.71	0.13	0.7	20	100	0	0	20	100	0	0

α. ERL (Effect Range Low) (Long and Morgan 1991)

β. ERM (Effect Range Median) (Long and Morgan 1991)

γ. TEL (Threshold Effect Level) (MacDonald *et al.* 1996)

δ. PEL (Probable Effect Level) (MacDonald *et al.* 1996)

Πίνακας 3.15: Συγκριτικός πίνακας περιεχομένου μετάλλων (mg/kg) σε ιζήματα του λιμένα Βόλου με άλλα λιμάνια

Τοποθεσία	As	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Λιμάνι Βόλου ¹	9.77 (8.98-18.75)	13 (9.89-16.66)	83.18 (58.53-116.79)	38.29 (24.12-58.76)	24020.44 (17796-31869)	347.79 (244.22-444.1)	70.79 (51.55-95.31)	36.33 (17.55-70.49)	86.58 (48.46-129.32)
Λιμάνι Πάτρας ²	8.15 (4.16-13.2)	16 (13-21)	199.6 (180-230)	59 (30-128)	26.9 (18-34)	621 (494-755)	101 (56-140)	37 (19-128)	106 (55.2-343)
Λιμάνι Κερατσίνι ³	471 (66-1813)	-	463 (264-860)	288 (195-518)	-	204 (95-1001)	-	648 (521-1263)	1435 (409-6725)
Λιμάνι Ηρακλείου ⁴	4.55 (4.9-6.1)	-	125.1 (117-129.1)	97.6 (35.8-133.2)	20144 (15059-24155)	174 (162-181)	87.2 (57.5-113.1)	17 (3.2-24.5)	140.5 (64.7-211.1)
Port of Bagnoli ⁵	2.0 (0.5-4)	-	28 (4-54)	27.2 (0.5-126.1)	15.4 (0.2-59.7)	1550 (457-5947)	6.93 (0.01-52.5)	221 (52-896)	602 (91-2313)
Barcelona Harbor ⁶	21.5 (17.4-29)	-	90.6 (59.5-105.2)	234.5 (74.9-601.1)	-	-	25.63 (18.9-32.3)	184.3 (86.7-455.3)	515.6 (219.7-1165)

1: Παρούσα μελέτη, 2: Papaefthymiou et al. 2010, 3: Galanopoulou et al. 2009, 4: Chatzinikolaou et al. 2018, 5: Romano et al. 2004, 6: Casado-Martínez et al. 2009

Αρσενικό (As)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM (Long and Morgan 1991) και TEL-PEL (MacDonald *et al.* 1996) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου διαπιστώνουμε ότι:

- i. όλα τα δείγματα της περιοχής (ποσοστό 100%) υπερβαίνουν την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου ERL (8.2 mg/kg), ενώ αντίθετα κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει το κριτήριο ERM (70 mg/kg)
- ii. όλα τα δείγματα της περιοχής (ποσοστό 100%) υπερβαίνουν την τιμή του κριτηρίου TEL (7.24 mg/kg), ενώ κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει την τιμή του κριτηρίου PEL (41.6 mg/kg).

Επομένως τα ιζήματα σύμφωνα με τους Long and Morgan (1991) και MacDonald *et al.* (1996) θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα ως προς το αρσενικό (As) και η εμφάνιση τοξικών επιδράσεων στους υδρόβιους βενθικούς οργανισμούς μπορεί να είναι πιο σπάνια.

Συγκρίνοντας το περιεχόμενο του αρσενικού (As) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου με τα αντίστοιχα περιεχόμενα άλλων λιμανιών τόσο της Ελλάδας όσο και της Ευρώπης (Πίν. 3.15), διαπιστώνουμε ότι το περιεχόμενο του είναι υψηλότερο σε σχέση με το λιμάνι της Πάτρας, του Βαγνολί και του Ηρακλείου αλλά χαμηλότερο από το Κερατσίνι και της Βαρκελώνης αντίστοιχα.

Χρόμιο (Cr)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM (Long and Morgan 1991) και TEL-PEL (MacDonald *et al.* 1996) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου διαπιστώνουμε ότι:

- i. 12 από τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 60%) υπερβαίνουν την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου ERL (81 mg/kg), ενώ αντίθετα κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει το κριτήριο ERM (370 mg/kg)
- ii. όλα τα δείγματα της περιοχής (ποσοστό 100%) υπερβαίνουν την τιμή του κριτηρίου TEL (52.3 mg/kg), ενώ κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει την τιμή του κριτηρίου PEL (160 mg/kg).

Επομένως τα ιζήματα σύμφωνα με τους Long and Morgan (1991) και [MacDonald et al. \(1996\)](#) θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα ως προς το χρώμιο (Cr) και μπορεί σπάνια να παρατηρηθεί η εμφάνιση τοξικών επιδράσεων στους υδρόβιους βενθικούς οργανισμούς. Συγκρίνοντας το περιεχόμενο του χρωμίου (Cr) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου με τα αντίστοιχα περιεχόμενα άλλων λιμανιών τόσο της Ελλάδας όσο και της Ευρώπης (Πίν. 3.15), διαπιστώνουμε ότι το περιεχόμενο του είναι υψηλότερο σε σχέση με το λιμάνι του BagnoIi και αλλά σημαντικά χαμηλότερο από τα υπόλοιπα λιμάνια.

Χαλκός (Cu)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM ([Long and Morgan 1991](#)) και TEL-PEL ([MacDonald et al. 1996](#)) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου διαπιστώνουμε ότι:

- i. 14 από τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 70%) υπερβαίνουν την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου ERL (34 mg/kg), ενώ αντίθετα κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει το κριτήριο ERM (270 mg/kg)
- ii. όλα τα δείγματα της περιοχής (ποσοστό 100%) υπερβαίνουν την τιμή του κριτηρίου TEL (18.7 mg/kg), ενώ κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει την τιμή του κριτηρίου PEL (108 mg/kg).

Επομένως τα ιζήματα σύμφωνα με τους Long and Morgan (1991) και MacDonald *et al.* (1996) θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα ως προς τον χαλκό (Cu) και μπορεί σπάνια να παρατηρηθεί η εμφάνιση τοξικών επιδράσεων στους υδρόβιους βενθικούς οργανισμούς. Συγκρίνοντας το περιεχόμενο του χαλκού (Cu) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου με τα αντίστοιχα περιεχόμενα άλλων λιμανιών τόσο της Ελλάδας όσο και της Ευρώπης (Πίν. 3.1), διαπιστώνουμε ότι το περιεχόμενο του είναι αυξημένο σε σύγκριση με τα λιμάνια του Bagnoli και του Ηρακλείου και σε όλες τις άλλες περιπτώσεις ήταν σημαντικά χαμηλότερο.

Νικέλιο (Ni)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM (Long and Morgan 1991) και TEL-PEL (MacDonald *et al.* 1996) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου διαπιστώνουμε ότι:

- i. όλα τα δείγματα της περιοχής (ποσοστό 100%) υπερβαίνουν την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου ERL (20.9 mg/kg), ενώ 19 από τα 20 (ποσοστό 95%) υπερβαίνουν το κριτήριο ERM (51.6 mg/kg)
- ii. όλα τα δείγματα της περιοχής (ποσοστό 100%) υπερβαίνουν την τιμή του κριτηρίου PEL (42.8 mg/kg).

Επομένως τα ιζήματα σύμφωνα με τους Long and Morgan (1991) και MacDonald *et al.* (1996) θεωρούνται πολύ ρυπασμένα ως προς το νικέλιο (Ni) και αναμένεται να παρατηρηθεί η εμφάνιση τοξικών επιδράσεων στους υδρόβιους βενθικούς οργανισμούς. Συγκρίνοντας το περιεχόμενο του νικελίου (Ni) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου με τα αντίστοιχα περιεχόμενα άλλων λιμανιών τόσο της Ελλάδας όσο και της Ευρώπης (Πίν. 3.15), διαπιστώνουμε ότι το περιεχόμενο του Ni είναι υψηλότερο από αυτή που αναφέρθηκε για τα λιμάνια του Bagnoli και της Βαρκελώνης ενώ σε σχέση με τα λιμάνια του Ηρακλείου και της Πάτρας είναι σχετικά μικρότερο.

Μόλυβδος (Pb)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM (Long and Morgan 1991) και TEL-PEL (MacDonald *et al.* 1996) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου διαπιστώνουμε ότι:

- i. 4 από τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 20%) υπερβαίνουν την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου ERL (46.7 mg/kg), ενώ κανένα από τα δείγματα δεν υπερβαίνει την τιμή ERM (218 mg/kg)
- ii. 13 από τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 65%) υπερβαίνουν την τιμή του κριτηρίου TEL (30.2 mg/kg), ενώ κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει το κριτήριο PEL(112 mg/kg).

Επομένως τα ιζήματα σύμφωνα με τους Long and Morgan (1991) και MacDonald *et al.* (1996) θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα ως προς τον μόλυβδο (Pb) και η εμφάνιση τοξικών επιδράσεων στους υδρόβιους βενθικούς οργανισμούς μπορεί να είναι σπάνια.

Συγκρίνοντας το περιεχόμενο του μόλυβδου (Pb) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου με τα αντίστοιχα περιεχόμενα άλλων λιμανιών τόσο της Ελλάδας όσο και της Ευρώπης (Πίν. 3.15), διαπιστώνουμε ότι το περιεχόμενο σε μόλυβδο στο λιμάνι του Βόλου είναι συγκρίσιμο μόνο με το λιμάνι της Πάτρας και αρκετά χαμηλότερο από τα υπόλοιπα λιμάνια.

Ψευδάργυρος (Zn)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM (Long and Morgan 1991) και TEL-PEL (MacDonald *et al.* 1996) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου διαπιστώνουμε ότι:

- i. κανένα από τα δείγματα της περιοχής δεν υπερβαίνει την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου ERL (150 mg/kg)
- ii. 1 από τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 5%) υπερβαίνει την τιμή του κριτηρίου TEL (124 mg/kg).

Επομένως τα ιζήματα σύμφωνα με τους [Long and Morgan \(1991\)](#) και [MacDonald *et al.* \(1996\)](#) δεν θεωρούνται ρυπασμένα και δεν αναμένεται η εμφάνιση τοξικών επιδράσεων στους υδρόβιους βενθικούς οργανισμούς.

Συγκριτικά με τα υπόλοιπα λιμάνια, το περιεχόμενο του ψευδαργύρου (Zn) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου είναι σημαντικά χαμηλότερο.

Υδράργυρος (Hg)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM ([Long and Morgan 1991](#)) και TEL-PEL ([MacDonald *et al.* 1996](#)) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου διαπιστώνουμε ότι:

- i. και τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 100%) υπερβαίνουν την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου ERL (0.15 mg/kg), ενώ κανένα από τα δείγματα δεν υπερβαίνει την τιμή ERM (0.71 mg/kg)
- ii. και τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 100%) υπερβαίνουν την τιμή του κριτηρίου TEL (0.13 mg/kg), ενώ κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει το κριτήριο PEL(0.7 mg/kg).

Επομένως τα ιζήματα σύμφωνα με τους [Long and Morgan \(1991\)](#) και [MacDonald *et al.* \(1996\)](#) θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα και η εμφάνιση τοξικών επιδράσεων στους υδρόβιους βενθικούς οργανισμούς μπορεί να παρατηρείται πιο σπάνια.

Το κοβάλτιο (Co), ο σίδηρος (Fe) και το μαγγάνιο (Mn) δεν περιλαμβάνονται στα κριτήρια ποιότητας επειδή δεν θεωρούνται περιβαλλοντικά διαβαθμισμένα μέταλλα ([Σκόρδας και συν. 2009](#)). Το περιεχόμενο του κοβαλτίου (Co) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου είναι στο ίδιο επίπεδο με το λιμάνι της Πάτρας. Συγκρίνοντας το περιεχόμενο του σιδήρου (Fe) βρέθηκε ότι είναι κατά πολύ υψηλότερο σε σχέση με τα λιμάνια της Πάτρας και του Βαγνολί ενώ είναι σχεδόν στο ίδιο επίπεδο με το περιεχόμενο στο λιμάνι του Ηρακλείου. Τέλος, το περιεχόμενο μαγγανίου (Mn) ήταν σημαντικά χαμηλότερο στα

λιμάνια του Βόλου και του Ηρακλείου σε σύγκριση με τα λιμάνια Κερατσινίου και Bagnoli.

- **Εκχύλιση «0.5 N HCl»**

Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων μετά από την εκχύλιση των δειγμάτων με «0.5 N HCl» βρέθηκε ότι, ο σίδηρος (Fe) και το μαγγάνιο (Mn) έχουν το υψηλότερο περιεχόμενο σε όλα τα δείγματα. Το περιεχόμενό τους κυμαίνεται από 3009.82 mg/kg έως 6505.04 mg/kg με μέσο όρο τα 5158.16 mg/kg για τον σίδηρο (Fe) και 107.74 mg/kg έως 250.12 mg/kg με μέσο όρο τα 178 mg/kg για το μαγγάνιο (Mn) αντίστοιχα. Κατά φθίνουσα σειρά ακολουθούν, ο ψευδάργυρος (Zn), το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni), ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb), το αρσενικό (As), το κοβάλτιο (Co), ενώ ο υδράργυρος (Hg) έχει το χαμηλότερο περιεχόμενο. Η αφθονία στην οποία βρίσκονται τα μέταλλα στα ιζήματα του λιμένα Βόλου είναι η εξής: Fe > Mn > Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > As > Co > Hg. Στον Πίνακα 3.16 δίνονται οι τιμές των κριτηρίων ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM (Long and Morgan 1991) και TEL-PEL (MacDonald *et al.* 1996) για τα στοιχεία αρσενικό (As), χρώμιο (Cr), χαλκό (Cu), νικέλιο (Ni), μόλυβδο (Pb), ψευδάργυρο (Zn) και υδράργυρο (Hg), καθώς και ο αριθμός και τα ποσοστά των δειγμάτων του λιμένα Βόλου που υπερβαίνουν τις αντίστοιχες τιμές.

Πίνακας 3.16: Σύγκριση αποτελεσμάτων αναλύσεων, μετά από εκχύλιση «0.5 N HCl», με τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM, TEL-PEL

Στοιχείο	Μέσος όρος (Εύρος)	ERL ^α	ERM ^β	TEL ^γ	PEL ^δ	αριθμός δειγμάτων >ERL	% δείγματα >ERL	αριθμός δειγμάτων >ERM	% δείγματα >ERM	αριθμός δειγμάτων >TEL	% δείγματα >TEL	αριθμός δειγμάτων >PEL	% δείγματα >PEL
As	2.2(1.58-3.34)	8.2	70	7.24	41.6	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr	11.63(6.42-14.8)	81	370	52.3	160	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu	25.5(15.45-37.91)	34	270	18.7	108	3	15	0	0	14	70	0	0
Ni	16.72(8.53-22.12)	20.9	51.6	15.9	42.8	1	5	0	0	12	60	0	0
Pb	28.8(15.11-52.79)	46.7	218	30.2	112	2	10	0	0	6	30	0	0
Zn	54.37(24.12-82.5)	150	410	124	271	0	0	0	0	0	0	0	0
Hg	0.23(0.15-0.47)	0.15	0.71	0.13	0.7	20	100	0	0	20	100	0	0

α. ERL (Effect Range Low) (Long and Morgan 1991)

β. ERM (Effect Range Median) (Long and Morgan 1991)

γ. TEL (Threshold Effect Level) (MacDonald *et al.* 1996)

δ. PEL (Probable Effect Level) (MacDonald *et al.* 1996)

Αρσενικό (As)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM (Long and Morgan 1991) και TEL-PEL (MacDonald *et al.* 1996) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου διαπιστώνουμε ότι:

- i. κανένα από τα δείγματα της περιοχής δεν υπερβαίνει την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου ERL (8.2 mg/kg)
- ii. κανένα από τα δείγματα της περιοχής δεν υπερβαίνει την τιμή του κριτηρίου TEL (7.24 mg/kg).

Επομένως τα ιζήματα σύμφωνα με τους Long and Morgan (1991) και MacDonald *et al.* (1996) δεν θεωρούνται ρυπασμένα ως προς το αρσενικό (As).

Χρόμιο (Cr)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM (Long and Morgan 1991) και TEL-PEL (MacDonald *et al.* 1996) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου διαπιστώνουμε ότι:

- i. κανένα από τα δείγματα της περιοχής δεν υπερβαίνει την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου ERL (81 mg/kg)
- ii. κανένα από τα δείγματα της περιοχής δεν υπερβαίνει την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου TEL (52.3 mg/kg).

Επομένως τα ιζήματα σύμφωνα με τους Long and Morgan (1991) και MacDonald *et al.* (1996) δεν θεωρούνται ρυπασμένα ως προς το χρώμιο (Cr).

Χαλκός (Cu)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM (Long and Morgan 1991) και TEL-PEL (MacDonald *et al.* 1996) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου διαπιστώνουμε ότι:

- i. 3 από τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 15%) υπερβαίνουν την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου ERL (34 mg/kg), ενώ αντίθετα κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει το κριτήριο ERM (270 mg/kg)

- ii. 14 από τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 70%) υπερβαίνουν την τιμή του κριτηρίου TEL (18.7 mg/kg), ενώ κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει την τιμή του κριτηρίου PEL (108 mg/kg).

Επομένως τα ιζήματα σύμφωνα με τους Long and Morgan (1991) και MacDonald *et al.* (1996) θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα ως προς τον χαλκό (Cu).

Νικέλιο (Ni)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM (Long and Morgan 1991) και TEL-PEL (MacDonald *et al.* 1996) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου διαπιστώνουμε ότι:

- i. 1 από τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 5%) υπερβαίνει την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου ERL (20.9 mg/kg), ενώ κανένα δεν υπερβαίνει την τιμή ERM (51.6 mg/kg)
- ii. 12 από τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 60%) υπερβαίνουν την τιμή του κριτηρίου TEL (15.9 mg/kg), ενώ κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει την τιμή PEL (42.8 mg/kg).

Επομένως τα ιζήματα σύμφωνα με τους Long and Morgan (1991) και MacDonald *et al.* (1996) θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα ως προς το νικέλιο (Ni).

Μόλυβδος (Pb)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM (Long and Morgan 1991) και TEL-PEL (MacDonald *et al.* 1996) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου διαπιστώνουμε ότι:

- i. 2 από τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 10%) υπερβαίνουν την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου ERL (46.7 mg/kg), ενώ κανένα από τα δείγματα δεν υπερβαίνει την τιμή ERM (218 mg/kg)

- ii. 6 από τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 30%) υπερβαίνουν την τιμή του κριτηρίου TEL (30.2 mg/kg), ενώ κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει το κριτήριο PEL(112 mg/kg).

Επομένως τα ιζήματα σύμφωνα με τους [Long and Morgan \(1991\)](#) και [MacDonald *et al.* \(1996\)](#) θεωρούνται από καθόλου ως μετρίως ρυπασμένα ως προς τον μόλυβδο (Pb).

Ψευδάργυρος (Zn)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM ([Long and Morgan 1991](#)) και TEL-PEL ([MacDonald *et al.* 1996](#)) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου διαπιστώνουμε ότι:

- i. κανένα από τα δείγματα της περιοχής δεν υπερβαίνει την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου ERL (150 mg/kg)
- ii. κανένα από τα δείγματα της περιοχής δεν υπερβαίνει την τιμή του κριτηρίου TEL (124 mg/kg).

Επομένως τα ιζήματα σύμφωνα με τους [Long and Morgan \(1991\)](#) και [MacDonald *et al.* \(1996\)](#) δεν θεωρούνται ρυπασμένα ως προς τον ψευδάργυρο.

Υδράργυρος (Hg)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM ([Long and Morgan 1991](#)) και TEL-PEL ([MacDonald *et al.* 1996](#)) στα ιζήματα του λιμένα Βόλου διαπιστώνουμε ότι:

- i. 20 από τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 100%) υπερβαίνουν την αντίστοιχη τιμή του κριτηρίου ERL (0.15 mg/kg), ενώ κανένα από τα δείγματα δεν υπερβαίνει την τιμή ERM (0.71 mg/kg)
- ii. 20 από τα 20 δείγματα της περιοχής (ποσοστό 100%) υπερβαίνουν την τιμή του κριτηρίου TEL (0.13 mg/kg), ενώ κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει το κριτήριο PEL(0.7 mg/kg).

Επομένως τα ιζήματα σύμφωνα με τους Long and Morgan (1991) και MacDonald *et al.* (1996) θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα ως προς τον υδράργυρο (Hg).

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την αξιολόγηση και την ερμηνεία του περιεχομένου των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου είναι τα εξής.

- 1) Η φθίνουσα σειρά του περιεχομένου των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων είναι:
 $Fe > Mn > Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > As > Co > Hg$.
- 2) Η φθίνουσα σειρά του περιεχομένου των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα Βόλου μετά από την εκχύλιση με «0.5 N HCl» των δειγμάτων είναι: $Fe > Mn > Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > As > Co > Hg$.
- 3) Σύμφωνα με τα δεδομένα των αναλύσεων με την μέθοδο ολικής διαλυτοποίησης τα ιζήματα της περιοχής ταξινομούνται ως:
πολύ ρυπασμένα ως προς το νικέλιο (Ni), και αναμένεται η εμφάνιση δυσμενών επιδράσεων στους υδρόβιους βενθικούς οργανισμούς,
μετρίως ρυπασμένα ως προς το αρσενικό (As), το χρώμιο (Cr), τον χαλκό (Cu), τον μόλυβδο (Pb), τον υδράργυρο (Hg) και αναμένεται σπάνια ή περιστασιακά η εμφάνιση δυσμενών επιδράσεων στους οργανισμούς,
καθόλου ρυπασμένα ως προς τον ψευδάργυρο (Zn) όπου δεν αναμένεται καμία επίδραση στους οργανισμούς.
- 4) Σύμφωνα με τα δεδομένα των αναλύσεων με την μέθοδο εκχύλισης «0.5 N HCl» τα ιζήματα της περιοχής ταξινομούνται ως:

καθόλου ρυπασμένα ως προς το αρσενικό (As), το χρώμιο (Cr) και τον ψευδάργυρο (Zn) και δεν αναμένεται η εμφάνιση επιδράσεων στους υδρόβιους οργανισμούς,

καθόλου ως μέτρια ρυπασμένα ως προς τον μόλυβδο (Pb),

μέτρια ρυπασμένα ως προς τον χαλκό (Cu), το νικέλιο (Ni) και τον υδράργυρο (Hg) και αναμένεται σπάνια ή περιστασιακά η εμφάνιση δυσμενών επιδράσεων στους βενθικούς οργανισμούς.

- 5) Σύμφωνα με τους γεωχημικούς χάρτες παρατηρείται ότι το υψηλό περιεχόμενο των μετάλλων βρίσκεται στο ανατολικό τμήμα του λιμένα και κοντά στον αστικό ιστό, ενώ το περιεχόμενο μειώνεται προοδευτικά προς το δυτικό τμήμα, υποδηλώνοντας ότι το ανατολικό τμήμα είναι η πιο ρυπασμένη περιοχή του λιμανιού.
- 6) Τα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα είναι για το αρσενικό (As) 15%, για το κοβάλτιο (Co) 45%, για το χρώμιο (Cr) 14%, για τον χαλκό (Cu) 66%, για τον σίδηρο (Fe) 22%, για το νικέλιο (Ni) 24%, για το μαγγάνιο (Mn) 51%, για τον μόλυβδο (Pb) 80%, για τον ψευδάργυρο (Zn) 63% και τέλος για τον υδράργυρο (Hg) 63%
- 7) Η προέλευση των μετάλλων αρσενικό (As), κοβάλτιο (Co), χρώμιο (Cr), σίδηρο (Fe), νικέλιο (Ni), μαγγάνιο (Mn), οφείλεται σε φυσικές πηγές ενώ για τον μόλυβδο (Pb), για τον ψευδάργυρο (Zn), χαλκό (Cu) και τον υδράργυρο (Hg), η προέλευση τους οφείλεται στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αλούπη Μ. (1999) Μελέτη της επίδρασης αστικών απορροών στη Γεωχημεία των βαρέων μετάλλων στην παράκτια περιοχή της Μυτιλήνης. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, σελ. 259
- Αρβανίτης Λ. (2006) Γεωχημική μελέτη σε επιφανειακά ιζήματα του επιβατικού τμήματος του Λιμένα Πειραιώς. Διατριβή Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πάτρας, σελ. 163
- Αργυράκη Α. (2007) Σημειώσεις του μαθήματος Αναλυτική Γεωχημεία, Αθήνα ΕΚΠΑ
- Ζωτιάδης Β. (2004) Ωκεανογραφία και Γεωχημεία των επιφανειακών θαλάσσιων ιζημάτων της Νοτιοανατολικής Αττικής, Ν. Μακρονήσου και Ν. Κέας. Κατανομή της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα ως αποτέλεσμα των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών δραστηριοτήτων της Λαυρεωτικής. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 216
- Θεοδώρου Α. (2004) Ωκεανογραφία Εισαγωγή στο Θαλάσσιο Περιβάλλον. Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης Αθήνα, σελ. 712
- Καλογερόπουλος Ν. (1994) Μελέτη ρύπανσης υδάτινων αποδεκτών από ιχνοστοιχεία με νετρονική ενεργοποίηση. Στατιστική ανάλυση. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, σελ. 2-4
- Κελεπερτζής Α.Ε. (2000) Εφαρμοσμένη Γεωχημεία. Μακεδονικές Εκδόσεις, Αθήνα, σελ. 304
- Κουϊμτζής Θ., Φυτιανός Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ. (1998) Χημεία περιβάλλοντος, Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη, σελ.182-188
- Κουϊμτζής Θ., Φυτιανός Κ., Σαμαράς Κωνσταντίνου Κ. (1998) Χημεία Περιβάλλοντος, σελ. 223-238, 245-252
- Λιοδάκης Σ.(2003) Αναλυτική Χημεία θέματα και προβλήματα Εκδόσεις Παπασωτηρίου. Αθήνα σελ. 416
- Μουντράκης Δ. (1985). Γεωλογία της Ελλάδας, University Studio Press Θεσσαλονίκη, σελ 98-108
- Μπόμπορη Δ. (1996). Βιοσυσώρευση βαρέων μετάλλων στο οικοσύστημα της λίμνης Κορώνειας, Διδακτορική Διατριβή, Α.Π.Θ, σελ 336
- Νταρακάς Ε. (2010) Σημειώσεις: Διεργασίες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Υδραυλικής και Τεχνικής Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη
- Νταρακάς Ε. (2010) Σημειώσεις: Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Διεργασίες Επεξεργασίας Νερού, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα

- Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Υδραυλικής και Τεχνικής Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη
- ΟΛΒ, Γενικό Προγραμματικό Σχέδιο (Master Plan) Λιμένα Βόλου/ Τεχνική Έκθεση, Μάιος, 2010.
- Σαμανίδου Β. (1990) Μελέτη κατανομής και επαναδιάλυσης βαρέων μετάλλων σε νερά και ιζήματα ποταμών της Βόρειας Ελλάδας. Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ., σελ 298
- Σκόρδας Κ. (2005) Περιβαλλοντική Γεωχημική Έρευνα Εδαφών της Ευρύτερης Περιοχής του Δώτιου Πεδίου Αγίας – Λάρισας και Επιπτώσεις στο Περιβάλλον. Διδακτορική Διατριβή. Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 244
- Σκόρδας Κ., Νεοφύτου Ν., Τζιάντζιου Λ., Βαφείδης Δ., Νεοφύτου Χ. (2009) Βαρέα μέταλλα στα επιφανειακά θαλάσσια ιζήματα του Παγασητικού κόλπου στο νομό Μαγνησίας, Θεσσαλία. Πρακτικά 9^{ου} Πανελληνίου Συμποσίου Ωκεανογραφίας & Αλιείας, Τόμος Ι, Πάτρα, σελ 284-289
- Φερεντίνος Γ., Θεοδώρου Α., Παπαθεοδώρου Γ. (2003) Πλανήτης Γη-Υδρόσφαιρα Τόμος Β' Πάτρα Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο. σελ 672
- Φυτιανός Κ. (1996) Η Ρύπανση των Θαλασσών, Β' έκδοση, University Studio Press, Θεσσαλονίκη, σελ. 337

Ξένη Βιβλιογραφία

- Agemian H., Chau Y.S.A. (1976) Evaluation of Extraction Techniques for the Determination of Metals in Aquatic Systems. *The Analyst*, 101:761-767
- Alonso Castillo M.L., Sanchez Trujillo I., Vereda Alonso E., Garcia de Torres A., Cano Pavon J.M. (2013) Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Malaga Bay, Region of Andalucía, Southern Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 76:427-34.
- Angelidis M., Grimanis A.P. (1987) Arsenic geochemistry in sediments near the Athens Sewage Outfall, *Marine Pollution Bulletin*, 18:297-298
- Batley E.G, Simpson L.S. (2016) Sediment sampling, sample preparation and general analysis. In: Simpson S., Batley G. (eds) *Sediment quality assessment A practical guide*. CSIRO, Australia, p 15-46
- Belmer N., Wright I.A., Tippler C. (2015) Urban Geochemical Contamination of High Conservation Value Upland Swamps, Blue Mountains Australia. *Water, Air and Soil Pollution*, 226:332.
- Bryan G.W. (1976) Heavy metal Contamination in the sea. In: Johnston R. (ed) *Marine Pollution*, Academic Press, London, p 185-302
- Caeiro S., Costa M.H., Ramos T.B. (2005) Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators* 5:151-169
- 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, NRCC 27694, Ottawa, p 305
- Casado-Martínez M.C., Forja J.M., DelValls T.A. (2009) A multivariate assessment of sediment contamination in dredged materials from Spanish ports, *Journal of Hazardous Materials* 163:1353-1359
- Chatzinikolaou E., Mandalakis M., Damianidis P., Dailianis T., Gambineri S., Rossano C., Scapini F., Carucci A., Arvanitidis C. (2018) Spatio-temporal benthic

- biodiversity patterns and pollution pressure in three Mediterranean touristic ports. *Science of the Total Environment* 624:648-660
- Chester R., Voutsinou G.F. (1981) The Initial Assessment of Trace Metal Pollution in Coastal Sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 12:84-91
- Cole R.G., Healy T. R., Wood M.L., Foster D.M. (2001) Statistical Analysis of Spatial Pattern: A Comparison of Grid and Hierarchical Sampling Approaches. *Environmental Monitoring and Assessment* 69:85-99
- Cotton F.A., Wilkinson G. (1983) *Advanced Inorganic Chemistry*, 4 ed. J Wiley & Sons, New York
- D'Amore J.J., Al-Abed R.S., Scheckel G.K., Ryan A.J. (2005) Methods for Speciation of Metals in Soils: A Review. *J. Environ. Qual.* 34:1707-1745
- Dar M.A., El-Metwally M.E.A, El-Moselhy K.M.I. (2016) Distribution patterns of mobile heavy metals in the inshore sediments of the Red Sea. *Arab J Geosci* 9:221.
- de Groot' A.J., Zschuppel K. H., Salomons W. (1982) Standardization of methods of analysis for heavy metals in sediments *Hydrobiologia* 92, 689-695
- Duce R.A., Hoffman J.L., Zoller W.H. (1975) Atmospheric Trace Metal at Remote Northern and Southern Hemisphere Sites: *Pollution or Natural Science*,187:59-61
- El-Metwally M.E.A., Darwish H.D., Dar A.M. (2021) Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of Lake Burullus, Egypt. *Arabian Journal of Geosciences* pp. 14:19.
- Esen C., Balci A. (2008) Application of Microwave–Assisted Digestion to Trace Heavy Metal Determination in Sea Sediment Sample. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 36:123-128
- Förstner U. (2002) Sediment sampling, sample preparation, grain size corrections, and chemical criteria. In: Burden R. F., McKelvie I., Förstner U., Guenther A. (eds) *Environmental Monitoring Handbook*. McGraw-Hill, New York, Chapter 4:1-21
- Förstner U., Wittmann G.T.W. (1983) *Metal pollution in the aquatic environment*, Springer-Verlag, Berlin, p 476
- Galanopoulou S., Vgenopoulos A., Conispoliatis N. (2009) Anthropogenic heavy metal pollution in the surficial sediments of the Keratsini harbor, Saronikos Gulf, Greece, *Water Air & Soil Pollution* 202:121-130
- Gong Q., Deng J., Xiang Y., Wang Q., Yang L. (2008) Calculating Pollution Indices by Heavy Metals in Ecological Geochemistry Assessment and a Case Study in Parks of Beijing. *Journal of China University of Geosciences*, 19:230-241
- Güven D., Akinci G. (2011) Comparison of Acid Digestion Techniques to Determine Heavy Metals in Sediment and Soil Samples. *Gazi University Journal of Science* 24:29-34
- Hurley L.S., Keen C.L. (1987) Manganese. In: W. Mertz (ed) *Trace elements in human and animal nutrition*. Academic Press Inc, New York, p 185-223
- Idera F., Omotola O., John Paul U., Adedayo A. (2014) Evaluation of the Effectiveness of Different Acid Digestion on Sediments. *Journal of Applied Chemistry*, 7:39-47
- Kabata–Pendias A. (2001) *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, p 413

- Kabata-Pendias A., Pendias H. (2001) Trace Elements in Soils and Plants, 3rd. CRC Press LLC, Poland, p 411
- Karageorgis A., Anagnostou CH., Sioulas A., Eleftheriadis G., Tsirambides A. (2000) Distribution of surficial sediments in the Southern Evoikos and Petalioi Gulfs, Greece. *Mediterranean Marine Science*, 1:111-121
- Kelepertzis E., Argyraki A., Chrastný V., Botsou F., Skordas K., Komárek M., Fouskas A. (2020) Metal(loid) and isotopic tracing of Pb in soils, road and house dusts from the industrial area of Volos (central Greece). *Science of the Total Environment*, 725:138300
- Kelepertzis E., Paraskevopoulou V., Argyraki A., Fligos G., Chalkiadaki O. (2015) Evaluation of single extraction procedures for the assessment of heavy metal extractability in citrus agricultural soil of a typical Mediterranean environment (Argolida, Greece). *Journal of Soils and Sediments* 15:2265-2275
- Levinson A.A. (1974) Introduction to exploration geochemistry. Applied Publishing, Co, Calgary, pp 612
- Long R. E., 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
- Loring D.H., Rantala R.T.T. (1992) Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, 32:235-283
- Lottermoser B.G., Ashley P.M., Lawie D.C. (1999) Environmental geochemistry of the Gulf Creek copper mine area, north-eastern New South Wales, Australia. *Environmental Geology*, 39:61-74
- Macdonald D.D, Scott-Carr R., Calder D. F., Long R. E., Ingersoll G. C. (1996) Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*, 5:253-278
- MacDonald D.D., Ingersoll C.G., Berger T.A. (2000) Development and Evaluation of Consensus Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Environmental Contamination and Toxicology*, 39:20-31
- Mason C. F. (1991) Biology of freshwater pollution. John Wiley and Sons, New York, p 351
- McGrath S.P. (1995) Chromium and nickel. In: Alloway B. J. (ed), *Heavy Metals in Soils*. Second edition. Blackie & Sons Ltd., London, p 152–178.
- Millero F.J., Sohn M.L. (1992) *Chemical Oceanography*, CRC Press, Boca Raton, pp 536
- Nieboer E., Richardson D.H.S. (1980) The replacement of the nondescript term “heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical* 1:3-10
- Pandey L.K., Park J., Son D.H., Kim W., Islam M.S., Choi S, Lee M.H., Han T. (2019) Assessment of metal contamination in water and sediments from major rivers in South Korea from 2008 to 2015. *Science of Total Environment*, 651:323-333
- Papaefthymiou H., Papatheodorou G., Christodoulou D., Geraga M., Moustakli A., Kapolos J. (2010) Elemental concentrations in sediments of the Patras Harbour, Greece, using INAA, ICP-MS and AAS. *Microchemical Journal* 96:269-276

- 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
- Petihakis G., Triantafyllou G., Koliou A., Theodorou A. (2002) Exploring the Dynamics of a Marine Ecosystem (Pagasitikos Gulf, Western Aegean, Greece) through the analysis of Temporal and Spatial Variability of Nutrients. 6th International Symposium Proceedings. Volume 2, Porto, pp. 513-522
- Reimann C., de Caritat P. (1998) Chemical elements in the environment – Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer–Verlag, Berlin–Heidelberg, pp 398
- Romano E., Ausili A., Zharova N., M. Celia Magno M., Pavoni B., Gabellini M. (2004) Marine sediment contamination of an industrial site at Port of Bagnoli, Gulf of Naples, Southern Italy, *Marine Pollution Bulletin* 49:487-495
- Salomons W., Förstner U. (1984) *Metals in the Hydrocycle*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, pp 349
- Sastre J., Sahuquillo, A., Vidal, M. & Rauret, G. (2002) Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*, 462:59-72
- Scancar J., Milacic R., Horvat M. (2000) Comparison of Various Digestion and Extraction Procedures in Analysis of Heavy Metals in Sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 118:87-99
- Siegel F.R. (2002) *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. Springer–Verlag, New York, pp 218
- Simpson S.L., Angel B.M., Jolley D.F. (2004) Metal equilibration in laboratory-contaminated (spiked) sediments used for the development of whole-sediment toxicity tests. *Chemosphere*, 54:597-609
- Skordas K., Kelepertzis A. (2005) Soil contamination by toxic metals in the cultivated region of Agia, Thessaly, Greece. Identification of sources or contamination. *Environmental Geology*, 48:615-624
- Smith B. J., Mcalister J. J., Roe H. M., Royle S. A. (2011) Metal and oxalate contamination in a suburban watershed in the greater Toronto area: The benefits of combining acid leach and selective extraction procedures. *Journal of Environmental Management*, 92:848-858
- Smith F. E., Arsenault E. A. (1996) Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry. *Talanta*, 43:1207-1268
- 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
- Stumm W., Brauner P.A. (1975) *Chemical speciation* (2nd ed.) In: Riley J.P., Skirrow G.S. (eds.) *Chemical Oceanography*, Vol. 1, Academic Press, London p 606
- Sutherland R.A. (2000) Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39:611-627
- Tessier A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51:844-851

- Tomlinson D.L., Wilson J.G., Harris R.C., Jeffrey D.W. (1980) Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgol. Meeresunters.*, 33:566-575
- U.S. EPA. (1996) Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils, Revision 2. Washington, DC.
- USEPA (2002) A guidance manual to support the assessment of contaminated sediments in freshwater ecosystems: volume II - design and implementation of sediment quality investigations. EPA905-B02-001-B, Great Lakes National Program Office, Chicago, pp. 136
- Wu L., Liu G., Zhou C., Liu R., Xi S., Da C., Liu F. (2018) Spatial distributions, fractionation characteristics, and ecological risk assessment of trace elements in sediments of Chaohu Lake, a large eutrophic freshwater lake in eastern China. *Environmental Science and Pollution Research*, 25:588-600
- Yang S., Sañudo-Wilhelmy S.A. (1998) Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary: interannual and seasonal variability. *Earth and Planetary Science Letters*, 160:403-418

6. ABSTRACT

This postgraduate thesis is a geochemical research of potentially toxic metals in surface sediments of Volos harbor. The purpose of this study is to determine the content and distribution of potential toxic metals in surface sediments, as well as the assessment of the existing sediment status and the potential effects on aquatic organisms. The aim is also to identify the potential source of the metals naturally-anthropogenic and bioavailability of metals. A total of 20 surface sediment samples were taken, in a grid of 18 stations within the harbor, as well as in 2 additional stations, as reference samples. The collected sediment samples were then analyzed to determine the content of As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn and Hg. The determination of the total content of metals occurred following the solubilization of the samples with the use of thick acids, HNO₃ and HCl and the determination of the content of metals from anthropogenic sources was obtained by the extraction method «0.5 N HCl». The analyses of metals were carried out in the Oceanography laboratory of the School of Agricultural Sciences at the Department of Ichthyology and Aquatic Environment, using the method of Atomic Absorption

Spectroscopy (AAS). The assessment and evaluation of the content of metals in the surface sediments of Volos harbor showed that: The decreasing order of the metal content on the surface sediments of Volos harbor after total solubilization of the samples is: Fe > Mn > Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > As > Co > Hg. The decreasing order of the metal content on the surface sediments of Volos harbor after the extraction with "0.5 N HCl" of the samples is: Fe > Mn > Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > As > Co > Hg. According to the analysis data with the total solubilization method, the sediments in the area are classified as: very polluted regarding nickel (Ni), and the occurrence of adverse effects on aquatic benthic organisms is expected, moderately polluted regarding arsenic (As), chromium (Cr), copper (Cu), lead (Pb), mercury (Hg) and the occurrence of adverse effects on organisms is rare or occasionally expected, no contamination regarding zinc (Zn) where no effects on organisms are expected. According to the analysis data using the extraction method "0.5 N HCl" the sediments in the area are classified as: no contamination regarding arsenic (As), chromium (Cr) and zinc (Zn) and the occurrence of effects on aquatic organisms is not expected, as moderately polluted to lead (Pb), moderately polluted regarding copper (Cu), nickel (Ni) and mercury (Hg) and the occurrence of adverse effects on benthic organisms is rare or occasionally expected. According to geochemical maps it is noted that the high metal content is located in the eastern part of the port and near the urban web, while the content is progressively reduced to the western part, indicating that the eastern part is the most polluted area of the harbor. The bioavailability rates of metals in surface sediments are for arsenic (As) of 15%, for chromium (Cr) 14%, for copper (Cu) 22%, for manganese (Mn) 51%, for zinc (Pb) 63%, for zinc (Zn) 63% and for mercury (Hg) 63%.

Key words: Potentially toxic metals, Volos harbor