

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

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Περιεχόμενο χαλκού και ψευδαργύρου στη *Cymodocea Nodosa* (Ueria)
(Ascherson, 1870) και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα, σε θαλάσσια λιβάδια
του Πτελεού Μαγνησίας και Γλύφας Φθιώτιδας»**

Χρυσούλα Σπανού

ΒΟΛΟΣ 2022

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

POSTGRADUATE MASTER'S THESIS

**«Copper and zinc content in *Cymodocea nodosa* (UCRIA) (ASCHERSON, 1870)
and in adjacent surface sediments in seagrass of Pteleos Magnesia and Glyfa
Phthiotis»**

Chrisoula Spanou

VOLOS 2022

**«Περιεχόμενο χαλκού και ψευδαργύρου στη *Cymodocea Nodosa* (Ucria)
(Ascherson, 1870) και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα, σε θαλάσσια λιβάδια
του Πτελεού Μαγνησίας και Γλύφας Φθιώτιδας»**

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

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

2) Αθανάσιος Εξαδάκτυλος, Καθηγητής, Γενετική Υδρόβιων Ζωικών Οργανισμών, 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. Αθανάσιο Εξαδάκτυλο 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 μια γεωχημική έρευνα στα επιφανειακά ιζήματα και σε θαλάσσια λιβάδια της *Cymodocea nodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870) στις περιοχές του Πτελεού Μαγνησίας και της Γλύφας Φθιώτιδας. Αντικείμενο της εργασίας ήταν ο προσδιορισμός και η αξιολόγηση του περιεχόμενου των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα και στη *Cymodocea nodosa* αυτών των περιοχών προκειμένου να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα για την πιθανή ρύπανση της περιοχής καθώς και την πιθανή προέλευση των χημικών στοιχείων.

Οι αναλύσεις έγιναν με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) στο εργαστήριο Θαλάσσιας Βιολογίας του τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Η έρευνα επικεντρώθηκε σε δύο στοιχεία, στον χαλκό (Cu) και στον ψευδάργυρο (Zn) που μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα τοξικότητας σε θαλάσσιους οργανισμούς. Η συλλογή των δειγμάτων έγινε από εννέα διάφορα σημεία τόσο για τα επιφανειακά ιζήματα όσο και για την *Cymodocea nodosa*.

Επίσης εφαρμόστηκαν τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines –SQGs) ERL - ERM (Long & Morgan 1991), TEL-PEL (Smith et al. 1996 στα ιζήματα των περιοχών έρευνας για τον Cu και τον Zn για την αξιολόγηση της ποιότητάς τους. Επιπρόσθετα έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων στα ιζήματα με άλλες περιοχές τόσο της Ελλάδας όσο και της Ευρώπης. Βάσει των κριτηρίων ποιότητας τα ιζήματα κρίνονται μετρίως ρυπασμένα ως προς τον χαλκό στην περιοχή της Γλύφας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Γενικά	1
1.2 Πηγές βαρέων μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον	2
1.3 Βαρέα μέταλλα στα υδάτινα οικοσυστήματα	3
1.3.1 Χαλκός (Cu)	5
1.3.2 Ψευδάργυρος (Zn)	5
1.4 Ρύπανση ιζημάτων από βαρέα μέταλλα	6
1.5 Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων	7
1.6 Θαλάσσια φανερόγραμμα	8
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	10
2.1 Περιοχή μελέτης	10
2.2 Δειγματοληψία	11
2.3 Προετοιμασία δειγμάτων	11
2.3.1 Τζημα	11
2.3.2 <i>Cymodocea nodosa</i>	12
2.4 Μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων	12
2.4.1 Ατομική απορρόφηση	12
2.4.4.1 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με χρήση φλόγας (FAAS)	14
2.4.4.2 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με χρήση φούρνου γραφίτη (GFAAS)	16

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	17
3.1 Αποτελέσματα αναλύσεων ιζήματος	17
3.2 Αποτελέσματα αναλύσεων <i>C. Nodosa</i>	19
3.3 Σχολιασμός περιβαλλοντικής επιβάρυνσης ιζημάτων	23
3.4 Σύγκριση περιεχομένου ιζημάτων με άλλες περιοχές	26
3.5 Σύγκριση περιεχομένου <i>C. nodosa</i> με άλλες περιοχές	28
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	30
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	31
6. ABSTRACT	36

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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 βαρέα μέταλλα, αν και συνιστούν μαζί με τα ραδιενεργά και τα συνθετικά οργανικά τις τρεις κύριες ομάδες ρύπων στο περιβάλλον, είναι φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της Γης. Λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας, υψηλά επίπεδα μετάλλων έχουν εισέλθει στο περιβάλλον με αποτέλεσμα να διαταράσσονται οι ισορροπίες του. Επίσης η ρύπανση του περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα αποτελεί ένα από τα σύγχρονα προβλήματα της ανθρωπότητας, καθώς διαταράσσει τις φυσικές ισορροπίες και δημιουργεί αρκετά προβλήματα και μπορούν 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

Ο σκοπός της μεταπτυχιακής διατριβής είναι η ανίχνευση, ο προσδιορισμός, η εκτίμηση και η πιθανή επιβάρυνση των χημικών στοιχείων χαλκού (Cu) και ψευδαργύρου (Zn) στη *Cymodocea Nodosa* και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα στα θαλάσσια λιβάδια του Πτελεού Μαγνησίας και Γλύφας Φθιώτιδας. Τα αποτελέσματα δε θα συγκριθούν με αποτελέσματα άλλων σχετικών ερευνών.

1.2 Πηγές βαρέων μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον

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). 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). 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. 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.

1.3 Βαρέα μέταλλα στα υδάτινα οικοσυστήματα

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 (μg/ml) στο θαλασσίνο νερό ([Millero and Sohn 1992](#)).

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 οξείδια 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 προσρόφηση 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](#)).

1.3.1 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.

1.3.2 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).

1.4 Ρύπανση ιζημάτων από βαρέα μέταλλα

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 ίζημα. 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 οξειδία 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 ιλύς 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.

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.

1.5 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](#), [Κουϊτζής και συν. 1998](#)).

1.6 Βαρέα μέταλλα στα θαλάσσια φανερόγαμα

Τα θαλάσσια φανερόγαμα είναι ανώτερα φυτά και διαθέτουν ριζικό σύστημα, παράγουν άνθη με στήμονες, ύπερο και σπέρματα. Υπάρχουν περίπου 65 είδη θαλάσσιων φανερόγαμων που ανήκουν σε 12 γένη και με τη σειρά τους κατατάσσονται σε 5 οικογένειες, τις Potamogetonaceae, Posidoniaceae, Zosteraceae, Cymodoceaceae και την Hydrocharitaceae. Η οικογένεια Hydrocharitaceae περιλαμβάνει 3 γένη (Enhalus, Halophila, Thalassia), ενώ τα υπόλοιπα 9 γένη (Amphibolis, Zostera, Lepilaena, Halodule, Thalassodendron, Phyllospadix, Posidonia, Cymodocea, Syringodium) ανήκουν στις τέσσερις προαναφερθείσες οικογένειες της τάξης Potamogetonales ([Hemminga & Duarte 2000](#)).

Τα φανερόγαμα αναπτύσσονται κυρίως στην παράκτια ζώνη, συσσωρεύοντας υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων και παίζουν σπουδαίο ρόλο στην ανακύκλωσή τους. Τα θαλάσσια φανερόγαμα, που αποτελούνται από βλαστό, ρίζα, φύλλα, και ριζίδια, προσλαμβάνουν μέταλλα κυρίως με τα φύλλα από το περιβάλλον και από το νερό και

με τις ρίζες και το ρίζωμα από το ιζήμα ή το νερό του ιζήματος. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι συμβαίνει μεταφορά μετάλλων από τα πάνω τμήματα (φύλλα) προς τα κάτω (ρίζωμα, ρίζα), αλλά και αντίστροφα, ανάλογα με το μέταλλο και το φυτικό είδος (Hartog 1970).

Τα θαλάσσια φανερόγαμα βρίσκονται στα περισσότερα ρηχά παράκτια ύδατα με αμμώδες και λασπώδες υπόβαθρο, σε ολόκληρο τον κόσμο και έχουν ουσιαστικό ρόλο στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Είναι σημαντικοί πρωτογενείς παραγωγοί, λειτουργούν σαν ενδιαίτημα για μια ποικιλία οργανισμών, σταθεροποιούν τα ιζήματα και επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη ροή των θρεπτικών συστατικών στα ύδατα (Malea & Kevrekidis 2013). Ωστόσο, η υποβάθμιση των θαλάσσιων λιβαδιών φανερόγαμων είναι πλέον, συχνό φαινόμενο (Malea & Kevrekidis 2014), με τη βασικότερη αιτία την επιβάρυνση από βαρέα μέταλλα (Hemminga & Duarte 2000).

Στα θαλάσσια οικοσυστήματα ο ρόλος των θαλάσσιων βενθικών κοινωνιών των φανερόγαμων είναι πολύ σημαντικός επειδή αποτελούν τη βάση για τα σημαντικότερα τροφικά πλέγματα της παράκτιας ζώνης. Οι κοινωνίες των θαλάσσιων φανερόγαμων χαρακτηρίζονται από δομική σταθερότητα, υψηλή παραγωγικότητα και δυνατότητα ανακύκλωσης των ανόργανων θρεπτικών αλάτων. Με αυτό τον τρόπο προσφέρουν τροφή και καταφύγιο σε πολλούς θαλάσσιους οργανισμούς και είναι παράγοντας σταθερότητας των ακτογραμμών. Επιπλέον, προσφέρουν κατάλληλο περιβάλλον για τα πρώτα στάδια της ανάπτυξης πολλών εμπορεύσιμων ψαριών. Στον Πίνακα 1. φαίνεται η συστηματική κατάταξη της *C. nodosa*.

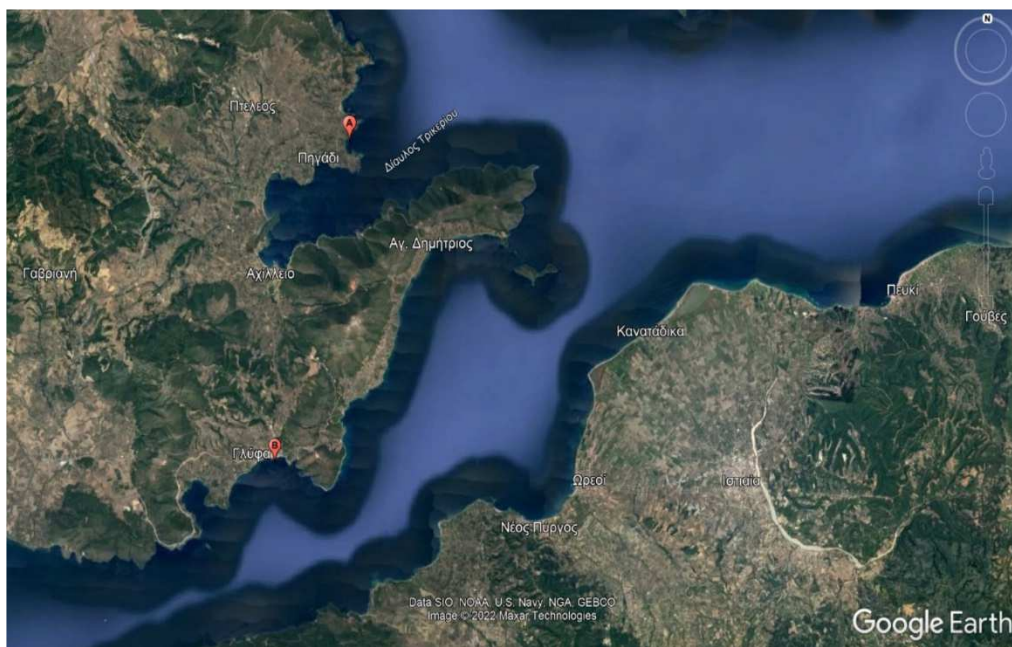
Πίνακας 1.3: Συστηματική κατάταξη *C. Nodosa*

Βασίλειο	Plantae
Διαίρεση	Anthophyta
Κλάση	Monocotyledonae
Υποκλάση	Alismatidae
Τάξη	Potamogetonales
Οικογένεια	Cymodoceacea
Γένος	<i>Cymodocea</i>
Είδος	<i>nodosa</i>

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Περιοχή μελέτης

Έπειτα από προκαταρκτική επισκόπηση πυκνού δικτύου παράκτιων σταθμών στην ηπειρωτική ακτογραμμή, επιλέχθηκαν 2 τοποθεσίες, στο Πτελεό Μαγνησίας (Α) και στη Γλύφα Φθιώτιδας (Β) (Εικ. 2.1).



Εικόνα 2.1: Χάρτης της ευρύτερης περιοχής μελέτης και των επιμέρους τοποθεσιών δειγματοληψίας.

2.2 Δειγματοληψία

Από τις δύο περιοχές συλλέχθηκαν με αυτόνομη κατάδυση σε βάθος 3-10 m, 9 δείγματα από στελέχη του φανερόγαμου *Cymodocea nodosa* (Ucria, Ascherson 1870) καθώς επίσης και 9 δείγματα ιζήματος. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε αντίστοιχες αριθμημένες πλαστικές σακούλες και μεταφέρθηκαν με την βοήθεια φορητού ψυγείου στο εργαστήριο Θαλάσσιας Βιολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, όπου και τοποθετήθηκαν στον καταψύκτη, με σκοπό την αποφυγή ανεπιθύμητων αλλοιώσεων.

2.3 Προετοιμασία δειγμάτων

2.3.1 Ίζημα

Η προετοιμασία των δειγμάτων είναι ένα απαραίτητο στάδιο, καθώς τα δείγματα του χρειάζονται κάποιου είδους προκατεργασίας πριν να είναι έτοιμα για την χημική ανάλυση. Συνήθως περιλαμβάνει τα στάδια α) της ξήρανσης, β) της κονιορτοποίησης, γ) του κοσκίνισματος και 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 Θαλάσσιας Βιολογίας 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 °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. Η διαλυτοποίηση των δειγμάτων για τον προσδιορισμό περιεχομένου των μετάλλων στο ίζημα έγινε με τη χρήση πυκνών οξέων $\text{HClO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{HCl} - \text{HF}$.

2.3.2 *Cymodocea nodosa*

Για την προετοιμασία των δειγμάτων του φανερόγαμου *C. nodosa*, απομακρύνθηκαν τα επίφυτα και υπολείμματα σκελετικών δομών, πλύθηκαν με απεσταγμένο νερό τρεις φορές, στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ταψάκια αλουμινίου και ξηράθηκαν σε φούρνο σε θερμοκρασία (40-50 °C), κονιορτοποιήθηκαν σε πορσελάνινο γουδί και ακολούθησε η κοσκίνιση τους σε κόσκινο των 63μm, ομογενοποιήθηκαν και φυλάχθηκαν σε αεροστεγή βάζα μέχρι την διαλυτοποίησή τους (Issac & Kerber, 1971). Η διαλυτοποίηση των δειγμάτων για τον προσδιορισμό περιεχομένου των μετάλλων στο ίζημα έγινε με τη χρήση πυκνών οξέων $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$.

2.4 Μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων

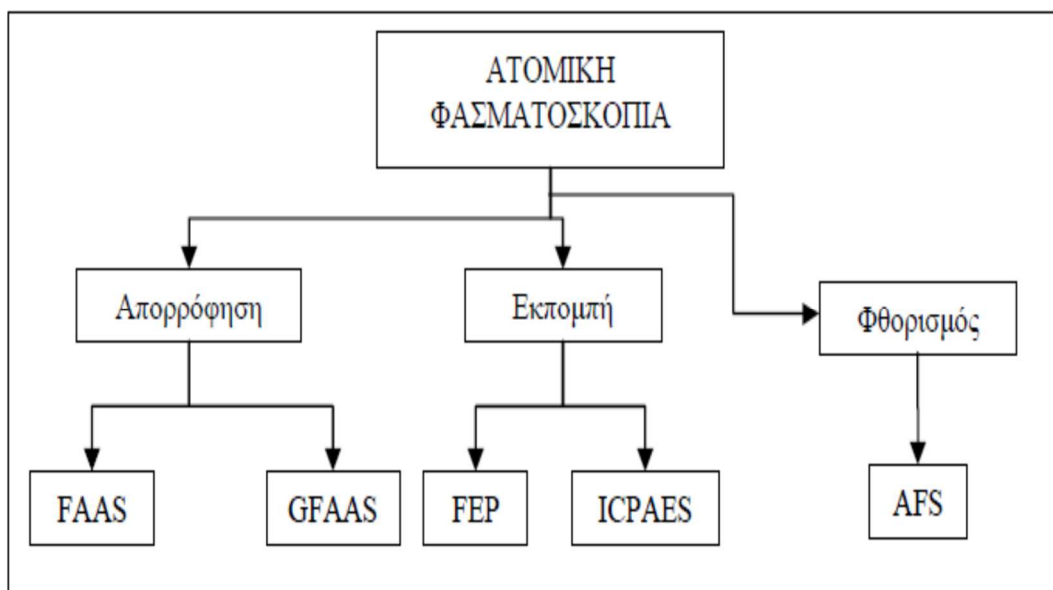
2.4.1 Ατομική απορρόφηση

Η ατομική απορρόφηση 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 $>1 \text{ mg/l}$.



Εικόνα 2.2: Τεχνικές ατομικής φασματοσκοπίας

2.4.4.1 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με χρήση φλόγας (FAAS)

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα αναπτύχθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1950. Συγκεκριμένα, τα περισσότερα φασματόμετρα φλόγας χρησιμοποιούν έναν καυστήρα προανάμειξης, μέσα στον οποίο το καύσιμο, το δείγμα και το οξειδωτικό αναμιγνύονται πριν την εισαγωγή τους στη φλόγα. Το διάλυμα του δείγματος εισέρχεται στον πνευματικό εκνεφωτή μέσω της γρήγορης ροής οξειδωτικού (συνήθως αέρα) από το ένα άκρο του τριχοειδούς δείγματος. Στη συνέχεια το υγρό διασπάται σε πολύ λεπτά σταγονίδια καθώς εξέρχεται από τον τριχοειδή. Τα σταγονίδια κατευθύνονται σε ένα γυάλινο σφαιρίδιο, πάνω στο οποίο διασπώνται σε ακόμη μικρότερα σωματίδια. Ο σχηματισμός μικρών σταγόνων ονομάζεται εκνέφωση. Το λεπτόκοκκο αιώρημα υγρού (ή στερεού) σε ένα αέριο ονομάζεται αερόλυμα. Ο εκνεφωτής δημιουργεί ένα αερόλυμα από το υγρό δείγμα. Οι σταγόνες, το καύσιμο και

το οξειδωτικό ρέουν μέσω διαφραγμάτων που επιταχύνουν τη μείξη και εμποδίζουν τη διέλευση στις μεγάλες σταγόνες υγρού. Η περίσσεια του υγρού συλλέγεται στο κάτω μέρος του θαλάμου εκνέφωσης και ρέει εκτός του οργάνου. Τελικά το αερόλυμα που φτάνει στη φλόγα περιέχει μόνο το 5% περίπου του αρχικού δείγματος. Συνηθέστερος συνδυασμός καυσίμου-οξειδωτικού είναι το ακετυλένιο με αέρα, συνδυασμός που παράγει φλόγα με θερμοκρασία 2400-2700 K. Το πόσο θερμή φλόγα χρειάζεται εξαρτάται από το σημείο ζέσης του στοιχείου έτσι ώστε να επιτευχθεί η ατμοποίηση. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται ο συνδυασμός ακετυλίου-υπεροξειδίου του αζώτου. Τα σταγονίδια εξατμίζονται καθώς εισέρχονται στη φλόγα και στη συνέχεια εξατμίζεται και το στερεό υπόλειμμα, και διασπάται σε άτομα (Harris, 2011). Με αυτή την τεχνική αναλύονται περιεχόμενα της τάξεως (>1ppm).



Εικόνα 2.3: Φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης (Τεχνική φλόγας FAAS).

2.4.4.2 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με χρήση φούρνου γραφίτη (GFAAS)

Η τεχνική ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη άρχισε να εφαρμόζεται στις αρχές της δεκαετίας 1970, αποτελεί δηλαδή εξέλιξη της FAAS αυξάνοντας την ευαισθησία της χημικής ανάλυσης. Η ανάγκη όμως για ανάλυση ιχνοστοιχείων σε περιεχόμενα της τάξης των $\mu\text{g/l}$, απαιτεί μια τεχνική πιο ευαίσθητη από αυτή της φλόγας, όπως είναι η παραλλαγή της τεχνικής με φούρνο γραφίτη (Εικ. 2.5). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε και η συγκεκριμένη τεχνική για την ανάλυση των βαρέων μετάλλων στα φυτά και συγκεκριμένα στη *Cymodocea nodosa*. Το δείγμα τοποθετείται στο χώρο του φούρνου με τη βοήθεια ενός αυτόματου δειγματολήπτη. Η θέρμανση του φούρνου ξεχωρίζει το προς ανάλυση στοιχείο από τα υπόλοιπα και η δέσμη της ακτινοβολίας που διαπερνά μέσα από τον φούρνο εξασφαλίζει τον προσδιορισμό του περιεχομένου του (Van Loon, 1985).

Η χρήση του φούρνου γραφίτη γίνεται ως εξής:

1. Στάδιο ξήρανσης: Το δείγμα τοποθετείται στο φούρνο του γραφίτη ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Η ξήρανση είναι μια διαδικασία αργή και ομοιόμορφη ώστε να μην εκτιναχθεί το δείγμα εκτός του χώρου του φούρνου. Οι θερμοκρασίες μέσα στο φούρνο κυμαίνονται από 100 – 120 °C.
2. Στάδιο πυρόλυσης: Σε αυτό το στάδιο εξαερώνονται ανόργανα και οργανικά συστατικά και γίνεται ο διαχωρισμός του προσδιοριζόμενου στοιχείου από τα υπόλοιπα συστατικά του διαλύματος. Η θερμοκρασία που εφαρμόζεται εξαρτάται από την πτητικότητα του στοιχείου που μελετάται. Η πυρόλυση δεν γίνεται σε μεγάλες θερμοκρασίες και εκτεταμένο χρόνο για να μην απομακρυνθούν τα προσδιοριζόμενα στοιχεία.

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

4. Στάδιο καθαρισμού: Στο τελευταίο αυτό στάδιο η θερμοκρασία στον φούρνο αυξάνει μέχρι το μέγιστο και ταυτόχρονα υπάρχει ροή του προστατευτικού αερίου ώστε να απομακρυνθούν όσα σωματίδια έχουν απομείνει. Συνήθως ακολουθείται ένα στάδιο ψύξης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την εισαγωγή νέου δείγματος.



Εικόνα 2.3: Ατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace AAS, GFAAS)

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Αποτελέσματα αναλύσεων ιζήματος

Στους Πίνακες 3.1 και 3.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τον προσδιορισμό του Cu και Zn στα επιφανειακά ιζήματα του Πτελεού και Γλύφας αντίστοιχα.

Πίνακας 3.1: Περιεχόμενο Cu και Zn (mg/kg) στα επιφανειακά ιζήματα του Πτελεού.

Σταθμοί δειγματοληψίας	Cu	Zn
CS1	8,3	22
CS2	6,6	22
CS3	7,2	21
CS4	7,5	21
CS5	8,1	23
CS6	6,8	21
CS7	7,4	23
CS8	7,8	23
CS9	7,3	22
Μέσος όρος	7,4	22

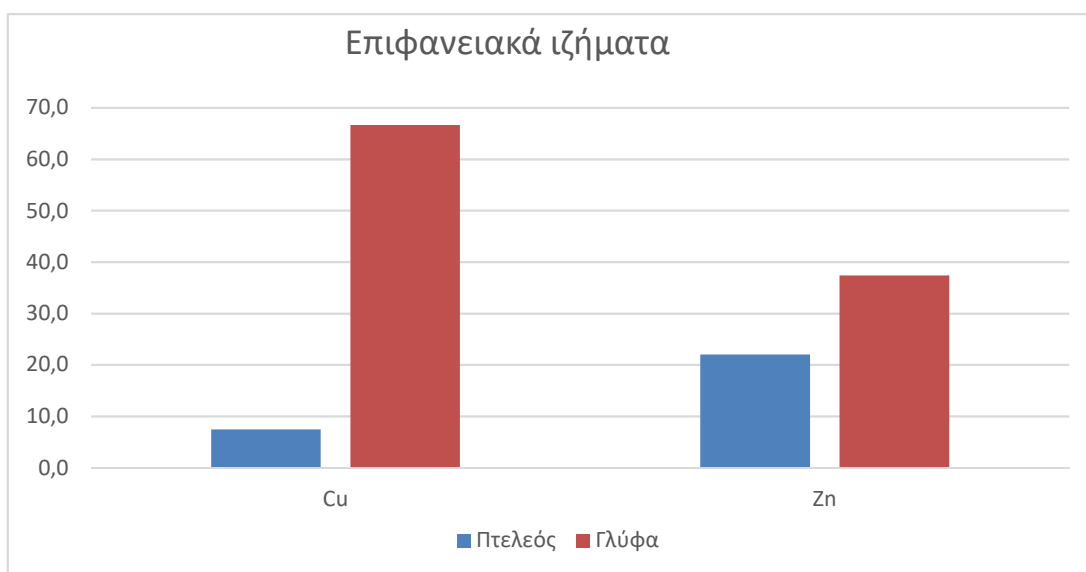
Από τον Πίνακα 3.1, για την περιοχή του Πτελεού φαίνεται ότι ο χαλκός κυμαίνεται από 6.6 έως 8.3 mg/kg με μέσο όρο τα 7.4 mg/kg, ενώ ο ψευδάργυρος κυμαίνεται από 21 έως 23 mg/kg με μέσο όρο τα 22 mg/kg.

Πίνακας 3.2: Περιεχόμενο Cu και Zn (mg/kg) στα επιφανειακά ιζήματα της Γλύφας.

Σταθμοί δειγματοληψίας	Cu	Zn
DS1	92.6	35
DS2	40.7	40
DS3	62.8	36
DS4	58.3	38.5
DS5	72.1	37
DS6	67.4	38
DS7	51.3	39

DS8	86.8	36
DS9	67.8	38
Μέσος όρος	66.7	37.4

Από τον Πίνακα 3.2, για την περιοχή της Γλύφας φαίνεται ότι ο χαλκός κυμαίνεται από 40.7 έως 92.6 mg/kg με μέσο όρο τα 66.7 mg/kg, ενώ ο ψευδάργυρος κυμαίνεται από 35 έως 40 mg/kg με μέσο όρο τα 37.4 mg/kg. Στο Σχήμα 3.1 φαίνονται οι μέσοι όροι των μετάλλων στις δύο περιοχές μελέτης.



Σχήμα 3.1: Μέσοι όροι περιεχομένου μετάλλων (Cu, Zn) στα επιφανειακά ιζήματα του Πτελεού και της Γλύφας.

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.1 παρατηρούμε ότι το περιεχόμενο του Cu είναι κατά πολύ υψηλότερο στα ιζήματα της Γλύφας σε σύγκριση με τα ιζήματα του Πτελεού. Ομοίως το περιεχόμενο του Zn στα ιζήματα ακολουθεί το ίδιο μοτίβο. Πιθανώς το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε Cu και Zn να οφείλεται στην έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα. Η σχετική αφθονία σε φθίνουσα σειρά για τα επιφανειακά ιζήματα και στην περιοχή του Πτελεού είναι $Zn > Cu$ ενώ αντίθετα στην περιοχή της Γλύφας είναι $Cu > Zn$.

3.2 Αποτελέσματα αναλύσεων *C. nodosa*

Στους Πίνακες 3.3 και 3.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τον προσδιορισμό του Cu και Zn στη *C. nodosa* του Πτελεού και Γλύφας αντίστοιχα.

Πίνακας 3.3:

Cu και Zn
C. nodosa του

Σταθμοί δειγματοληψίας	Cu	Zn
C1	7.58	18.1
C2	10.2	25.9
C3	7.5	37.4
C4	8.29	18.7
C5	9.82	263
C6	7.78	37.8
C7	9.18	19.7
C8	8.52	23.4
C9	7.48	36.8
Μέσος όρος	8.48	27.1

Περιεχόμενο

(mg/kg) στη

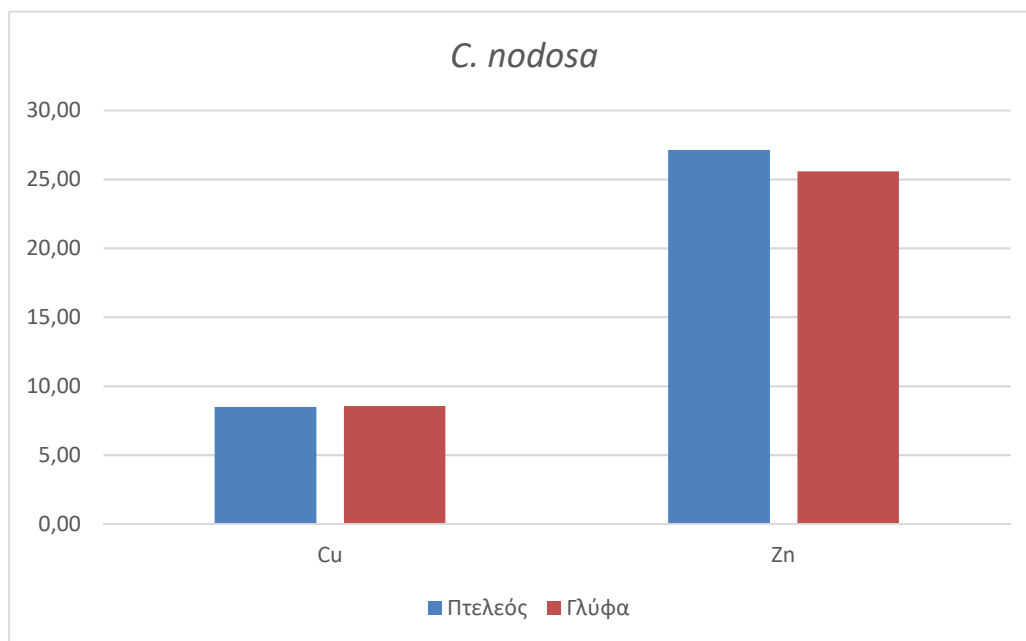
Πτελεού.

Από τον Πίνακα 3.3, για την περιοχή του Πτελεού φαίνεται ότι ο χαλκός κυμαίνεται από 7.48 έως 10.2 mg/kg με μέσο όρο τα 8.48 mg/kg, ενώ ο ψευδάργυρος κυμαίνεται από 18.1 έως 37.8 mg/kg με μέσο όρο τα 24.1 mg/kg.

Πίνακας 3.4: Περιεχόμενο Cu και Zn (mg/kg) στη *C. nodosa* της Γλύφας.

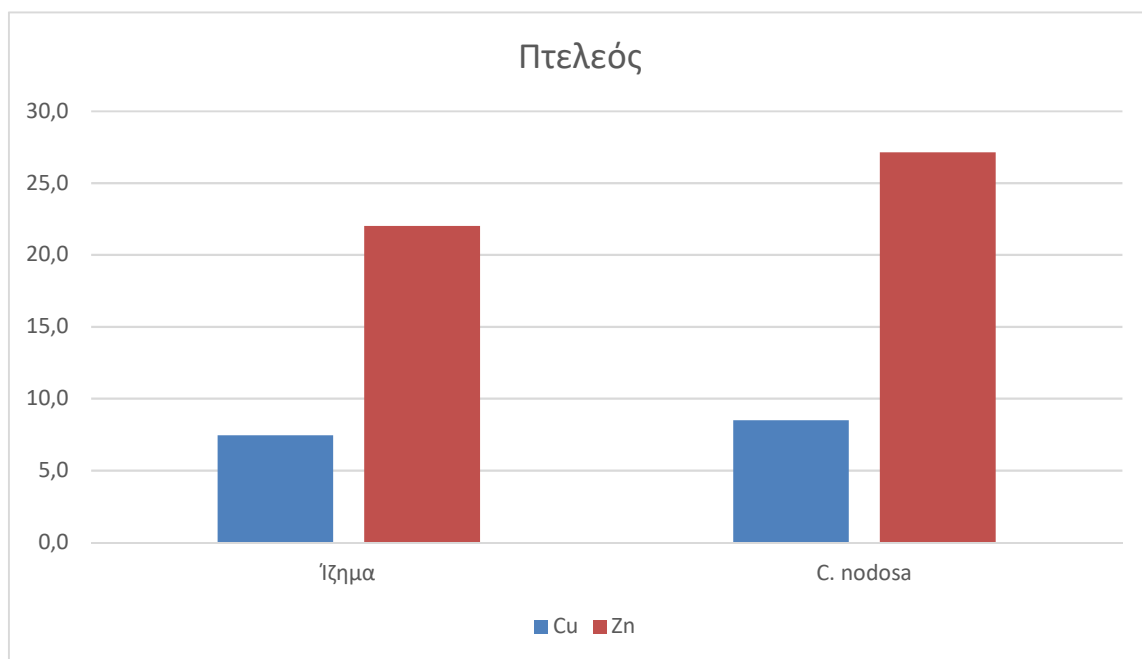
Σταθμοί δειγματοληψίας	Cu	Zn
D1	8.81	35.3
D2	8.14	22.9
D3	8.81	18.5
D4	8.12	36.4
D5	7.96	22.1
D6	9.45	17.9
D7	8.57	34.7
D8	8.94	23.4
D9	8.25	18.9
Μέσος όρος	8.56	25.6

Από τον Πίνακα 3.4, για την περιοχή της Γλύφας φαίνεται ότι το περιεχόμενο του χαλκού κυμαίνεται από 7.96 έως 9.45 mg/kg με μέσο όρο τα 8.56 mg/kg, ενώ ο ψευδάργυρος κυμαίνεται από 17.9 έως 36.4 mg/kg με μέσο όρο τα 25.6 mg/kg. Στο Σχήμα 3.2 φαίνονται οι μέσοι όροι των μετάλλων στις δύο περιοχές μελέτης.

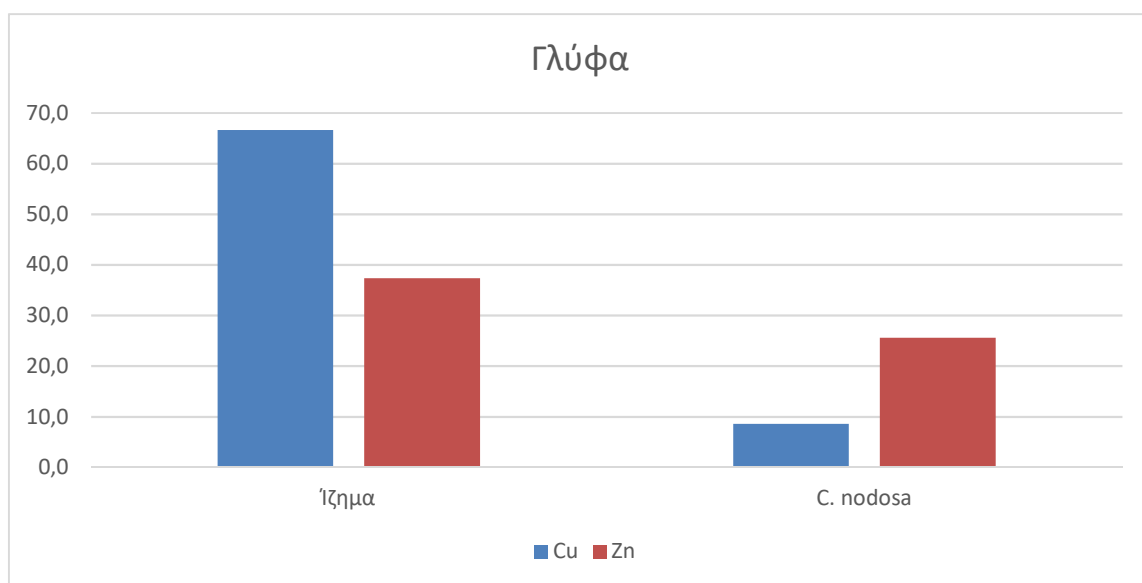


Σχήμα 3.2: Μέσοι όροι περιεχομένου μετάλλων (Cu, Zn) στη *C. nodosa* του Πτελεού και της Γλύφας.

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.1 παρατηρούμε ότι τόσο το περιεχόμενο του Cu όσο και του Zn κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και στις δύο περιοχές μελέτης. Όμως, παρατηρούμε ότι στις δύο περιοχές το περιεχόμενο του Zn είναι κατά πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με τον Cu και αυτό ίσως να οφείλεται στην συσσώρευση του Zn από την *C. nodosa* τόσο στις ρίζες όσο και στα φύλλα (Malea et al. 2013). Η σχετική αφθονία των μετάλλων στα δείγματα της *C. nodosa* είναι και για τις δύο περιοχές μελέτης είναι $Zn > Cu$. Στα σχήματα 3.3 και 3.4 φαίνεται το περιεχόμενο του Cu και Zn στις δύο περιοχές μελέτης.



Σχήμα 3.3: Περιεχόμενο Cu και Zn στα ιζήματα και στη *C. nodosa* του Πτελεού.



Σχήμα 3.4: Περιεχόμενο Cu και Zn στα ιζήματα και στη *C. nodosa* της Γλύφας.

Από τα σχήματα παρατηρούμε ότι στην περιοχή του Πτελεού τόσο το περιεχόμενο του Cu όσο και του Zn είναι υψηλότερο στη *C. nodosa* συγκριτικά με το ίζημα. Το ίδιο ισχύει και για τον Zn στην περιοχή της Γλύφας. Αντίθετα το περιεχόμενο του Cu είναι πολύ χαμηλότερο στη *C. nodosa* σε σχέση με το ίζημα.

3.3 Σχολιασμός περιβαλλοντικής επιβάρυνσης ιζημάτων

Στον Πίνακα 3.5 και 3.6 δίνονται οι τιμές των κριτηρίων ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM (Long and Morgan 1991) και TEL-PEL (MacDonald *et al.* 1996) για τα στοιχεία χαλκό (Cu) και ψευδάργυρο (Zn) για τις δύο περιοχές μελέτης, καθώς και ο αριθμός και τα ποσοστά των δειγμάτων του που υπερβαίνουν τις αντίστοιχες τιμές. Ο Πίνακας 3.7 παρουσιάζει διαθέσιμες πληροφορίες από τη βιβλιογραφία αναφορικά με το περιεχόμενο των βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα του χαλκού (Cu) και του ψευδάργυρου (Zn) στα ιζήματα διαφόρων περιοχών της Ελλάδος αλλά και της Μεσογείου.

Πίνακας 3.5: Σύγκριση αποτελεσμάτων αναλύσεων ιζημάτων, με τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM, TEL-PEL για την περιοχή του Πτελεού.

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
Cu	7.4 (6.6 - 8.3)	34	270	18.7	108	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	22 (21 - 23)	150	410	124	271	0	0	0	0	0	0	0	0

Πίνακας 3.6: Σύγκριση αποτελεσμάτων αναλύσεων ιζημάτων, με τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM, TEL-PEL για την περιοχή

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
Cu	66.7 (40.7-92.6)	34	270	18.7	108	9	100	0	0	9	100	0	0
Zn	37.4 (35 - 40)	150	410	124	271	0	0	0	0	0	0	0	0

της Γλύφας.

- 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)

Πτελεός

Χαλκός (Cu)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines –SQGs) ERL - ERM (Long & Morgan 1991) και TEL - PEL (MacDonald *et al.* 1996) (Πίνακας 3.5) στα ιζήματα της περιοχής του Πτελεού για το χαλκό (Cu), διαπιστώνουμε ότι κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει τις αντίστοιχες τιμές των κριτηρίων οπότε τα ιζήματα δεν θεωρούνται ρυπασμένα ως προς τον χαλκό.

Ψευδάργυρος (Zn)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines –SQGs) ERL - ERM (Long & Morgan 1991) και TEL - PEL (MacDonald *et al.* 1996) (Πίνακας 3.5) στα ιζήματα της περιοχής του Πτελεού για τον ψευδάργυρο (Zn), διαπιστώνουμε ότι επίσης κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει τις αντίστοιχες τιμές των κριτηρίων οπότε τα ιζήματα δεν θεωρούνται ρυπασμένα ως προς τον ψευδάργυρο.

Γλύφα

Χαλκός (Cu)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines –SQGs) ERL - ERM (Long & Morgan 1991) και TEL - PEL (MacDonald *et al.* 1996) (Πίνακας 3.6) στα ιζήματα της περιοχής της Γλύφας για το χαλκό (Cu), διαπιστώνουμε ότι και τα 9 δείγματα (ποσοστό 100%) βρίσκονται ανάμεσα στις τιμές των κριτηρίων ERL – ERM και TEL – PEL αντίστοιχα και τα ιζήματα θεωρούνται μέτρια ρυπασμένα και αναμένονται περιστασιακά δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

Ψευδάργυρος (Zn)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines –SQGs) ERL - ERM (Long & Morgan 1991) και TEL - PEL (MacDonald *et al.* 1996) (Πίνακας 3.6) στα ιζήματα της περιοχής της Γλύφας για τον ψευδάργυρο (Zn), διαπιστώνουμε ότι επίσης κανένα δείγμα δεν υπερβαίνει τις αντίστοιχες τιμές των κριτηρίων οπότε τα ιζήματα δεν θεωρούνται ρυπασμένα ως προς τον ψευδάργυρο.

3.4 Σύγκριση περιεχομένου ιζημάτων με άλλες περιοχές

Στον Πίνακα 3.7 παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων του περιεχομένου Cu και Zn στα ιζήματα των περιοχών μελέτης της παρούσας έρευνας καθώς επίσης και αποτελέσματα άλλων ερευνών.

Πίνακας 3.7: Περιεχόμενο βαρέων μετάλλων (Cu, Zn mg/kg) στα επιφανειακά ιζήματα της περιοχής έρευνας και διάφορων ελληνικών θαλάσσιων περιοχών και της Μεσογείου.

Μελέτη	Cu	Zn
Πτελεός	7.4 (6.6 - 8.3)	22 (21 - 23)
Γλύφα	66.7 (40.7 – 92.6)	37.4 (35 - 40)
Παγασητικός Κόλπος ¹	28 (10-49)	74.5 (38-132)
Aegean Sea ²	32 (15-47)	95 (69-140)
North Adriatic Sea ³	23 (9-48)	88 (42-171)
Gulf Vervice ⁴	2-44	2-450
Adriatic Sea ⁵	20-57	31-130
Cisillia bacin ⁶	56	117
Aegean sea ⁷	37	93
Κόλπος Ιθάκης ⁸	41 (11-55)	328 (184-359)
Κόλπος Αργοστολίου ⁹	18 (4-46)	45 (5-132)
Αμβρακικός κόλπος ¹⁰	87 (74-105)	141 (120-169)
Βόρεια Λέσβος ¹¹	44	71

(1) Skordas et al. 2009, (2) Friligos et al. 1998, (3) Guerzoni et al. 1984, (4) Donazollo et al. 1981, (5) Paul & Meischner 1979, (6) Shaw & Bush 1978, (7) Smith & Cronan 1975, (8) Αλεξανδροπούλου 1991, (9) Αλεξανδροπούλου 1991, (10) Φιλιππάκη 2002, (11) Keleperstsis et al. 1995.

Πτελεός Μαγνησίας

Χαλκός (Cu)

Συγκρίνοντας το περιεχόμενο του χαλκού στα επιφανειακά ιζήματα από την περιοχή του Πτελεού με το αντίστοιχο περιεχόμενο από άλλες μελέτες διαπιστώνουμε ότι ο μέσος όρος του περιεχομένου είναι κατά πολύ μικρότερος με όλες τις άλλες περιοχές.

Ψευδάργυρος (Zn)

Ομοίως για τον ψευδάργυρο παρατηρούμαι το ακριβώς το ίδιο που ισχύει για τον χαλκό, υποδηλώνοντας την καλή κατάσταση των επιφανειακών ιζημάτων στην περιοχή του Πτελεού.

Γλύφα Φθιώτιδας

Χαλκός (Cu)

Συγκρίνοντας το περιεχόμενο του χαλκού στα επιφανειακά ιζήματα από την περιοχή της Γλύφας με το αντίστοιχο περιεχόμενο από άλλες μελέτες του ελλαδικού χώρου όσο και περιοχών της Μεσογείου διαπιστώνουμε ότι το περιεχόμενο σε χαλκό είναι μεγαλύτερο από τις περιοχές Παγασητικός Κόλπος ([Skordas et al. 2009](#)), Aegean Sea ([Friligos et al. 1998](#); [Smith & Cronan, 1975](#)), North Adriatic Sea ([Guerzoni et al. 1984](#)), Gulf Vervice ([Donazollo et al. 1981](#)), Adriatic Sea ([Paul & Meischner, 1979](#)), Cisillia bacin ([Shaw & Bush, 1978](#)), Κόλπος Ιθάκης ([Αλεξανδροπούλου, 1991](#)), Κόλπος Αργοστολίου ([Αλεξανδροπούλου, 1991](#)), Βόρεια Λέσβος ([Kelepertsis et al. 1995](#)). Αντίθετα το περιεχόμενο του χαλκού ήταν μικρότερο από εκείνο της περιοχής του Αμβρακικού κόλπου ([Φιλιππάκη 2002](#)).

Ψευδάργυρος (Zn)

Συγκρίνοντας το περιεχόμενο του χαλκού στα επιφανειακά ιζήματα από την περιοχή του Πτελεού με το αντίστοιχο περιεχόμενο από άλλες μελέτες διαπιστώνουμε ότι ο μέσος όρος του περιεχομένου είναι κατά πολύ μικρότερος με όλες τις άλλες περιοχές.

3.5 Σύγκριση περιεχομένου *C. nodosa* με άλλες περιοχές

Στον Πίνακα 3.8 παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων του περιεχομένου Cu και Zn στη *C. nodosa* των περιοχών μελέτης της παρούσας έρευνας καθώς επίσης και αποτελέσματα άλλων ερευνών.

Πίνακας 3.8: Περιεχόμενο βαρέων μετάλλων (Cu, Zn mg/kg) στη *C. nodosa* της περιοχής έρευνας και διάφορων ελληνικών θαλάσσιων περιοχών και της Μεσογείου.

Μελέτη	Cu	Zn
Πτελεός	8.48 (7.48 – 10.18)	27.1 (18.1 – 37.4)
Γλύφα	8.56 (7.96 – 9.45)	25.6 (18.5 – 36.4)
Ευβοϊκός κόλπος ¹	9.6	57.5
Αιγαίο πέλαγος ²	6.6 – 20.9	29.3 - 627
Catalan Coast, Spain ³	3 – 7	10 - 50
Sicily, Italy ⁴	3.61–28.8	42.6 – 65.8
Marina Cap Monastir ⁵	2.37	15.93
Ghar El Melh lagoon ⁵	3.55	39.22

(1) Nicolaidou and Nott 1998, (2) Malea and Haritonidis 1999, (3) Llagostera et al. 2011, (4) Bonanno and Di Martino 2016, (5) Zakhama-Sraieb et al. 2019

Πτελέος Μαγνησίας

Χαλκός (Cu)

Συγκρίνοντας το περιεχόμενο του χαλκού στο φανερόγαμο *C. nodosa* από την περιοχή του Πτελεού με το αντίστοιχο περιεχόμενο από άλλες μελέτες του ελλαδικού χώρου όσο και περιοχών της Μεσογείου διαπιστώνουμε ότι το περιεχόμενο σε χαλκό είναι μεγαλύτερο από τις περιοχές Catalan Coast ([Llagostera et al. 2011](#)), Sicily ([Bonanno and Di Martino 2016](#)), Marina Cap Monastir και Ghar El Melh lagoon ([Zakhama-Sraieb et al. 2019](#)). Αντίθετα το περιεχόμενο του χαλκού ήταν μικρότερο από εκείνο της περιοχής του Ευβοϊκού κόλπου ([Nicolaidou and Nott 1998](#)) και του Αιγαίου ([Malea and Haritonidis 1999](#)).

Ψευδάργυρος (Zn)

Το περιεχόμενο του ψευδαργύρου στη *C. nodosa* από την περιοχή του Πτελεού είναι μεγαλύτερο από την περιοχή Marina Cap Monastir ([Zakhama-Sraieb et al. 2019](#)), ενώ σε σύγκριση με όλες τις υπόλοιπες περιοχές το περιεχόμενο είναι σημαντικά χαμηλότερο.

Γλύφα Φθιώτιδας

Χαλκός (Cu)

Το περιεχόμενο σε χαλκό στη *C. nodosa* στην περιοχή της Γλύφας είναι μεγαλύτερο από τις περιοχές Catalan Coast ([Llagostera et al. 2011](#)), Sicily ([Bonanno and Di Martino 2016](#)), Marina Cap Monastir και Ghar El Melh lagoon ([Zakhama-Sraieb et al. 2019](#)). Αντίθετα το περιεχόμενο του χαλκού ήταν μικρότερο από εκείνο της περιοχής του Ευβοϊκού κόλπου ([Nicolaidou and Nott 1998](#)) και του Αιγαίου ([Malea and Haritonidis 1999](#)).

Ψευδάργυρος (Zn)

Το περιεχόμενο του ψευδαργύρου στη *C. nodosa* είναι μεγαλύτερο από την περιοχή Marina Cap Monastir (Zakhama-Sraieb et al. 2019), ενώ σε σύγκριση με όλες τις υπόλοιπες περιοχές το περιεχόμενο είναι σημαντικά χαμηλότερο.

Το περιεχόμενο και των δύο μετάλλων στη *C. nodosa* και στις δύο περιοχές είναι στο ίδιο επίπεδο και αυτό υποδηλώνει την ελεγχόμενη απορρόφηση των στοιχείων αυτών από το ιζήμα.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

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

- Το περιεχόμενο χαλκού και ψευδαργύρου στα επιφανειακά ιζήματα στην περιοχή του Πτελεού είναι αισθητά χαμηλότερο από το αντίστοιχο περιεχόμενο στη *C. nodosa*.
- Το περιεχόμενο χαλκού και ψευδαργύρου στα επιφανειακά ιζήματα στην περιοχή της Γλύφας είναι υψηλότερο από το αντίστοιχο περιεχόμενο στη *C. nodosa*.
- Το περιεχόμενο των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα της Γλύφας είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το περιεχόμενο στον Πτελεό και αυτό πιθανώς να οφείλεται στην έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα.
- Οι μέσοι όροι του περιεχομένου στο φανερόγαμο *C. nodosa* για τις δύο περιοχές δεν έχει σημαντικές διαφορές και αυτό υποδηλώνει την ελεγχόμενη απορρόφηση των στοιχείων αυτών από το ιζήμα.

- Το περιεχόμενο χαλκού και ψευδαργύρου στα επιφανειακά ιζήματα σε φθίνουσα σειρά για την περιοχή του Πτελεού είναι $Zn > Cu$.
- Το περιεχόμενο χαλκού και ψευδαργύρου στα επιφανειακά ιζήματα σε φθίνουσα σειρά για την περιοχή της Γλύφας είναι $Cu > Zn$.
- Το περιεχόμενο χαλκού και ψευδαργύρου στο φανερόγαμο *C. nodosa* σε φθίνουσα σειρά για την περιοχή του Πτελεού είναι $Zn > Cu$.
- Το περιεχόμενο χαλκού και ψευδαργύρου στο φανερόγαμο *C. nodosa* σε φθίνουσα σειρά για την περιοχή της Γλύφας είναι $Zn > Cu$.
- Βάσει των κριτηρίων ποιότητας ιζημάτων (SQG's) η περιοχή του Πτελεού δεν θεωρείται ρυπασμένη ως προς τον χαλκό και τον ψευδάργυρο.
- Βάσει των κριτηρίων ποιότητας ιζημάτων (SQG's) η περιοχή της Γλύφας θεωρείται μερικώς ρυπασμένη ως προς τον χαλκό και αναμένονται επιπτώσεις στην υγεία των υδρόβιων βενθικών οργανισμών ενώ αντίθετα δεν θεωρείται ρυπασμένη ως προς τον ψευδάργυρο.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- Αλεξανδροπούλου Σ. (1991). Γεωχημεία παράκτιων ιζημάτων Ιθάκης-Κεφαλληνίας-Αστακού. Διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, σελ. 283
- 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
- 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
- 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., 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} Πανελλήνιου Συμποσίου Ωκεανογραφίας & Αλιείας. Τόμος Ι, Πάτρα, σελ 284-289
- Φιλιππάκη Ε.Δ. (2002). Ιζηματολογική και γεωχημική μελέτη των επιφανειακών ιζημάτων του Αμβρακικού κόλπου. Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών. Αθήνα, σελ. 201.
- Φυτιανός Κ. (1996) Η Ρύπανση των Θαλασσών, Β' έκδοση, University Studio Press, Θεσσαλονίκη, σελ. 337

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

- 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.
- 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.
- Bonanno G, Di Martino V (2016) Seagrass *Cymodocea nodosa* as a trace element biomonitor: bioaccumulation patterns and biomonitoring uses. *Journal of Geochemical Exploration* 169:43–49.
- Bryan G.W. (1976) Heavy metal Contamination in the sea. In: Johnston R. (ed) *Marine Pollution*, Academic Press, London, p 185-302
- 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
- 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
- Donazzolo, R., Merlin, H., Vitturi, M., Orio, A., Pavoni, B., Perin, G. & Rabitti, S. (1981). Heavy metals contamination in surface sediments from the Gulf of Venice. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 12, pp. 417-425.
- Förstner U., Wittmann G.T.W. (1983) *Metal pollution in the aquatic environment*, Springer-Verlag, Berlin, p 476
- Friligos, N., Moriki, A., Sklivagou, E., Krasakopoulou, E., Hatzianestis, I. (1998). Geochemical characteristics of the surficial sediments of the Aegean Sea. 35th CIESM Congress Proceedings, Dubrovnik (Croatie), vol. 35(1), pp 260-261.
- Guerzoni, S., Frigani, M., Giordani, P. & Frascani, F. (1984). Heavy metals in sediments from different environments of a Northern Adriatic Sea Area, Italy. *Environ. Geol. Water Sci.*, vol. 6, no 2, pp. 111-119
- Hartog C.D (1970) *The sea-grasses of the World* VerL· K Ned Akad.
- Hemminga, M.A. and Duarte, C.M. (2000). *Seagrass Ecology*. Cambridge University Press, pp 298
- Issac R.A., Kerber J.D. (1971). In: *Instrumental methods for analysis of soil and plant tissue*. Walsh, L.M. (ed). Soil Society of America, Madison, Wisconsin, USA, pp 27
- 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
- Kelepertsis, A.E., Andrinopoulos, A.D. (1995). Sediment provenance from geochemistry-recent sediments of Lesvos Island. *Annal. Geol. Des pays Hell.*, 1e serie, T. XXXVI, pp 117-135
- Llagostera I, Pérez M, Romero J (2011) Trace metal content in the seagrass *Cymodocea nodosa*: differential accumulation in plant organs. *Aquatic Botánica* 95:124–128
- 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

- 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., 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
- Malea P., & Kevrekidis T. (2014). Trace element patterns in marine macroalgae. *Science of the Total Environment*, 494-495: 149-157.
- Malea P., Kevrekidis T., Potouroglou M. (2013). Seasonal variation of trace metal (Mn, Zn, Cu, Pb, Co, Cd) concentrations in compartments of the seagrass *Cymodocea nodosa*. *Botanica Marina*, 56(2): 169-184.
- Malea P. & Haritonidis S. (1999). *Cymodocea nodosa* (Ucria) Aschers as a bioindicator of metals in Thermaikos Gulf, Greece, during monthly samplings. *Botanica Marina* 42:419–430.
- Mason C. F. (1991) Biology of freshwater pollution. John Wiley and Sons, New York, p 351
- 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
- Nicolaidou A, Nott JA (1998) Metals in sediment, seagrass and gastropods near a nickel smelter in Greece: possible interactions. *Marine Pollution Bulletin* 36(5):360–365.
- Paul, J. & Meischner, D. (1979). Heavy metal analysis of sediments from the Adriatic Sea. *Senkemb. Marit.*, 8: 91-102
- Salomons W., Förstner U. (1984) Metals in the Hydrocycle, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, pp 349
- Shaw, H.F., Bush, P.R. (1978). The mineralogy and geochemistry of the recent surface sediments of the Cilicia Basin, Northeast Mediterranean. *Marine Geology*, 25: 768-784.
- Smith, P.A., & Cronan, D.S. (1975). Chemical composition of Aegean sea sediments. *Marine Geology*, 18, 7-11.
- 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
- Tessier A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51:844-851
- Van Loon L. C. (1985). Pathogenesis-related proteins. *Plant molecular biology*, 4(2-3), 111–116.
- Welz B., Melcher A. (1985). Decomposition of Marine Biological Tissues for determination of Arsenic, Selenium, and Mercury Using Hydride-Generation and Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometries *Anal. Chem.* 57:427-431
- 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
- Zakhama-Sraieb R., Zribi I., Mnasri I., Charfi-Cheikhrouha F. (2019). A comparative study of trace elements in *Cymodocea nodosa* from three semi-enclosed coastal areas in Tunisia. *Environmental Science and Pollution Research*, 26:10000–10012

6. ABSTRACT

This master's thesis is a geochemical investigation of the surface sediments and marine meadows of *Cymodocea nodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870) in the areas of Pteleos Magnesia and Glyfa Fthiotida. The object of the study was the determination and evaluation of the content of heavy metals in the surface sediments and *Cymodocea nodosa* of these areas in order to draw valuable conclusions about the possible pollution of the area as well as the possible origin of the chemical elements.

The analyses were carried out by the method of Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) in the laboratory of Marine Biology in the Department of Agriculture, Ichthyology and Aquatic Environment of the School of Agricultural Sciences in the University of Thessaly. The research focused on two elements, copper (Cu) and zinc (Zn) that can cause toxicity problems in marine organisms. Samples were collected from nine different sites for both surface sediments and *Cymodocea nodosa*.

The Sediment Quality Guidelines (SQGs) ERL - ERM (Long & Morgan 1991), TEL-PEL (Smith et al. 1996) were also applied to the sediments of the research areas for Cu and Zn in order to evaluate their status. In addition, the results were compared with other regions of both Greece and Europe. Based on the quality criteria, the sediments are judged to be moderately contaminated with respect to copper in the Glyfa area.

